Temperaturabhängige elektrooptische und elektrostriktive Untersuchungen an Kristallen mit ferroischen Phasenumwandlungen

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

vorgelegt von
Volker Wirth
aus Hermülheim jetzt Hürth

Köln 1999

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

Tag der mündlichen Prüfung: 5. November 1999

Inhaltsverzeichnis

Einleitung **5**

1 Phänomenologische Beschreibung **9**

1.1 Licht in homogenen anisotropen Medien 9

1.2 Piezoelektrischer Effekt 11

1.3 Elektrooptischer Effekt 11

1.4 Ableitung der Meßgleichungen 12

1.4.1 Meßgleichung der Relativmeßmethode 13

1.4.2 Meßgleichung der Absolutmeßmethode 14

1.5 Temperaturabhängigkeiten 15

1.5.1 Thermische Ausdehnung 15

1.5.2 Temperaturabhängigkeit der Brechwerte 17

2 Experimentelles Vorgehen **19**

2.1 Relativmeßmethode 19

2.2 Absolutmeßmethode 21

2.2.1 Michelson-Interferometer 21

2.2.2 Jamin-Interferometer 23

2.2.3 Meßsignal 25

3 Mikroskopische Theorie **27**

3.1 Anharmonischer Oszillator 30

3.2 Hyperpolarisierbarkeit 31

3.3 Lokalisierte Ladung der Bindungen 33

4 Phasenumwandlungen **37**

4.1 Phänomenologische LANDAU-Theorie 37

4.1.1 Kritische Exponenten 40

4.2 Kristallographische Klassifizierung 42

4.2.1 Symmetriebetrachtungen 43

4.3 Moden-Konzept 44

4.4 Relaxor-Phasenübergang 45

5 Experimentelle Ergebnisse **47**

5.1 Auswertung 47

5.1.1 SÉNARMONT-Kompensator 47

5.1.2 Interferometer 49

5.2 Thermische Brechwertänderung 50

5.3 Temperaturzellen 52

5.3.1 Kryostat 52

5.3.2 Ofen 53

5.4 Dihydrogen Phosphate: KDP, ADP 55

5.4.1 KH_2PO_4 (KDP) 55

5.4.2 $NH_4H_2PO_4$ (ADP) 62

5.4.3 Bemerkungen 66

5.5 α-Quarz 68

5.5.1 {100}-Präparat, d_{111}, r_{111} 69

5.5.2 {101}-Präparat, d_{123}, r_{231} 72

5.5.3 Bemerkungen 73

5.6 Komplexes Thiosulfat 75

5.6.1 {110}-Präparat, dn_1/dT, dn_3/dT 76

5.6.2 {110}-Präparat, d_{312}, r_{123} 79

5.6.3 {011}-Präparat, d_{123}, r_{231} 81

5.6.4 Bemerkungen 82

5.7 Strontiumbariumniobat (SBN) 84

5.7.1 Bestimmung der piezoelektrischen und linearen elektrooptischen Tensorkomponenten d_{311}, r_{113}, r_{333} 86
5.7.2 Bestimmung der quadratischen elektrostriktiven und elektrooptischen Tensorkomponenten N_{3311}, R_{1133}, R_{3333} 87
5.7.3 Vergleich von r_{113}, r_{333} mit R_{1133}, R_{3333} 90

Zusammenfassung **93**

A Schnittellipse **97**

B Meßgleichungen **101**
B.1 Transversale Meßanordnung 103
B.2 Longitudinale Meßanordnung 109

C Bezugssysteme und verwendete Symbole **113**
C.1 Bezugssysteme 113
C.2 Verwendete Symbole und Abkürzungen 114

Literaturverzeichnis **116**

Danksagung **125**

Lebenslauf **128**

Einleitung

Der Einfluß starker elektrischer Gleichspannungsfelder auf das optische Verhalten von Materie wurde schon im vorigen Jahrhundert intensiv untersucht. So entdeckte KERR 1875, daß *Flüssigkeiten* im elektrischen Feld doppelbrechend werden, was auf den nach KERR benannten *quadratischen* elektrooptischen Effekt zurückzuführen ist. Die Erklärung der 1883 gefundenen Änderung der Doppelbrechung von Quarz-*Kristallen* im elektrischen Feld bildete zunächst der bereits 1880 von den Brüdern CURIE entdeckte piezoelektrische Effekt bzw. dessen Umkehrung (1881), dem Deformieren eines Kristalls durch Anlegen einer elektrischen Spannung (lineare Elektrostriktion). Erst 1890 wies POCKELS durch exakte Messungen nach, daß die Hauptursache ein anderer neuer Effekt ist. Dieser *lineare* elektrooptische Effekt wird als POCKELS Effekt bezeichnet. Die historische Entwicklung zeigt die enge Verknüpfung zwischen Elektrooptik und linearer Elektrostriktion.

Die Erfindung des Lasers Anfang der 60er Jahre hat die gesamte Optik revolutioniert. Unter anderem ermöglicht die hohe Brillanz des Lasers weitere fundamentale Experimente in dem mit der Elektrooptik eng verwandten Gebiet der *nichtlinearen* Optik. (z.B. Frequenzverdoppelung einer in einen Kristall eingestrahlten Lichtwelle). In der heutigen Zeit fordert das permanent wachsende Anwendungsfeld des Lasers in den unterschiedlichsten Bereichen wie Telekommunikation, Medizin, Meß- und Fertigungstechnik, um nur einige wichtige Gebiete zu nennen, effektive Steuermöglichkeiten des Lichtes. Dazu bietet sich die Nutzung des elektrooptischen Effektes an. Kommerziell erhältliche *Pockelszellen* werden zur Modulation der Intensität, Phase oder des Polarisationszustandes des Lichtes eingesetzt. Durch ihre kurzen Ansprechzeiten eignen sie sich hervorragend zum Einsatz in gepulsten Lasersystemen. Zur präzisen elektrisch gesteuerten Ablenkung von Licht innerhalb kleiner Winkelbereiche $(0,1°)$ können *Deflektoren* auf Basis des elektrooptischen Effektes verwendet werden.

In neueren Entwicklungen gelingt neben der fortschreitenden Miniaturisierung auch die Integration von verschiedenen Funktionen in ein optisches Bau-

element aus einem einzigen Kristall (Frequenzverdoppeler mit anschließendem Deflektor aus $LiTaO_3$-Einkristall [1]). Ein Nachteil für die Anwendungen sind die oft hohen elektrischen Steuerspannungen von einigen Kilovolt. Um für die Anwendungen geeignetes Kristallmaterial entwickeln zu können, ist neben den hohen Qualitätsanforderungen, die vollständige Kenntnis der optischen Eigenschaften notwendig. Insbesondere ist aber die Temperaturabhängigkeit der Brechwerte, der elektrooptischen und der piezoelektrischen Konstanten bei vielen Substanzen nicht bekannt.

Alle Kristalle unterliegen bei bestimmten Temperaturen strukturellen Änderungen, die sich oft stark auf verschiedene physikalische Eigenschaften auswirken. Besonders empfindlich reagieren auf diese *Phasenumwandlungen* Eigenschaften, die sich durch Tensoren höherer Stufe beschreiben lassen. Die genaue Verfolgung des Temperaturverlaufs spezieller Tensorkomponenten bis zur Phasenumwandlung und darüber hinaus liefert wichtige Informationen über den Mechanismus der Phasenumwandlung und die Symmetrieänderungen des Kristalls. Zwei herausragende physikalische Eigenschaften sind der piezoelektrische und der lineare elektrooptische Effekt, die ausschließlich in azentrischen Kristallen auftreten und durch Tensoren 3. Stufe beschrieben werden. Speziell die linearen elektrooptischen Tensorkomponenten können als Meßgröße der Azentrizität in bestimmten Orientierungen des Kristalls herangezogen und zur Charakterisierung von Phasenumwandlungen eingesetzt werden [70], [73].

Um so erstaunlicher ist es, daß temperaturabhängige elektrooptische Messungen noch nicht zu den routinemäßigen Untersuchungen beim Studium von Phasenübergängen zählen. Dies kann zum einen an den relativ großen Präparaten von optischer Qualität liegen, die für die Messungen benötigt werden, und zum anderen an den verwendeten Meßmethoden, die meistens ein manuelles Abgleichen zur Meßwertbestimmung erfordern oder mit großen Meßfehlern behaftet sind. Diese Arbeit geht ausführlich auf die Einsatzmöglichkeiten der unterschiedlichen Meßmethoden ein und zeigt deren Leistungsfähigkeit zunächst am Beispiel von KH_2PO_4 (KDP), das zu den elektrooptisch am besten untersuchten Substanzen zählt. Desweiteren werden neue temperaturabhängige Messungen an $NH_4H_2PO_4$, $(NH_4)_9[Cu(S_2O_3)_4]Br_2$ und Quarz, die unterschiedliche Arten von Phasenübergängen zeigen, in dieser Arbeit vorgestellt. Zusätzlich gelingt es bei Raumtemperatur an undotiertem und dotiertem Strontiumbariumniobat (SBN) neben den linearen erstmals auch die quadratischen elektrooptischen und elektrostriktiven Effekte zu messen.

Kapitel 1

Phänomenologische Beschreibung

In diesem Kapitel werden die grundlegenden physikalischen Zusammenhänge, die für diese Arbeit wichtig sind, kurz erläutert. Detaillierte Beschreibungen zur Kristallphysik finden sich zum Beispiel bei NYE [9] oder HAUSSÜHL [10]. POCKELS [2], SZIVESSY [4], RAMACHANDRAN und RAMASESHAN [5] gehen ausführlich auf die Kristalloptik ein.

1.1 Licht in homogenen anisotropen Medien

Die in dieser Arbeit untersuchten homogenen anisotropen Medien sind isolierende transparente Kristalle. So kann eine Magnetisierung der Kristalle durch das elektromagnetische Wechselfeld der Lichtwelle vernachlässigt werden[1] und es genügt im weiteren den elektrischen Anteil der Lichtwelle zu betrachten.

Die Wechselwirkung zwischen elektrischem Feld E_j und dielektrischer Verschiebung D_i (elektrische Flußdichte) im Medium wird mit dem Tensor der *relativen Dielektrizitätskonstanten* $[\in_{ij}]$ (Permittivitätstensor) bzw. dem *Polarisationstensor* $[a_{ij}]$ (dielektrischer Impermeabilitätstensor) beschrieben und ergibt die folgenden Materialgleichungen :

$$D_i = \in_0 \in_{ij} E_j \,, \qquad E_i = \frac{1}{\in_0} a_{ij} D_j$$

[1] Permeabilitätszahl μ=1

Das Einsetzen dieser Beziehungen in die Gleichung der konstanten elektrischen Energiedichte ($W_{el} = D_i E_i/2$), führt zu zwei in der Kristalloptik wichtigen Ellipsoidgleichungen. Im Hauptachsensystem des Tensors der relativen Dielektrizitätskonstanten bzw. des Polarisationstensors und nach einer Normierung ergeben sich:

$$\in^0_{ii} y^0_i y^0_i = 1\,, \qquad a^0_{ii} x^0_i x^0_i = 1$$

Hierbei beschreibt die erste Gleichung das sogenannte FRESNELSCHE Ellipsoid (Strahlenellipsoid), dessen Halbachsen die Länge $\sqrt{1/\in^0_{ii}}$ haben und den Strahlgeschwindigkeiten bezogen auf die Lichtgeschwindigkeit im Vakuum der Lichtwelle in diesen Schwingungsrichtungen entsprechen. Die zweite Gleichung beschreibt die *Indikatrix* (Indexellipsoid, Normalenellipsoid), deren Halbachsen die Länge $\sqrt{\in^0_{ii}}$ haben und den Hauptbrechwerten n^0_i entsprechen.

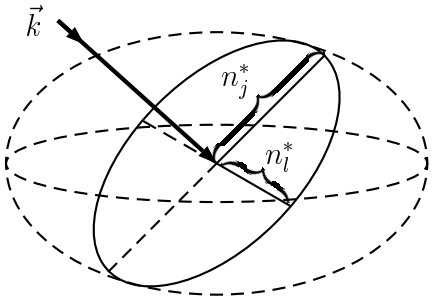


Abbildung 1.1: Schnittellipse der Indikatrix mit Halbachsen n^*_j, n^*_l und Wellennormalenvektor $\vec{k}$ der eingestrahlten Lichtwelle

Die Abbildung 1.1 zeigt, wie die Ebene, die senkrecht zur Wellennormalenrichtung $\vec{k}$ der in den Kristall einstrahlenden Lichtwelle steht, die *Schnittellipse* aus der Indikatrix herausschneidet. Die Halbachsen dieser Schnittellipse n^*_j und n^*_l bestimmen die Lichtausbreitung im Kristall und bilden das für die Ableitung der folgenden Meßgleichungen wichtige Bezugssystem $\{\vec{e}^*_i\}$ der Schnittellipse (siehe Anhang C.1).

Die Brechwerte n^*_j und n^*_l genügen nicht den Transformationseigenschaften von Tensoren, weshalb bei der Ableitung ihrer Beziehung mit den Hauptbrechwerten auf den Polarisationstensor $[a_{ij}]$ über folgende Gleichung zurückgegriffen werden muß:

$$a^*_{ii} = \frac{1}{n^{*2}_i} \tag{1.1}$$

1.2 Piezoelektrischer Effekt

Eine wichtige Eigenschaft von *azentrischen* Kristallen ist der piezoelektrische Effekt:

$$\Delta P_k = d_{kij}\sigma_{ij} + \cdots$$

Hierbei kann eine mechanische Spannung σ_{ij} eine Änderung der elektrischen Polarisation ΔP_k hervorrufen. Dieses Verhalten wird in linearer Näherung durch den piezoelektrischen Tensor $[d_{kij}]$ beschrieben.

Umgekehrt kann aber auch ein elektrisches Feld E_k zu einer mechanischen Deformation ε_{ij} des Kristalls führen. Dies ist der *reziproke* piezoelektrische Effekt, der oft auch als *Elektrostriktion* bezeichnet wird. In quadratischer Näherung beschreiben der piezoelektrische Tensor $[d_{kij}]$ und der (quadratische) elektrostriktive Tensor $[N_{klij}]$ dieses Verhalten:

$$\boxed{\varepsilon_{ij} = d_{kij}E_k + N_{klij}E_kE_l + \cdots} \tag{1.2}$$

Im Gegensatz zu piezoelektrischen Tensorkomponenten, die nur in azentrischen Kristallen von Null verschieden sind[2], existiert der $[N_{klij}]$-Tensor in allen Kristallklassen und isotropen Medien. Die Größenordnung des piezoelektrischen Tensors erstreckt sich von wenigen 0,01 bis zu über $1000 \cdot 10^{-12}$m/V.

1.3 Elektrooptischer Effekt

Ein äußeres elektrisches Feld $\vec{E}$, angelegt an einen Kristall, ändert dessen Polarisationstensor $[a_{ij}]$ wie folgt:

$$\boxed{\Delta a_{ij} = r_{ijk}E_k + R_{ijkl}E_kE_l + \cdots} \tag{1.3}$$

Der $[r_{ijk}]$ Tensor beschreibt den *linearen* elektrooptischen Effekt und wird auch als Pockels Tensor bezeichnet. Der zusätzlich aufgeführte *quadratische* elektrooptische Tensor $[R_{ijkl}]$ beschreibt den nach seinem Entdecker benannten Kerr Effekt. Der lineare elektrooptische Effekt tritt nur in *azentrischen* Punktsymmetriegruppen[2] auf, wohingegen der quadratische elektrooptische Effekt in Medien mit beliebiger Symmetrie vorhanden ist.

[2] In der azentrischen PSG 432 sind alle Tensorkomponenten d_{ijk}, r_{ijk} der linearen Effekte identisch Null.

Die Größenordnung des linearen elektrooptischen Effektes reicht von wenigen $0,1 \cdot 10^{-12}$m/V (Quarz) bis zu über $1000 \cdot 10^{-12}$m/V ($BaTiO_3$). Der quadratische elektrooptische Effekt in Kristallen zeigt Werte um $0,1 \cdot 10^{-21}$m^2/V^2 (Alkalihalogenide) bis zu über $10^6 \cdot 10^{-21}$m^2/V^2 ($BaTiO_3$). So kann der quadratische häufig gegenüber dem linearen elektrooptischen Effekt in azentrischen Kristallen bei gemäßigten Feldstärken (< 1000V/cm) vernachlässigt werden.

Für eine thermodynamisch richtige Betrachtung der Änderung des Polarisationstensors muß noch der Einfluß der mechanischen Spannung σ_{kl} bzw. der mechanischen Deformation ε_{mn} in Gleichung (1.3) beachtet werden. Dies wird mit dem piezooptischen $[q_{ijkl}]$ bzw. elastooptischen $[p_{ijmn}]$ Tensor beschrieben:

$$\begin{aligned} \Delta a_{ij} &= r^{\sigma}_{ijk} E_k + q^{E}_{ijkl} \sigma_{kl} \\ \Delta a_{ij} &= r^{\varepsilon}_{ijk} E_k + p^{E}_{ijmn} \varepsilon_{mn} \end{aligned} \tag{1.4}$$

Hierbei deuten die Hochgestellten Indizes daraufhin, welche der induzierenden unabhängigen Größen konstant gehalten werden. Der Deformationstensor $[\varepsilon_{mn}]$ kann mit Hilfe der elastischen Koeffizienten s_{mnkl} und des piezoelektrischen Tensors $[d_{kmn}]$ ausgedrückt werden: $\varepsilon_{mn} = s^{E}_{mnkl}\sigma_{kl} + d^{\sigma}_{kmn}E_k$. In das obige Gleichungssystem eingesetzt, liefert ein Koeffizientenvergleich der unabhängigen Variablen E_k und σ_{kl} die folgenden beiden Beziehungen:

$$\begin{aligned} r^{\sigma}_{ijk} &= r^{\varepsilon}_{ijk} + p^{E}_{ijmn} d^{\sigma}_{kmn} \\ q^{E}_{ijkl} &= p^{E}_{ijmn} s^{E}_{mnkl} \end{aligned} \tag{1.5}$$

Hierbei wird $[r^{\varepsilon}_{ijk}]$ als der Tensor des *primären* (*wahren*) linearen elektrooptischen Effektes bezeichnet. Aber aufgrund der schwierigen experimentellen Randbedingung die Deformation konstant zu halten, werden häufig nur die Komponenten des linearen elektrooptischen Gesamteffektes $[r^{\sigma}_{ijk}]$ gemessen und angegeben.

1.4 Ableitung der Meßgleichungen

Die hier zur Anwendung kommenden klassischen Meßverfahren beruhen auf der Bestimmung der Gangunterschiedsänderung $\Delta\Gamma$, die eine Lichtwelle beim Durchstrahlen eines Kristalls erfährt, wenn ein äußeres elektrisches Feld an den Kristall angelegt wird. Das *Relativmeßprinzip* nutzt hierbei die Doppelbrechung des Kristalls aus und regt beide Schwingungsrichtungen im Kristall an. Dagegen wird bei der *Absolutmeßmethode* nur eine Schwingungsrichtung im Kristall angeregt und interferometrisch mit einer Referenzwelle verglichen.

1.4.1 Meßgleichung der Relativmeßmethode

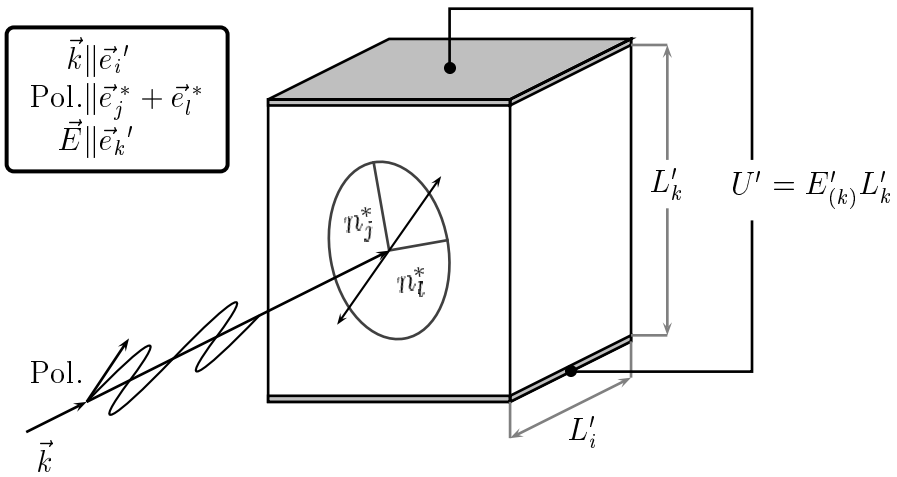


Abbildung 1.2: Relativmeßanordnung: Durchstrahlter Kristall mit Elektroden, $\vec{k}$: Wellennormalenvektor der eingestrahlten Lichtwelle, Pol.: Polarisationsrichtung, U': angelegte Spannung

Die in Abbildung 1.2 gezeigte Konfiguration führt zu folgender Gleichung für die Gangunterschiedsänderung $\Delta\Gamma$ der beiden sich im Kristall mit unterschiedlicher Geschwindigkeit ausbreitenden Lichtwellen:

$$\Delta\Gamma = \Gamma(E_k' \neq 0) - \Gamma(E_k' = 0) \quad = \quad \Delta L_i'(n_j^* - n_l^*) + L_i'(\Delta n_j^* - \Delta n_l^*) \quad (1.6)$$

Die mit $'$ bzw. mit * bezeichneten Größen beziehen sich auf das Präparatesystem bzw. auf das Schnittellipsensystem (Siehe Anhang C.1). Die linear polarisierte Lichtwelle trifft hierbei den Kristall in senkrechter Inzidenz. Ihre Schwingungsrichtung liegt in einem Winkel von 45° zwischen den beiden Halbachsen n_j^* und n_l^* der Schnittellipse. Sie durchstrahlt das Kristallpräparat auf der Länge L_i'. Das Anlegen des elektrischen Feldes E_k' am Kristallpräparat führt zu folgenden Änderungen:

- Die Änderung der Durchstrahlungslänge $\Delta L_i'$ wird über den Deformationstensor $[\varepsilon_{ij}]$ beschrieben: $\varepsilon_{ii}' = \Delta L_i'/L_i'$. Dabei bestimmt der piezoelektrische Tensor $[d_{ijk}]$ gemäß Gleichung (1.2) den Deformationstensor. Dies führt zur Gleichung:

$$\Delta L_i' \quad = \quad L_i' d_{kii}' E_k' \quad (1.7)$$

- Die Änderung des Brechwertes Δn_j^* wird durch den linearen elektrooptischen Tensor $[r_{ijk}]$ unter Vernachlässigung von $[R_{ijkl}]$ nach Gleichung (1.3) beschrieben. Dabei wird die Beziehung (A.7) zwischen Δn_j^* und der Polarisationstensorkomponente Δa_{jj}^* genutzt:

$$\Delta n_j^* = -\frac{1}{2} {n_{(j)}^*}^3 r_{jjk}^* E_k^* \tag{1.8}$$

Diese Beziehungen für $\Delta L_i'$ und Δn_j^* können in Gleichung (1.6) eingesetzt werden. Dies führt zu der Meßgleichung für die Relativmeßmethode:

$$\boxed{\Delta\Gamma = L_{(i)}' E_k' d_{kii}' (n_j^* - n_l^*) - \tfrac{1}{2} L_i' E_k^* (r_{jjk}^* {n_{(j)}^*}^3 - r_{llk}^* {n_{(l)}^*}^3)} \tag{1.9}$$

1.4.2 Meßgleichung der Absolutmeßmethode

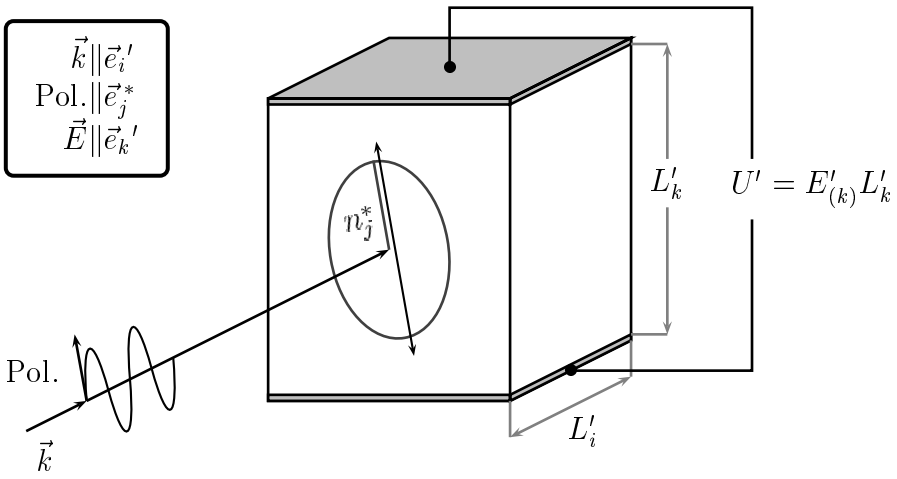


Abbildung 1.3: Absolutmeßanordnung: Durchstrahlter Kristall mit Elektroden, $\vec{k}$: Wellennormalenvektor der eingestrahlten Lichtwelle, Pol.: Polarisationsrichtung, U': angelegte Spannung

Wie bei der Relativmeßanordnung trifft auch in der *Absolutmeßanordnung* die linear polarisierte Lichtwelle unter senkrechter Inzidenz das Kristallpräparat. Ihre Schwingungsrichtung liegt aber, wie in Abbildung 1.3 gezeigt, parallel zu einer Halbachse n_j^* der Schnittellipse. Sie durchstrahlt das Kristallpräparat auf der Länge L_i'. Das elektrische Feld E_k' am Kristallpräparat führt zu folgender Gleichung für die Gangunterschiedsänderung $\Delta\Gamma$ bezogen auf eine sich frei in Luft ($n_l^* = 1$) ausbreitende Lichtwelle:

$$\Delta\Gamma = \Delta L_i' (n_j^* - 1) + L_i' \Delta n_j^*$$

In diese Gleichung können die Beziehungen (1.7) und (1.8) eingesetzt werden und es ergibt sich die Meßgleichung der Absolutmeßmethode:

$$\boxed{\Delta\Gamma \;=\; L'_{(i)}E'_k d'_{kii}(n_j^* - 1) - \frac{1}{2}L'_i E_k^* r_{jjk}^* {n_{(j)}^*}^3} \tag{1.10}$$

Im Anhang B sind für kubische, optisch einachsige und orthorhombische Kristalle die konkreten Meßgleichungen angegeben, die sich bei speziellen Präparatformen und Richtungen des elektrischen Feldes, der Durchstrahlung und der Polarisation der eingestrahlten Lichtwelle ergeben. Dabei können zwei verschiedene Meßgeometrien unterschieden werden. Bei der *transversalen* Meßanordnung, wie sie die Abbildungen 1.2 und 1.3 zeigen, stehen elektrische Feldrichtung ($\vec{E}$) und Durchstrahlungsrichtung ($\vec{k}$) senkrecht zueinander ($\vec{E} \perp \vec{k}$). Dagegen liegen in *longitudinaler* Meßanordnung elektrische Feldrichtung und Durchstrahlungsrichtung parallel ($\vec{E} \| \vec{k}$).

1.5 Temperaturabhängigkeiten

Die in den vorherigen Abschnitten betrachteten Tensorkomponenten sind temperaturabhängig. Besonders drastische Änderungen der Meßgrößen können auftreten, wenn der Kristall bei Temperaturänderungen eine strukturelle Phasenumwandlung durchläuft. Um aus der Messung des Temperaturverlaufs der Gangunterschiedsänderungen $\Delta\Gamma(E,T)$ die piezoelektrischen und elektrooptischen Tensorkomponenten $d_{kij}(T)$ und $r_{ijk}(T)$ bestimmen zu können, muß die Temperaturabhängigkeit der anderen Einflußgrößen in den Meßgleichungen (1.9) und (1.10) bekannt sein. Das sind die temperaturinduzierten Änderungen der Durchstrahlungslänge $L'_i(T)$, der elektrischen Feldstärke $E'_k(T) = U/L'_k(T)$ und der Brechwerte $n_j^*(T)$ und $n_l^*(T)$.

1.5.1 Thermische Ausdehnung

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. Der Tensor der thermischen Ausdehnung ist über den Deformationstensor $[\varepsilon_{ij}]$ definiert: $\varepsilon_{ij} = \alpha_{ij}\Delta T$. Im Bezugssystem des Präparates $\{\vec{e}_i'\}$ ergibt sich für den longitudinalen Effekt mit $\varepsilon'_{ii} = \Delta L'_i/L'_i$:

$$L'_i(T) = L'_i(T_0)\exp(\alpha'_{ii}(T - T_0))$$

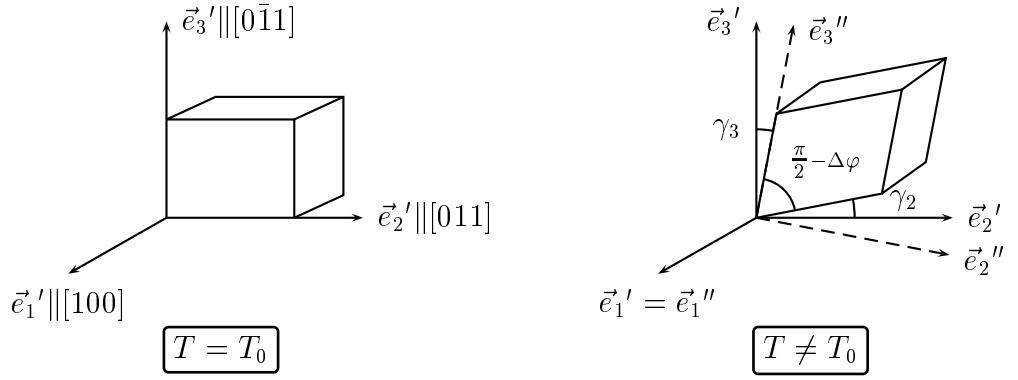


Abbildung 1.4: Scherung eines optisch einachsigen {011}-Kristallpräparates aufgrund der anisotropen thermischen Ausdehnung

Dabei ist T_0 die Bezugstemperatur, die üblicherweise der Raumtemperatur (293K) entspricht. Diese Beziehung kann in hinreichender Näherung zu

$$L_i'(T) = L_i'(T_0)\left(1 + \alpha_{ii}'(T - T_0) + \beta_{ii}'(T - T_0)^2 + \ldots\right) \tag{1.11}$$

entwickelt werden, wobei zusätzlich der effektive Anteil der quadratischen thermischen Ausdehnung mit β_{ii}' aufgeführt wurde. Häufig reicht die lineare thermischen Ausdehnung zur Beschreibung der Längenänderungen nicht aus, weshalb bei bekanntem quadratischen Anteil, dieser mit berücksichtigt wurde. Bei Kristallen liegt die Größenordnung der linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten α_{ij} im Bereich von wenigen 10^{-6}1/K bis $100 \cdot 10^{-6}$1/K. Die quadratischen Koeffizienten β_{ij} sind etwa 2 bis 3 Größenordnungen kleiner.

Neben den longitudinalen Längenänderungen $\Delta L_i'$ können noch in Punktsymmetriegruppen mit räumlich anisotroper thermischer Ausdehnung bei bestimmten Präparatorientierungen Scherdeformationen[3] beachtet werden, die ein rektanguläres, quaderförmiges Präparat in ein allgemeines Parallelepiped überführen.

Zum Beispiel ergibt sich bei optisch einachsigen Kristallen für ein {011}-Präparat eine Scherkomponente in linearer Näherung zu $\varepsilon_{23}'(T) = (\alpha_{33} - \alpha_{22})\Delta T/2$. Diese Scherkomponente führt zu einer Änderung $\Delta\varphi$ des rechten Winkels zwischen den Flächen (011) und $(0\bar{1}1)$ nach Abbildung 1.4 [10] [9]:

$$\Delta\varphi \approx 2\varepsilon_{23}' = (\alpha_{33} - \alpha_{22})(T - T_0) \tag{1.12}$$

[3] $\varepsilon_{ij}' \neq 0$ mit $i \neq j$

Das kann zu $\Delta\varphi = 10^{-4}(T-T_0)[1/\mathrm{K}]$ mit einer Differenz $(\alpha_{33}-\alpha_{22})$ von $100\cdot 10^{-6}1/\mathrm{K}$ bei extrem stark anisotroper thermischer Ausdehnung abgeschätzt werden.

Eine Konsequenz dieser Scherung ist nach Abbildung 1.4, daß eine Lichtwelle, die parallel $\vec{e}_2{}'$ den Kristall bei $T = T_0$ durchstrahlt, bei $T \neq T_0$ den Kristall in Richtung $\vec{e}_2{}''$ 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 negative Drehung um die $\vec{e}_1{}'$-Achse mit dem Winkel γ_3 beschrieben. In erster Näherung gelten die Beziehungen $\gamma_3 = \gamma_2$ und $\gamma_3 = \Delta\varphi/2$. Für kleine Winkel γ_3 transformiert sich das $\{\vec{e}_i{}''\}$-Bezugssystem aus dem kristallphysikalischen System $\{\vec{e}_i\}$ wie folgt:

$$\vec{e}_i{}'' = u_{ij}\vec{e}_j \quad \text{mit} \quad (u_{ij}) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \frac{\sqrt{2}}{4}(2+\Delta\varphi) & \frac{\sqrt{2}}{4}(2-\Delta\varphi) \\ 0 & -\frac{\sqrt{2}}{4}(2-\Delta\varphi) & \frac{\sqrt{2}}{4}(2+\Delta\varphi) \end{pmatrix} \tag{1.13}$$

Die Änderung der Durchstrahlungslänge L_2' aufgrund der Scherung berechnet sich aus $L_2'' = L_2' \cos(\Delta\varphi)$, so daß für kleine Winkel $\Delta\varphi$ gilt:

$$L_2''(T) = L_2'(T)\left(1 - \Delta\varphi^2/2\right)$$

Mit den Beziehungen (1.11) für $L_2'(T)$ und (1.12) $\Delta\varphi$ ergibt sich unter Berücksichtigung der quadratischen Ordnung von T:

$$\begin{aligned} L_2''(T) &= L_2'(T_0)\left[1 + \frac{1}{2}(\alpha_{33}+\alpha_{22})(T-T_0) + \right. \\ &+ \left. \frac{1}{2}\left(\beta_{33}+\beta_{22}-(\alpha_{33}-\alpha_{22})^2\right)(T-T_0)^2\right] \end{aligned}$$

Wird nur die lineare thermische Ausdehnung von $L_2''(T)$ berücksichtigt, so gilt $L_2''(T) = L_2'(T)$ und es muß nur die longitudinale thermische Ausdehnung nach Gleichung (1.11) beachtet werden. Die Scherung liefert nur einen Beitrag, der signifikant in den quadratischen Anteil der thermischen Ausdehnung eingeht.

1.5.2 Temperaturabhängigkeit der Brechwerte

Das optische Verhalten von Kristallen bei Temperaturänderung, wird nicht nur durch die im vorigen Abschnitt diskutierte Änderung der Durchstrahlungslänge bestimmt, sondern auch durch die Temperaturabhängigkeit der

Brechwerte selbst. In linearer Näherung gilt:

$$n_j^*(T) = n_j^*(T_0) + \frac{dn_j^*}{dT}(T - T_0) \tag{1.14}$$

Nur dieser lineare Anteil dn_j/dT wird für die Hauptbrechwerte in der Literatur [93] angegeben. Die Größenordnung dieses Effektes entspricht derjenigen Größenordnung der linearen thermischen Ausdehnung.

Auch hier kann die Konsequenz einer Scherung nach (1.12) wie im Beispiel des vorhergehenden Abschnittes beachtet werden. Das neue Bezugssystem der Schnittellipse $\{\vec{e}_i^{**}\}$ transformiert sich in diesem Beispiel entsprechend mit der in (1.13) angegebenen (u_{ij})-Drehmatrix aus dem Hauptachsensystem der Indikatrix $\{\vec{e}_i^{\,0}\}$. Somit ergibt sich in linearer Näherung bezüglich $\Delta\varphi$ und unter Berücksichtigung der Beziehung (1.1) für die neuen Brechwerte:

$$n_3^{**} = \frac{1}{\sqrt{\frac{1}{2}\left[\frac{1}{{n_2}^2} + \frac{1}{{n_3}^2} - \Delta\varphi\left(\frac{1}{{n_2}^2} - \frac{1}{{n_3}^2}\right)\right]}} \quad \text{und} \quad n_1^{**} = n_1$$

Wobei beachtet werden muß, daß die Hauptbrechwerte n_i selbst auch temperaturabhängig sind. Diese Beziehung kann für kleine $\Delta\varphi$ entwickelt werden:

$$n_3^{**} = n_3^* + \frac{n_3^*}{4}\left(\frac{1}{{n_2}^2} - \frac{1}{{n_3}^2}\right)\Delta\varphi \quad \text{mit} \quad n_3^* = \left[\frac{1}{2}\left(\frac{1}{{n_2}^2} + \frac{1}{{n_3}^2}\right)\right]^{-1/2}$$

Mit der obigen Abschätzung von $\Delta\varphi$ und Hauptbrechwerten von $n_2 = 1,5$ und $n_3 = 1,7$ mit extrem starker Doppelbrechung (Calcit) ergibt sich: $n_3^{**} = n_3^* + 3 \cdot 10^{-6} n_3^*(T - T_0)$. Diese Abschätzung zeigt, daß dieser Effekt der Scherung in der Größenordnung der linearen thermischen Änderung dn^*/dT des Brechwertes liegt.

Die in dieser Arbeit untersuchten Kristalle zeigen in den {011}-Präparaten einen temperaturabhängigen Einfluß dieses Scherungseffektes auf n_3^* zwischen $-0,01 \cdot 10^{-6}$1/K (Quarz) und $+0,3 \cdot 10^{-6}$1/K (ADP), der gegenüber der thermischen Brechwertänderung dn_3^*/dT ($> 10 \cdot 10^{-6}$1/K) vernachlässigt werden kann.

Kapitel 2

Experimentelles Vorgehen

Die im vorangegangenen Kapitel bei der Herleitung der beiden Meßgleichungen kurz angedeuteten Meßverfahren erfordern unterschiedliche experimentelle Apparaturen. So muß bei der *Relativmeßmethode* die nach der Durchstrahlung des Kristalls elliptisch polarisierte Lichtwelle analysiert werden. Bei der *Absolutmeßmethode* dagegen muß das Interferenzbild eines Interferometers ausgewertet werden. In der Literatur werden verschiedene Realisierungen beider Meßmethoden vorgeschlagen. Für die Relativmeßmethode seien z.B. Wood und Glazer [79], auf deren Idee die in dieser Arbeit verwendete Apparatur basiert, oder [83] erwähnt. Die hier benutzten Apparaturen für die Absolutmeßmethode sind nach Bohatý [80] aufgebaut worden. Eine weitere Realisierung ist in [82] zu finden.

Als Lichtquelle dient bei den im folgenden beschriebenen Meßapparaturen ein HeNe-Laser mit einer Wellenlänge λ von $633 \cdot 10^{-9}$m.

2.1 Relativmeßmethode

Die Analyse der elliptisch polarisierten Lichtwelle geschieht mit einem Sénarmont-Kompensator und einem dahintergeschalteten rotierenden Analysator [85], [86]. Der Aufbau der Meßapparatur ist in Abbildung 2.1 schematisch dargestellt. Der Laserstrahl wird aufgeweitet und linear polarisiert. Mit einer Lochblende können dann verschiedene Bereiche des Kristallpräparates durchstrahlt werden, ohne den Laser oder das Präparat neu justieren zu müssen. Die Lichtwelle trifft dann das Kristallpräparat in der Temperaturzelle[1] (a) wie in Abschnitt 1.4.1 nach Abbildung 1.2 beschrieben, so daß

[1] Kryostat oder Ofen (siehe Abschnitt 5.3)

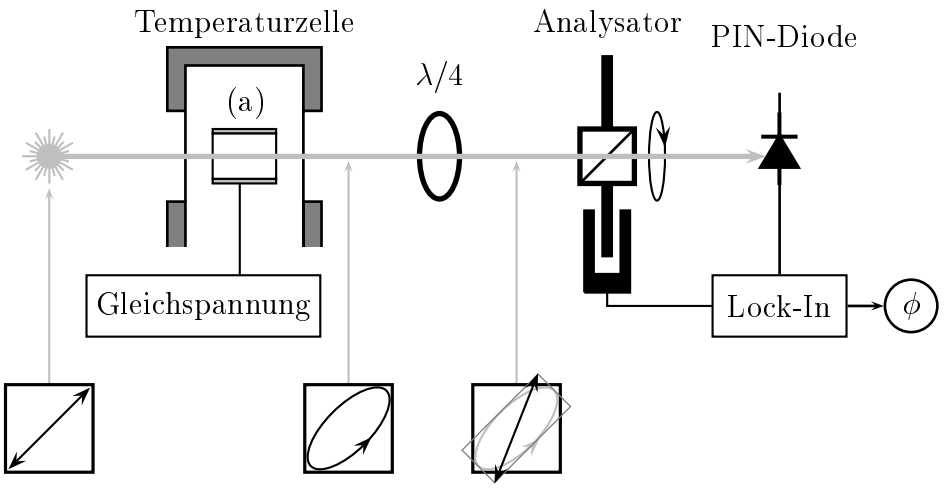


Abbildung 2.1: Relativmeßanordnung realisiert durch SÉNARMONT-Kompensator mit rotierendem Analysator in Seitenansicht; mit Polarisationszuständen des Lichtes bezogen auf Schnittellipse des Meßkristalls (a) (siehe Abb.1.2)

beide Schwingungsrichtungen im Kristall gleich stark angeregt werden. Die Lichtwelle verläßt den Kristall elliptisch polarisiert und durchstrahlt eine $\lambda/4$-Platte, die so justiert ist, daß deren Hauptachsen parallel zu den Hauptachsen des Schwingungsellipsoids der Lichtwelle sind. Durch die $\lambda/4$-Platte erfährt die Lichtwelle eine Phasenverschiebung von $\pi/2$ und wird dadurch wieder linear polarisiert. Mit dem rotierenden Analysator und der lichtempfindlichen PIN-Diode kann dann die Lage der Schwingungsrichtung der Lichtwelle bestimmt werden.

Das geschieht über die phasenempfindliche Gleichrichter-Technik (*Lock-In*-Technik): Eine am rotierenden Analysator befestigte zweiflügelige Segmentscheibe liefert über eine Gabellichtschranke (*Chopper*) das Referenzsignal für den Lock-In. Der Lock-In erhält sein Meßsignal von der vorverstärkten PIN-Diode. Zusätzlich ist hinter die PIN-Diode noch ein Integrator geschaltet, der über die gesamte einfallende Lichtintensität $I^{\text{ges.}}$ mittelt, was zur Normierung bei der Auswertung der Meßwerte des Lock-Ins dient (siehe Abschnitt 5.1).

Der Lock-In liefert die Phasenlage ϕ zwischen dem Referenzsignal und dem Intensitätssignal der PIN-Diode, das durch den rotierenden Analysator moduliert wird. Das Einschalten der Gleichspannung am Kristall führt dann zu der Änderung $\Delta\phi$ in der Phasenlage, die mit der Gangunterschiedsänderung $\Delta\Gamma$ aus Gleichung (1.9) in Beziehung steht:

$$\Delta\Gamma = \frac{\lambda}{2\pi}\Delta\phi \tag{2.1}$$

2.2 Absolutmeßmethode

Die Absolutmeßmethode basiert auf einer interferometrischen Vergleichsmessung. Der Meßkristall befindet sich in dem einen und der Vergleichskristall (Quarz-Hauptschnitt) in dem anderen Interferometerarm. Sowohl am Meßkristall wie auch am Vergleichskristall liegen Wechselspannungen mit gleicher Frequenz ω aber unabhängig voneinander regelbaren Amplituden an. Das Interferenzbild verändert sich mit der Frequenz ω, außer die durch die Wechselspannungen erzeugten Gangunterschiedsänderungen in den beiden Interferometerarmen sind gleich. In dem abgeglichenen Interferometer kann dann von der bekannten Gangunterschiedsänderung im Vergleichsarm auf die gesuchte Gangunterschiedsänderung im Meßarm geschlossen werden. Deshalb kann das Meßverfahren auch als *dynamische Kompensationsmethode* bezeichnet werden.

Zwei unterschiedliche Interferometer kamen zum Einsatz. Zunächst wurde ein MICHELSON-Interferometer für die Raumtemperaturmessungen verwendet [80]. Aufgrund seiner besseren Stabilität gegenüber äußeren mechanischen Störeinflüssen wurde für die temperaturabhängigen Messungen ein JAMIN-Interferometer eingesetzt.

2.2.1 MICHELSON-Interferometer

Wie Abbildung 2.2 zeigt, wird der Laserstrahl linear polarisiert, passiert eine Lochblende und trifft dann den zentralen Strahlteiler. Dort spaltet er in die Meßwelle und die Referenzwelle auf. In dem einen Interferometerarm durchstrahlt die Meßwelle den Meßkristall (a), so daß nur eine Schwingungsrichtung im Kristall, wie in Abbildung 1.3 zu sehen ist, angeregt wird. Der folgende Planspiegel reflektiert die weiterhin linear polarisierte Meßwelle zurück auf den Strahlteiler, wobei der Meßkristall zum *zweiten* mal durchstrahlt wird. In dem anderen Interferometerarm wird der Referenzstrahl an dem verspiegelten Vergleichskristall (b) reflektiert. Anteile der Meßwelle und der Referenzwelle werden am Strahlteiler so abgelenkt, daß sie interferieren können und durch eine Lochblende in das Objektiv gelangen. Dieses Mikroskopobjektiv weitet das Interferenzbild auf.

Das Interferometer kann so einjustiert werden, daß ein Interferenzmuster aus hellen und dunklen Streifen entsteht. Mit Hilfe der schmalen Spaltblende wird das Interferenzbild bis auf einen Bereich größter Helligkeitsänderung ausgeblendet, um eine möglichst hohe Empfindlichkeit zu erreichen. Das wird durch Auftragen der Intensitätsverteilung I des Interferenzbildes über die

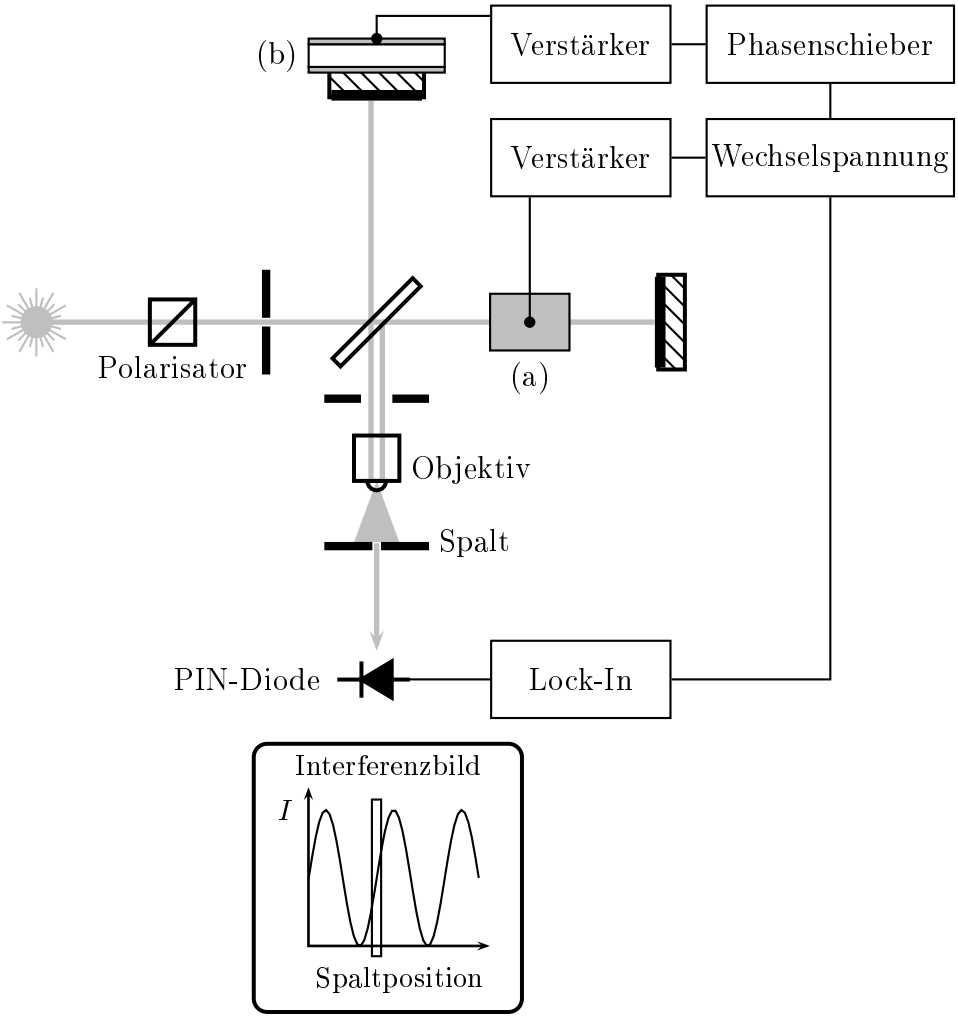


Abbildung 2.2: Absolutmeßanordnung realisiert mit MICHELSON-Interferometer in Aufsicht, (a) Meßkristall, (b) Vergleichskristall; Interferenzbild vor der PIN-Diode (Vergleiche Abschnitt 2.2.3)

Spaltposition in Abbildung 2.2 angedeutet (siehe auch Abschnitt 2.2.3). Als Detektor befindet sich hinter dem Spalt eine PIN-Diode.

Die Wechselspannung treibt über einen Leistungsverstärker den Meßkristall (a) und versorgt über einen Phasenschieber und einen zweiten Leistungsverstärker den Vergleichskristall (b). Sie dient außerdem als Referenzsignal für den Lock-In, der den Nullabgleich des Interferometers anzeigt. Der Vergleichskristall (b) ist eine (100)-Quarzplatte, bei der einzig der longitudinale elektrostriktive Effekt zur Kompensation der Gangunterschiedsänderung $\Delta\Gamma$ (siehe Gleichung (1.10)) im anderen Interferometerarm ausgenutzt wird. Bei abgeglichenem Interferometer gilt dann (siehe Anhang B):

Phase	$\Delta\Gamma$
$0°$	$+d^Q_{111}U^Q$
$180°$	$-d^Q_{111}U^Q$

(2.2)

Wobei $d^Q_{111} = 2,31(1) \cdot 10^{-12}\mathrm{m/V}$ die piezoelektrische Tensorkomponente von Quarz ist. U^Q ist die Spannung, die an dem Quarzspiegel anliegt. Das Vorzeichen von $\Delta\Gamma$ ist wie Tabelle (2.2) zeigt abhängig von der eingestellten Phasenlage der Wechselspannungen zueinander. Die angegebenen Vorzeichen gelten nur bei orientiertem Einbau der (100)-Quarzplatte gemäß der polaren Achse [91].

Im Gegensatz zu den anderen in dieser Arbeit verwendeten Meßapparaturen, die eine Durchstrahlung des Kristallpräparates voraussetzen, ermöglicht das MICHELSON-Interferometer auch *Reflexionsmessungen*. Hierfür wird der Meßkristall in Einstrahlrichtung verspiegelt, so daß seine Durchstrahlung verhindert wird. Der verspiegelte Meßkristall ersetzt damit den Planspiegel im Meßarm des Interferometers. Die Meßgleichung (1.10) der Durchstrahlungsmessung vereinfacht sich für die Reflexionsmessung dann zu:

$$\Delta\Gamma \quad = \quad L'_{(i)}E'_k d'_{kii} \tag{2.3}$$

Dieses Reflexionsmeßverfahren erlaubt eine Bestimmung der piezoelektrischen Einflußgröße d'_{kii} unabhängig vom elektrooptischen Effekt. Die Abtrennung des piezoelektrischen Anteils ist für die Bestimmung der d_{ijk} und r_{ijk} Tensorkomponenten bei Kristallen mit einer polaren (pyroelektrischen) Punktsymmetrie notwendig (siehe Anhang B).

2.2.2 JAMIN-Interferometer

Das JAMIN-Interferometer besteht aus zwei speziellen Glasquadern bei denen jeweils zwei planparallele Seiten poliert sind. Eine dieser Seiten ist verspiegelt.

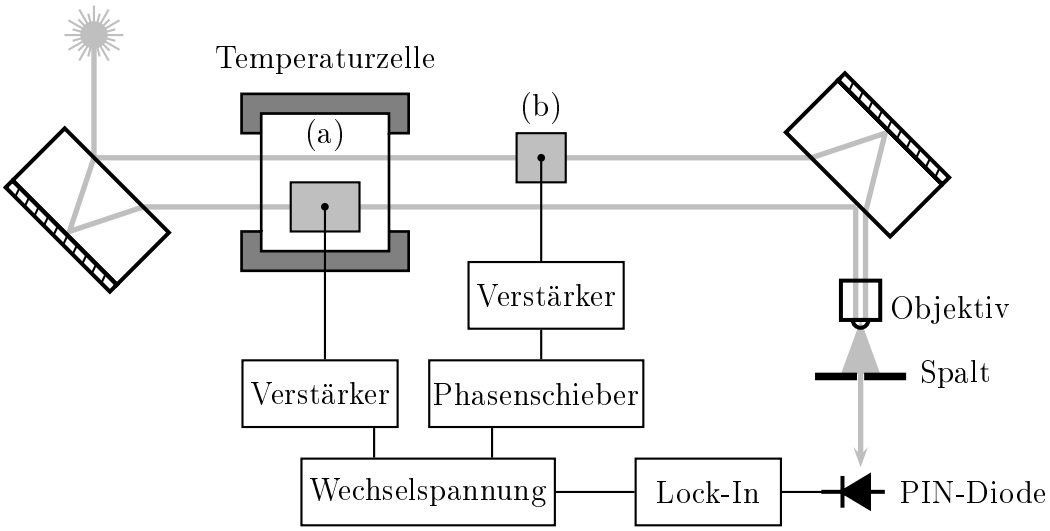


Abbildung 2.3: Absolutmeßanordnung realisiert mit JAMIN-Interferometer in Aufsicht, (a) Meßkristall, (b) Vergleichskristall

Die beiden Glasquader werden wie in Abbildung 2.3 angeordnet. Der linear polarisierte Laserstrahl wird am ersten Quader in zwei parallel verlaufende Strahlen aufgespaltet. Der Meßstrahl durchstrahlt den Meßkristall (a) und der Referenzstrahl durchstrahlt den Vergleichskristall (b), bevor beide Strahlen mit dem zweiten Glasquader wieder zusammengeführt und zur Interferenz gebracht werden. Das folgende Aufweiten und Ausblenden des Interferenzbildes und das Abgleichen des Interferometers mit Hilfe der Lock-In Technik geschieht wie beim vorher beschriebenen MICHELSON-Interferometer. Der Vergleichskristall ist hier ein Quarz-Hauptschnitt der parallel zur [010]-Richtung durchstrahlt wird, so daß neben den piezoelektrischen Tensorkomponenten auch elektrooptische Komponenten bei der Bestimmung von $\Delta\Gamma$ berücksichtigt werden müssen. Das elektrische Feld liegt in Richtung [100] an. Nach Anhang B ergibt sich dann:

Phase	Pol.$\|\|$	$\Delta\Gamma$
0°	[100]	$-(d^Q_{111}(n_1-1)+\frac{1}{2}{n_1}^3 r^Q_{111})U^Q L_{[010]}/L_{[100]}$
180°	[100]	$+(d^Q_{111}(n_1-1)+\frac{1}{2}{n_1}^3 r^Q_{111})U^Q L_{[010]}/L_{[100]}$
0°	[001]	$-d^Q_{111}(n_3-1)U^Q L_{[010]}/L_{[100]}$
180°	[001]	$+d^Q_{111}(n_3-1)U^Q L_{[010]}/L_{[100]}$

(2.4)

Dabei sind $L_{[010]} = 13,647(1) \cdot 10^{-3}$m und $L_{[100]} = 8,487(1) \cdot 10^{-3}$m die Längen des verwendeten Quarz-Hauptschnittes in den Richtungen [010] bzw. [100]. Die elektrooptische Tensorkomponente $r^Q_{111} = -0,481(8) \cdot 10^{-12}$m/V ist mit hoher Präzision bestimmt worden [38]. Die Brechwerte $n_1 = 1,54265$ und $n_3 = 1,55170$ sind [93] entnommen. Aus diesen Angaben lassen sich die Vorfaktoren der angelegten Spannung U^Q aus Tabelle (2.4) berechnen:

Phase	Pol.||	$\Delta\Gamma$ in 10^{-12}m/V
0°	[100]	$-0,600 \cdot U^Q$
180°	[100]	$+0,600 \cdot U^Q$
0°	[001]	$-2,051 \cdot U^Q$
180°	[001]	$+2,051 \cdot U^Q$

(2.5)

2.2.3 Meßsignal

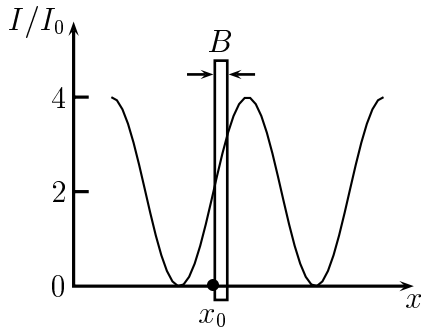


Abbildung 2.4: Intensitätsverteilung des Interferenzbildes mit Spalt der Breite B an der Position x_0

Die Überlagerung zweier interferenzfähiger Lichtwellen gleicher Intensität I_0 führt zu einer lateralen Intensitätsverteilung des Interferenzstreifenmusters, wie in Abbildung 2.4 gezeigt [6]. Diese Situation vor der Spaltblende des MICHELSON- bzw. des JAMIN-Interferometers kann durch folgende Beziehung beschrieben werden:

$$\frac{I(x)}{I_0} = 2 + 2\cos(x) = 4\cos^2(x/2)$$

Wobei die x-Koordinate der Strecke senkrecht zu den Interferenzstreifen entspricht. Die Spaltblende der Breite B blendet aus dem Interferenzmuster an der Stelle x_0 einen Bereich aus, so daß die PIN-Diode hinter dem Spalt ein integriertes Intensitäts-Signal proportional zu F liefert:

$$F = \int_{x_0}^{x_0+B} \frac{I(x)}{I_0} dx = 2B + 2[\sin(x_0 + B) - \sin(x_0)] \tag{2.6}$$

Der Spalt wird, wie Abbildung 2.4 zeigt, an der Stelle im Interferenzbild mit der größten Helligkeitsänderung bei $x_0 = \pi/2$ positioniert. Die Wechselspannung U mit Frequenz ω am Vergleichs- bzw. Meßkristall des nicht abgeglichenen Interferometers führt zu einer Verschiebung zwischen Interferenzstreifen und Spaltposition von $\Delta x_0 = \alpha \sin(\omega t)$. So folgt mit Gleichung (2.6) und $x_0 = \pi/2 + \alpha \sin(\omega t)$ bei kleinem B und α:

$$\begin{aligned} F &= 2B + 2[\cos(B + \alpha \sin(\omega t)) - \cos(\alpha \sin(\omega t))] \\ &= 2B - B^2 - 2B\alpha \sin(\omega t) + \frac{1}{2} B^2 \alpha^2 \sin^2(\omega t) + \cdots \end{aligned} \tag{2.7}$$

Die Gleichung (2.7) verdeutlicht, daß eine anregende Wechselspannungsfrequenz von ω zu einem Frequenzspektrum des Meßsignals am Lock-In führt, das unter anderem in höherer Ordnung die doppelte Anregungsfrequenz 2ω enthält ($2\sin^2(\omega t) = 1 - \cos(2\omega t)$).

Diese Tatsache wird wichtig, bei der Messung von quadratischen elektrooptischen und elektrostriktiven Effekten, die ein Abgleichen eines Interferometers mit der doppelten Anregungsfrequenz der Spannung am Meßkristall erfordert (siehe Abschnitt 5.7.2). So beeinflußt ein großer linearer Effekt ($\alpha \gg 0$) über Beziehung (2.7) auch die nichtlinearen Anteile des Meßsignals (2ω) am Lock-In und führt dadurch zu falschen Meßergebnissen.

Kapitel 3

Mikroskopische Theorie

Ausführliche Darstellungen der hier kurz angedeuteten theoretischen Modelle und Vorgehensweisen finden sich in den Artikeln von WEMPLE und DIDOMENICO [23] bzw. bei SHIH und YARIV [25]. In diesen Artikeln werden auch die elektrooptischen Tensorkomponenten spezieller Kristalle berechnet.

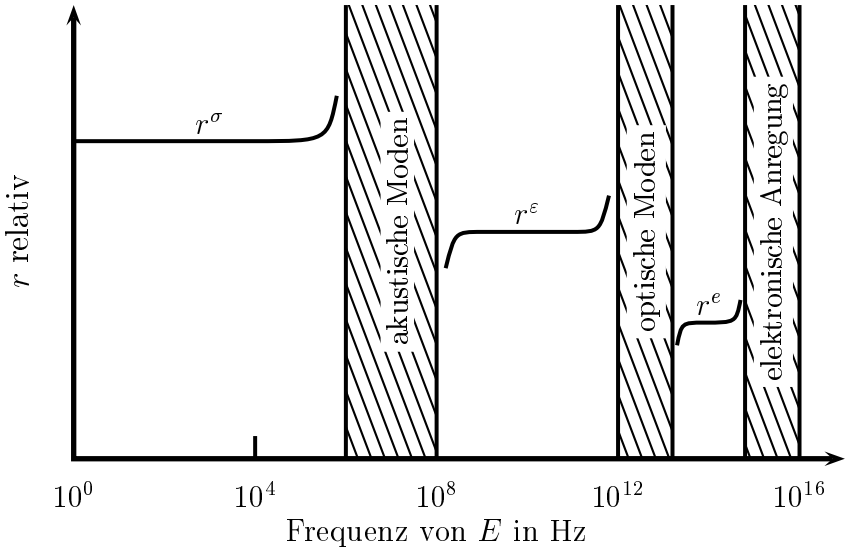


Abbildung 3.1: Frequenzabhängigkeit der POCKELS-Konstanten [23]

Die Abbildung 3.1 zeigt schematisch die Abhängigkeit der linearen elektrooptischen Konstanten r von der Frequenz des angelegten elektrischen Wechselfeldes E.

- r^{σ}: Im niederfrequenten Bereich ($< 10^6$Hz) unterhalb der mechanischen Resonanzen des Kristallpräparates können die Deformationen ε des Kristalls dem elektrischen Wechselfeld noch folgen (siehe auch Gleichung (1.5)).

- r^{ε}: Im mittleren Frequenzbereich ($> 10^8$Hz, $< 10^{12}$Hz) tragen nur noch die ionischen und elektronischen Anteile durch Verzerrung der Bindungen zum Gesamteffekt bei:

$$r^{\varepsilon} = r^{\text{ion}} + r^{e} \tag{3.1}$$

  Der Kristall ist mechanisch geklemmt mit konstanter Deformation ε.

- r^{e}: Im hohen Frequenzbereich ($> 10^{13}$Hz, $< 10^{15}$Hz), zu dem auch Bereiche der optischen Strahlung gehören, sind nur noch die Elektronen am elektrooptischen Effekt beteiligt.

Zwischen diesen drei Abschnitten, die durch eine weitgehende Frequenzunabhängigkeit der einzelnen Teilbereiche charakterisiert sind, liegen noch die Resonanzspektren. Im Bereich mechanischer Resonanzen ($> 10^6$Hz, $< 10^8$Hz), der unter anderem auch von den Präparatabmessungen bestimmt wird, werden akustische Moden angeregt. Zwischen 10^{12}Hz und 10^{13}Hz liegt der Bereich der Anregung von optischen Moden. Im Bereich über 10^{15}Hz kommt es zu Absorption durch elektronische Anregungen.

Werden hauptsächlich die elektronischen Beiträge des elektrooptischen Effektes (r^e) betrachtet, so wird häufig auf die Beschreibungsweise der *nichtlinearen Optik* (NLO) zurückgegriffen. Die hier verwendete formale Schreibweise entspricht der von Butcher und Cotter [8]. Allgemein kann ein Polarisationszustand $\vec{P}(\omega)$ durch folgenden Zusammenhang beschrieben werden:

$$\vec{P}(\omega) = \vec{P}^{(0)} + \vec{P}^{(1)}(\omega) + \vec{P}^{(2)}(\omega) + \vec{P}^{(3)}(\omega) + \dots \tag{3.2}$$

Hierbei ist $\vec{P}^{(0)}$ ein statischer Polarisationsanteil. Die anderen Beiträge hängen über die verallgemeinerten Suszeptibilitäten $\chi^{(r)}_{ij\dots}(-\omega;\omega_1,\omega_2,\dots)$ mit den elektrischen Feldern $\vec{E}(\omega_i)$ zusammen. Für die in der nichtlinearen Optik übliche Schreibweise dieser Suszeptibilitäten gilt $\omega = \omega_1 + \omega_2 + \dots$ und das negative Vorzeichen der Frequenz weist daraufhin, daß Licht dieser Frequenz ω bei dem betrachteten Prozeß emittiert wird.

$$\begin{aligned}
P_i^{(1)}(\omega) &= \in_0 \chi^{(1)}_{ij}(-\omega;\omega) E_j(\omega) \\
P_i^{(2)}(\omega) &= K(\omega_1,\omega_2) \in_0 \chi^{(2)}_{ijk}(-\omega;\omega_1,\omega_2) E_j(\omega_1) E_k(\omega_2) \\
P_i^{(3)}(\omega) &= K(\omega_1,\omega_2,\omega_3) \in_0 \chi^{(3)}_{ijkl}(-\omega;\omega_1,\omega_2,\omega_3) E_j(\omega_1) E_k(\omega_2) E_l(\omega_3)
\end{aligned} \tag{3.3}$$

In der Literatur sind die numerischen Vorfaktoren K nicht vereinheitlicht. Bei BUTCHER und COTTER [8] werden diese Vorfaktoren durch die Entartung der Frequenzen der elektrischen Felder bestimmt und sind in folgender Tabelle für die in dieser Arbeit wichtigen Prozesse angegeben:

Prozeß	Ordnung	Frequenzen	K
Pockels Effekt	2	$-\omega; 0, \omega$	2
SHG Effekt	2	$-2\omega; \omega, \omega$	1/2
Kerr Effekt	3	$-\omega; 0, 0, \omega$	3

Hierbei bezieht sich die Abkürzung SHG auf die Erzeugung der zweiten harmonischen Lichtwelle (engl.: **S**econd **H**armonic **G**eneration), die die doppelte Frequenz 2ω hat. In der Literatur wird dieser Effekt durch den $[d_{ijk}^{SHG}]$ Tensor beschrieben:

$$d_{ijk}^{SHG}(\omega) = \frac{1}{2} \in_0 \chi_{ijk}^{(2)}(-2\omega; \omega, \omega) \tag{3.4}$$

Um diese Suszeptibilitäten mit den bisher betrachteten Schreibweisen der elektrooptischen Tensorkomponenten r_{ijk} und dem Polarisationstensor $[a_{ij}]$ zu verknüpfen, ist folgende Beziehung wichtig:

$$\Delta\chi_{ij}^{(1)} = \Delta \in_{ij} = - \in_{in} \Delta a_{nm} \in_{mj} \tag{3.5}$$

Wobei mit $P_i = P_i^{(0)} + \in_0 (\chi_{ij}^{(1)} + \Delta\chi_{ij}^{(1)}) E_j$ die Polarisationen höherer Ordnung aus Gleichung (3.2) durch die Änderung der linearen Suszeptibilität $\Delta\chi_{ij}^{(1)}$ ausgedrückt werden. Im Hauptachsensystem der Indikatrix $\{\vec{e}_i^{\,0}\}$ ergibt sich:

$$\Delta\chi_{ij}^{(1)^0} = \Delta \in_{ij}^0 = - \in_{ii}^0 \in_{jj}^0 \Delta a_{(ij)}^0$$

Die Beziehung (1.3) für Δa_{ij} und der Vergleich der Koeffizienten der E-Felder mit denen, die die Polarisationen höherer Ordnung (3.3) bestimmen, führen zu:

$$\begin{aligned} r_{ijk}^0 &= -\frac{2\chi_{ijk}^{(2)^0}(-\omega; \omega, 0)}{\in_{ii}^0 \in_{jj}^0} \\ R_{ijkl}^0 &= -\frac{3\chi_{ijkl}^{(3)^0}(-\omega; \omega, 0, 0)}{\in_{ii}^0 \in_{jj}^0} \end{aligned} \tag{3.6}$$

Unter Vernachlässigung der Dispersion der Brechwerte und mit Gleichung (3.4) kann hieraus folgende Beziehung abgeleitet werden [23]:

$$r_{ijk}^{e\ 0} = -\frac{4}{(n_i^0 n_j^0)^2} d_{kij}^{SHG^0} \tag{3.7}$$

Dies zeigt, daß durch SHG-Experimente auf den elektronischen Anteil des linearen elektrooptischen Effektes geschlossen werden kann.

3.1 Anharmonischer Oszillator

Für eine theoretische Beschreibung der Elektrooptik ist es zweckmäßig, die Polarisation P_i des Kristalls als induzierende Größe zu betrachten. Damit geht die in Abschnitt 1.3 mit Gleichung (1.3) beschriebene elektrooptische (EO) Formulierung in die *polarisationsoptische* (PO) Beschreibung über:

$$\boxed{\Delta a_{ij} = m_{ijk} P_k + M_{ijkl} P_k P_l + \cdots} \tag{3.8}$$

Hierbei stehen die PO-Tensorkomponenten m_{ijk} und M_{ijkl} mit den EO-Tensorkomponenten r_{ijk} und R_{ijkl} über die relativen Dielektrizitätskonstanten $\in_{ij}$ in Beziehung:

$$\begin{array}{rcl} r_{ijk} & = & \in_0 m_{ijl}(\in_{lk} - \delta_{lk}) \\ R_{ijkl} & = & \in_0^2 M_{ijno}(\in_{nk} - \delta_{nk})(\in_{ol} - \delta_{ol}) \end{array} \quad , \quad \delta_{ij} = \begin{cases} 1 & \text{bei} \quad i = j \\ 0 & \text{bei} \quad i \neq j \end{cases} \tag{3.9}$$

Eine erste erfolgreiche Abschätzung der PO-Komponenten gelingt mit einem einfachen anharmonischen Oszillatormodell, 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 Auslenkungen der Elektronen in der Größenordnung der Atomabstände a, führen zu der Näherung der linearen PO-Komponente:

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

Hierbei ist e die Elementarladung und n der Brechwert. Für die quadratische PO-Komponente ergibt sich eine ähnliche Abschätzung [23]. Mit $a = 2 \cdot 10^{-10}$m und $n = 2$ können m_{kub} und M_{kub} berechnet werden:

$$m_{\text{kub}} = 0,06 \text{ m}^2/\text{C} \quad \text{und} \quad M_{\text{kub}} = 0,06 \text{ m}^4/\text{C}^2$$

Dies entspricht auch den experimentell gefundenen Werten, die für beide Komponenten in den Größenordnungen von 10^{-2} und 10^{-1} m^2/C bzw. m^4/C^2 liegen. Zu beachten ist, daß die obigen Abschätzungen zunächst nur für den elektronischen Anteil m^e_{kub} der Modellsubstanz gelten. Zusätzliche Beiträge die aus der Verschiebung der Ionen stammen und den Gesamteffekt entweder verstärken aber auch abschwächen können, werden in einer weiteren Näherung vernachlässigt ($m^\varepsilon_{\text{kub}} \approx m^e_{\text{kub}}$).

Weil die linearen PO-Koeffizienten in zentrosymmetrischen Substanzen verschwinden, können sie als Maß für die Azentrizität eines Kristalls dienen. Es

zeigt sich, daß viele Kristalle entweder zentrosymmetrisch oder stark azentrisch sind. Ausnahmen gelten hierbei für einige ferroelektrische Substanzen, die in der Nähe des Phasenübergangs nur noch schwach azentrisch sind. Auch können sich in einigen Strukturen einzelne Beiträge der Bindungen zum elektrooptischen Gesamteffekt gegenseitig schwächen.

Aus Beziehung (3.9) und dem diskutierten engen Größenordnungsbereich der PO-Tensorkomponenten kann gefolgert werden, daß azentrische Kristalle mit großen Dielektrizitätskonstanten auch große EO-Tensorkomponenten haben.

3.2 Hyperpolarisierbarkeit

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

$$p_i(\vec{E}^{\,\mathrm{lok}}) = p_i(0) + \alpha_{ij}E_j^{\mathrm{lok}} + \beta_{ijk}E_j^{\mathrm{lok}}E_k^{\mathrm{lok}} + \gamma_{ijkl}E_j^{\mathrm{lok}}E_k^{\mathrm{lok}}E_l^{\mathrm{lok}} + \ldots \qquad (3.10)$$

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

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:

$$P_i^{(2)} = \frac{1}{V} f_{(i)}^{\mathrm{Lo}}(\omega) \sum_{j,k=1}^{3} \underbrace{\sum_{l=1}^{N} \sum_{m,n,o=1}^{3} \cos(\theta_{im}^l)\cos(\theta_{jn}^l)\cos(\theta_{ko}^l)\beta_{mno}^l}_{=Nb_{ijk}} \cdot \underbrace{f_{(j)}^{\mathrm{Lo}}(\omega_1) f_{(k)}^{\mathrm{Lo}}(\omega_2) E_j(\omega_1) E_k(\omega_2)}_{=E_j^{\mathrm{lok}}(\omega_1)E_k^{\mathrm{lok}}(\omega_2)} \cdot \qquad (3.11)$$

Dabei ist V das Volumen einer Elementarzelle und N ist die Anzahl von Bindungen, die in diesem Elementarzellenvolumen 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 Nr. l. Mit den Richtungscosinus dieser Winkel und der Summation über l kann die Hyperpolarisierbarkeit der Bindung β_{ijk}^l wie in Gleichung (3.11) zur Hyperpolarisierbarkeit des Kristalles b_{ijk} zusammengefaßt werden. Die f^{Lo}-Vorfaktoren setzen die lokalen Felder am Ort der betrachteten Bindung $\vec{P}^{\mathrm{lok}}$, $\vec{E}^{\mathrm{lok}}$ mit den makroskopischen Feldern $\vec{P}$, $\vec{E}$ in Beziehung, wobei die induzierten elektronischen und ionischen Polarisationen der Umgebung der Bindung mit beachtet werden [8], [12], [11]:

- Der Feldfaktor nach LORENTZ gilt zunächst nur bei isotropen, nicht polaren Flüssigkeiten und bei kubischen, ionisch gebundenen Kristallen: $f_i^{\mathrm{Lo}}(\omega) = (2+\in_{ii}(\omega))/3$. In guter Näherung kommt er aber auch in anderen Symmetrien zur Anwendung, solange die Bindungen ionischen Charakter haben.

- Der Feldfaktor nach ONSAGER berücksichtigt die Orientierungsänderung von permanenten Dipolen (z.B.: polare Flüssigkeiten): $f_i^{\mathrm{Lo}}(\omega) = (\in_{ii}^{\infty}+2)\in_{ii}(\omega)/(\in_{ii}^{\infty}+2\in_{ii}(\omega))$ Hierbei steht $\in_{ii}^{\infty}$ für den elektronischen Anteil der dielektrischen Konstanten. Für optische Frequenzen ω gilt: $\in_{ii}^{\infty}=\in_{ii}(\omega)$ und beide Feldfaktoren sind gleich.

Aus der Polarisation 2. Ordnung $P_i^{(2)}$ in Gleichung (3.11) kann die Suszeptibilität 2. Ordnung direkt durch einen Vergleich mit (3.3) gewonnen werden:

$$\chi_{ijk}^{(2)}(-\omega;\omega_1,\omega_2) \;=\; \frac{1}{K(\omega_1,\omega_2)\in_0}\frac{N}{V} f_{(i)}^{\mathrm{Lo}}(\omega) f_{(j)}^{\mathrm{Lo}}(\omega_1) f_{(k)}^{\mathrm{Lo}}(\omega_2) b_{ijk} \quad (3.12)$$

Woraus sich die r_{ijk} bzw. d_{kij}^{SHG} Tensorkomponenten nach (3.6) und (3.7) bestimmen lassen.

Voraussetzung für dieses Verfahren ist die Kenntnis der Hyperpolarisierbarkeiten β_{ijk}^l, die sich nicht einzig und allein aus der Struktur bestimmen lassen und die im Allgemeinen nicht bekannt sind. Trotzdem lassen sich in einfachen Strukturen damit Beziehungen zwischen den Tensorkomponenten untereinander ableiten. Zum Beispiel ergibt sich in Strukturen, die durch die angegebenen Koordinationspolyeder dominiert werden, unter Berücksichtigung der Hyperpolarisierbarkeit nur parallel der Bindung ($\beta_{\parallel} \gg \beta_{\perp}$) [23]:

Koordinationspolyeder	Beziehung
Tetraeder (in PSG 6mm)	$r_{333}^e = -2r_{113}^e$
Oktaeder	$r_{222}^e = -0,18r_{333}^e + 0,47r_{113}^e$

Diese Vorgehensweise führt zu guten Ergebnissen bei Molekülkristallen, wo die Bindungskräfte zwischen den einzelnen Molekülen als sehr viel schwächer

als die Bindungskräfte innerhalb eines Moleküls angesehen werden. Deshalb können in einer ersten Näherung die Beiträge aus den zwischenmolekularen Bindungskräften zu den elektrooptischen Komponenten vernachlässigt werden. Quantenmechanische Rechnungen liefern hierbei die Polarisierbarkeiten der Moleküle, die jetzt anstelle einer einzelnen Bindung in Gleichung (3.11) betrachtet werden. Mit diesem Ansatz gelingt es OUDAR und ZYSS [26], [27] die d^{SHG}-Koeffizienten eines bestimmten Molekülkristalles zu berechnen und eine optimale Kristallstruktur mit hohen d^{SHG}-Koeffizienten vorzuschlagen.

3.3 Lokalisierte Ladung der Bindungen

Aus einer stärker quantenmechanisch orientierten Betrachtungsweise kann mit Hilfe der Störungstheorie folgende Beziehung für die lineare statische Suszeptibilität $\chi^{(1)}(\omega = 0)$ abgeleitet werden [14]:

$$\chi^{(1)}(0) = \frac{(\hbar\Omega_p)^2}{E^2_{\text{Lücke}}} \tag{3.13}$$

Diese Beziehung gilt zunächst für Halbleiter und Isolatoren im Rahmen eines vereinfachten Bandstrukturmodelles, wobei $E_{\text{Lücke}}$ die Energielücke zwischen Valenz und Leitungsband ist und $\hbar\Omega_p$ die Energie mit der Plasmafrequenz $\Omega_p = \sqrt{ne^2/\in_0 m}$ ist. Hierbei ist n die Konzentration der Valenzelektronen, e die Elementarladung und m die Elektronenmasse.

PHILLIPS und VAN VECHTEN zeigen, daß die Energielücke $E_{\text{Lücke}}$ in einen 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 [17], [19]:

$$E^2_{\text{Lücke}} = E_h^2 + C^2 \quad \text{mit} \quad \begin{aligned} E_h &= 39,74 d_0^{-2,48}(\text{eV}) \quad d_0 \text{ in } 10^{-10}\text{m} \\ C &= be^2\left(\frac{Z_\alpha}{r_\alpha} - \frac{Z_\beta}{r_\beta}\right)\exp(-\tfrac{1}{2}k_s d_0) \end{aligned} \tag{3.14}$$

d_0 ist die Bindungslänge. Das Atom α hat den Atomradius r_α, die Kernladungszahl Z_α und den Abschirmradius k_s nach THOMAS-FERMI [12], [14]. So entspricht C der Differenz der beiden abgeschirmten Coulombpotentiale von Atom α und Atom β. b ist ein dimensionsloser Proportionalitätsfaktor der zu ungefähr 1,5 bestimmt wurde [20]. Die hiermit berechneten linearen elektronischen Suszeptibilitäten (3.13) in den betrachteten Kristallstrukturen zeigen sehr gute Übereinstimmung mit den experimentell bestimmten Werten [16], [18]. Gleichung (3.13) mit (3.14) lassen sich mikroskopisch aus der Bewegung

einer im Bereich der Bindung *lokalisierten Ladung* veranschaulichen [24]. E_h beschreibt den kovalenten und C den ionischen Charakter der Bindungen, der auch über die Parameter f_k und f_i ausgedrückt wird:

$$f_k = E_h^2/E_{\text{Lücke}}^2, \qquad f_i = C^2/E_{\text{Lücke}}^2 \tag{3.15}$$

Eine Erweiterung auf beliebige Kristallstrukturen erfährt diese Betrachtungsweise nach LEVINE [22], SHIH und YARIV [25] durch die Einführung von *Bindungssuszeptibilitäten* $\chi_{\|}^l$, die parallel zur Richtung der Bindung l liegen. $\chi_{\|}^l$ ist proportional zu $\chi^{(1)}$ aus Gleichung (3.13) und wird wie folgt zur Gesamtsuszeptibilität $\chi_{ij}^{(1)}$ aufsummiert:

$$\chi_{ij}^{(1)} = \frac{1}{V}\sum_{l=1}^{N} \cos(\theta_i^l)\cos(\theta_j^l)\chi_{\|}^l \quad \text{mit} \quad \chi_{\|}^l \propto \frac{(\hbar\Omega_p)^2}{E_{\text{Lücke}}^2} \tag{3.16}$$

Hierbei ist V das Volumen der Elementarzelle und θ_i^l ist der Winkel zwischen $\vec{e_i}$ und Richtung der Bindung l (siehe auch Gleichung (3.11)).

Die in dieser Arbeit interessierende nichtlineare Suszeptibilität $\chi_{ijk}^{(2)}$ kann jetzt als eine Änderung $\Delta\chi_{ij}^{(1)}$ der linearen Suszeptibilität gemäß Gleichung (3.5) aufgefaßt werden. LEVINE berechnet damit in den von PHILLIPS und VAN VECHTEN betrachteten Kristallen die d_{ijk}^{SHG}-Koeffizienten (3.4), die den elektronischen Anteil des linearen elektrooptischen Effektes r_{ijk}^e über Gleichung (3.7) bestimmen, mit guter Übereinstimmung zu den experimentellen Daten [20], [21], [22]. SHIH und YARIV beschränken sich auf die Berechnung des ionischen Anteils des elektrooptischen Effektes [25]. Aus Beziehung (3.6) ergibt sich dann unter Berücksichtigung ausschließlich der Verschiebung der Atome für r_{ijk}^{ion}:

$$\begin{aligned} r_{ijk}^{\text{ion}} = \frac{\in_0 \in_{kk}^{\text{ion}}}{VNe_c^* \in_{ii} \in_{jj}} \sum_{l=1}^{N} \frac{\chi_{\|}^l}{r_0} \Big[f^l \cos(\theta_i^l)\cos(\theta_j^l)\cos(\theta_k^l) + \\ + \frac{1}{2}\left(\cos(\theta_i^l)\delta_{jk} + \cos(\theta_j^l)\delta_{ik}\right) \Big] \end{aligned} \tag{3.17}$$

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 gilt: $|f| \leq 0,3$. δ_{ij} ist das Kroneckersymbol (3.9). Die Berechnung des ionischen Anteils der relativen Dielektrizitätskonstante (DK) $\in_{kk}^{\text{ion}}$ erfolgt aus der relativen statischen DK $\in_{kk}^{\varepsilon}$ und dem elektronischen Anteil $\in_{kk}^e$: $\in_{kk}^{\text{ion}} = \in_{kk}^{\varepsilon} - \in_{kk}^e$. e_c^* ist eine effektive ionische Ladung, die von $\in_{kk}^e$ und der Plasmafrequenz Ω_p bestimmt wird.

Die angeführten Berechnungen (3.16) und (3.17) ermöglichen es allein aus Atomradien und der Kristallstruktur und bei Kenntnis der statischen DK $\in^{\varepsilon}_{kk}$ den ionischen Anteil des linearen elektrooptischen Effektes r^{ion}_{ijk} zu berechnen, ohne lokale Felder wie im vorherigen Abschnitt 3.2 betrachten zu müssen. Wird noch der d^{SHG}-Koeffizient gemessen, so kann der Gesamteffekt mit (3.7) und (3.1) bestimmt werden. In speziellen Fällen, können Bindungssuszeptibilitäten mit großem $E_{\text{Lücke}}$ und damit geringer Beweglichkeit der Bindungsladung in Gleichung (3.17) vernachlässigt werden.

Das Produkt der drei Richtungscosinus in Gleichung (3.17) ist eine Größenordnung kleiner wie die in der Summe verbleibenden einzelnen Richtungscosinus, wenn dieser Anteil zur Gesamtsumme mit beiträgt. Wie BOHATÝ [28] diskutiert, gilt in den *nicht* polaren Punktsymmetriegruppen[1] aber gerade, daß die Summe über die einzelnen Richtungscosinus verschwindet ($\sum_l \cos(\theta^l_i) = 0$). So kann allgemein in den polaren Punktsymmetriegruppen[2] mit größeren ionischen Beiträgen (r^{ion}) zum elektrooptischen Gesamteffekt gerechnet werden. Für diese polaren PSG gilt dann unter Beachtung des Kroneckersymbols (δ) in Gleichung (3.17) die Beziehung:

$$|r^{\text{ion}}_{iii}|,\ |r^{\text{ion}}_{iji}| > |r^{\text{ion}}_{iij}|,\ |r^{\text{ion}}_{ijk}| \qquad \text{für} \quad i \neq j \neq k \neq i$$

Ein Vergleich der experimentellen Daten [90] zeigt, daß auch der elektrooptische Gesamteffekt r^{σ}_{ijk} in den polaren PSG generell größer als in den *nicht* polaren PSG ist. Das kann demnach aus den geometrischen Betrachtungen der Richtungscosinus und als Folge der dadurch größeren ionischen Beiträge (r^{ion}) in den polaren PSG begründet werden [28].

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

[2] polare (pyroelektrische) PSG: $1, \text{m}, 2, \text{mm}2, 3, 3\text{m}, 4, 4\text{mm}, 6, 6\text{mm}$

Kapitel 4

Phasenumwandlungen

Ein homogener Bereich von Materie, das ist ein Gebiet mit einheitlichen physikalischen, chemischen, strukturellen, ... Eigenschaften, wird als eine Phase bezeichnet. Ändert sich mindestens eine Eigenschaft beeinflußt von äußeren Parametern (*induzierenden* Größen) wie zum Beispiel: Temperatur, Druck, Deformation, elektrische Feldstärke, ... unter Beachtung der thermodynamischen Gleichgewichtsbedingung *unstetig*, so liegt ein Phasenübergang in eine neue Phase vor. Die beiden Phasen werden gemäß ihrer Stabilität im niedrigeren oder höheren Temperatur, Druck, ... Bereich als *Tief* - bzw. *Hoch*-Phase oder als *Mutter*- und *Tochter*-Phase bezeichnet. Auch mit der Beschränkung auf die Betrachtung von strukturellen Phasenumwandlungen in Kristallen existieren noch vielfältige Arten und Mechanismen von Phasenübergängen, zu deren einfachen Beschreibung hier die LANDAU-Theorie herangezogen wird.

4.1 Phänomenologische LANDAU-Theorie

Zur Beschreibung des thermodynamischen Zustandes einer Phase eignen sich thermodynamische Potentiale. Welches Potential speziell gewählt wird, hängt von den betrachteten induzierenden Größen bzw. den Erhaltungsgrößen ab. Neben der *freien Energie* F (HELMHOLTZ-Potential) ist die im folgenden kurz diskutierte *freie Enthalpie* G (GIBBS-Potential) ein wichtiges Potential:

$$G = -ST + U + Vp \quad \text{Differential:} \quad dG = -SdT + Vdp \tag{4.1}$$

$$F = -ST + U \qquad\qquad\qquad\quad dF = -SdT - pdV \tag{4.2}$$

mit U: innere Energie V: Volumen
V: Volumen p: Druck
S: Entropie T: Temperatur

Nach der phänomenologischen LANDAU-Theorie kann die freie Enthalpie G nach einem *Ordnungsparameter* η in der Umgebung der Phasenumwandlung entwickelt werden. Der Ordnungsparameter gibt den Ordnungsgrad der Tiefphase an und soll in der Hochphase oberhalb der Übergangstemperatur T_c identisch gleich Null sein.

$$\begin{aligned} G(T) &= G_0(T) + \frac{1}{2}A(T)\eta^2 + \frac{1}{4}B(T)\eta^4 + \frac{1}{6}C(T)\eta^6 + \dots \\ \text{mit} \quad & \eta \neq 0 \text{ für } T < T_c \\ & \eta = 0 \text{ für } T > T_c \end{aligned} \tag{4.3}$$

Hierbei wird die Temperatur als induzierende Größe angenommen und nur gerade Potenzen von η finden Berücksichtigung, um der Symmetriebedingung $G(\eta) = G(-\eta)$ zu genügen, die bei vielen Phasenumwandlungen gilt. Im thermodynamischen Gleichgewicht ist G minimal, so daß die Minimumbedingungen:

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

erfüllt sein müssen. Diese Bedingungen und die Voraussetzung für η nach (4.3) fordern $C(T) > 0$ für alle Temperaturen und $A(T) > 0$ für $T > T_c$ bzw. $A(T) < 0$ für $T < T_c$. Der einfachste von LANDAU gewählte Ansatz dafür ist: $A(T) = a(T - T_c)$ mit $a > 0$ und der Temperaturunabhängigkeit der anderen Entwicklungskoeffizienten B und C. Jetzt können die drei Fälle $B < 0$, $B > 0$ und $B = 0$ diskutiert werden:

- $B < 0$: In diesem Fall können vier Temperaturbereiche unterschieden werden (siehe Abbildung 4.1):
  - $T \leq T_c$: Der Kristall liegt in der Tiefphase mit $\eta \neq 0$ vor. Es existiert kein Minimum von G für $\eta = 0$.
  - $T_c < T \leq T_0$ Ein Minimum von G für $\eta = 0$ bildet sich aus, das bei $T = T_0$ gleichberechtigt zu den beiden Minima bei $\eta \neq 0$ ist. So kann in diesem Bereich auch die Hochphase stabil sein.
  - $T_0 < T \leq T_1$ Das Minimum von G bei $\eta = 0$ wird attraktiver bis zu $T = T_1$, wo die Minima für $\eta \neq 0$ in Sattelpunkte übergehen und nur noch die Hochphase mit $\eta = 0$ stabil ist. Der Ordnungsparameter wird schlagartig identisch Null.
  - $T > T_1$ Der Kristall liegt in der Hochphase mit $\eta = 0$ vor.

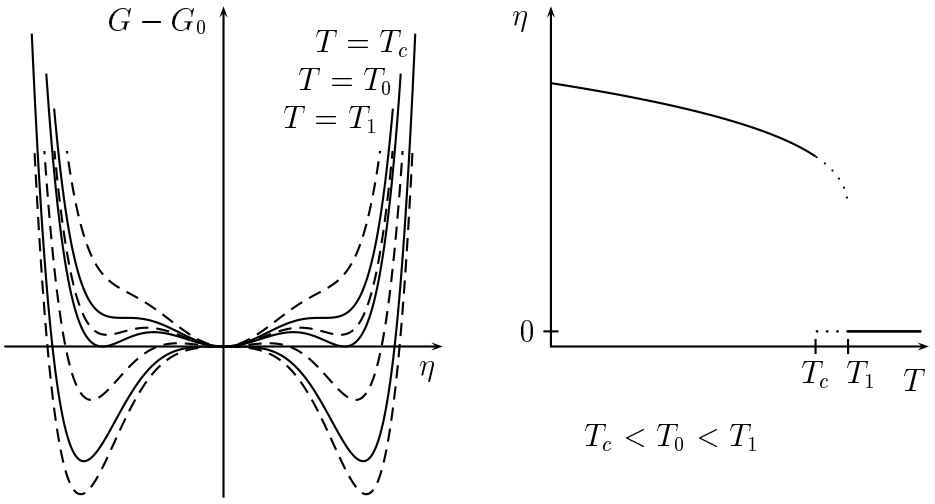


Abbildung 4.1: Phasenübergang *1. Ordnung*: Entwicklungskoeffizient $B < 0$ (gemäß Gleichung (4.3)); freie Enthalpie G für unterschiedliche Temperaturen und Temperaturverlauf des Ordnungsparameters η

Im Temperaturbereich zwischen T_c und T_1 können Tief und Hochphase koexistieren. Häufig findet in diesem Bereich aber eine abrupte Umwandlung in die andere Phase vollständig statt und eine Überhitzung bzw. Unterkühlung der Phasenumwandlung, die zu einem Hystereseverhalten führt, ist zu beobachten. Für die Entropie S des Systems gilt:

$$S \underset{(4.1)}{=} -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p \underset{(4.3)}{=} -\frac{1}{2}a\eta^2 \tag{4.4}$$

Diese Beziehung zeigt, daß die Entropie S aufgrund der Sprungstelle von η bei der Phasenumwandlung sich unstetig verhält. Damit ist eine *erste* Ableitung des thermodynamischen Potentials unstetig, weshalb auch von einem Phasenübergang *1. Ordnung* gesprochen wird.

- $B > 0$: In diesem Fall existieren nur zwei Temperaturbereiche (siehe Abbildung 4.2):
  - $T < T_c$: Der Kristall liegt in der Tiefphase mit $\eta \neq 0$ und η geht kontinuierlich gegen Null bei Annährung an T_c
  - $T \geq T_c$: Der Kristall liegt in der Hochphase mit $\eta = 0$ vor.

  Bei dieser Phasenumwandlung verhält sich die Entropie S nach Gleichung (4.4) stetig. Aber die Betrachtung der spezifischen Wärme c_p

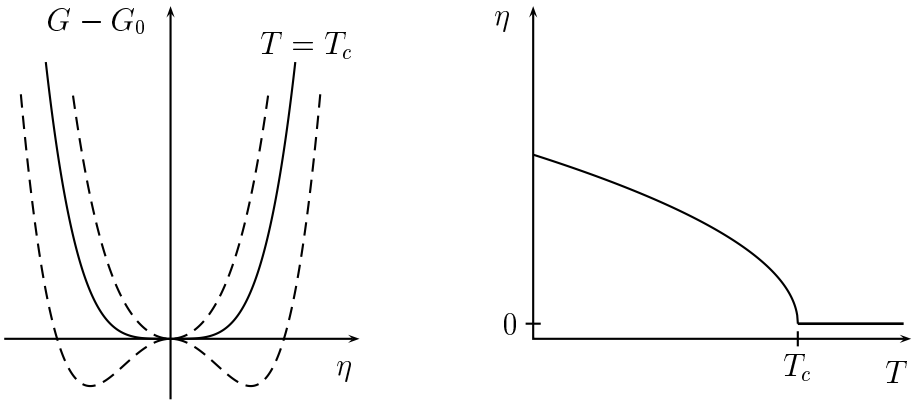


Abbildung 4.2: Phasenübergang *2. Ordnung*: Entwicklungskoeffizient $B > 0$ (gemäß Gleichung (4.3)); freie Enthalpie G für unterschiedliche Temperaturen und Temperaturverlauf des Ordnungsparameters η

zeigt einen Sprung bei der Phasenumwandlung:

$$c_p = -T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = -T\left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2}\right)_p = \begin{cases} 0 & \text{für } T > T_c \\ \dfrac{a^2}{2B}T & \text{für } T < T_c \end{cases} \tag{4.5}$$

Hierbei ist erst eine *zweite* Ableitung des GIBBS-Potentials G unstetig, weshalb auch die Bezeichnung Phasenumwandlung *2. Ordnung* benutzt wird.

- $B = 0$: Dieser Fall wird auch als *trikritischer* Grenzfall bezeichnet und kann im Rahmen der vorhergehenden Phasenumwandlung ($B > 0$) betrachtet werden. Die einzelnen temperaturabhängigen Beziehungen, die sich für den Ordnungsparameter und die anderen thermodynamischen Größen ableiten lassen, zeigen allerdings ein anderes Verhalten.

Die charakteristische Temperatur T_c stimmt, im Gegensatz zu Phasenumwandlungen 2. Ordnung, bei Phasenumwandlungen 1. Ordnung *nicht* mit der Phasenübergangstemperatur (T_0) überein. Deshalb wird T_c häufig als CURIE-WEISS-Temperatur bezeichnet.

4.1.1 Kritische Exponenten

Das temperaturabhängige Verhalten für den Ordnungsparameter η und anderer thermodynamischer Größen ($c_p, \chi, ...$) kann anhand von *kritischen Exponenten* allgemein diskutiert werden. Einige wichtige kritische Exponenten

sind in der folgenden Tabelle zusammengefaßt [69]:

Größe $\sim \lvert T - T_c \rvert^{\text{kri.Exp.}}$		kritische Exponenten $T < T_c$	$T > T_c$
Ordnungsparameter	η	β	$-$
spezifische Wärme	c_p	$-\alpha'$	$-\alpha$
Suszeptibilität	χ_h	$-\gamma'$	$-\gamma$
Korrelationslänge	ξ	$-\nu'$	$-\nu$

(4.6)

Verhältnisse: $R_\chi = \chi(T > T_c)/\chi(T < T_c)$

$R_\xi = \xi(T > T_c)/\xi(T < T_c)$

Hierbei bezeichnet ξ die *Korrelationslänge*, die einen Abstand definiert, innerhalb dessen der als ortsabhängig betrachtete Ordnungsparameter $\eta(\vec{r})$ nur wenig variiert. h ist das zum Ordnungsparameter η konjugierte Feld. Zusätzlich können noch die Verhältnisse R_χ, R_ξ der Vorfaktoren in Tief und Hochphase beachtet werden.

Die im vorigen Abschnitt angesprochene LANDAU-Theorie liefert für diese kritischen Exponenten und Verhältnisse (4.6) bei kontinuierlichen Phasenübergängen (2. Ordnung, trikritisch) in der Nähe der Umwandlungstemperatur folgende Werte:

	$T < T_c$				$T > T_c$			Verhältnisse	
	β	α'	γ'	ν	α	γ	ν	R_χ	R_ξ
2. Ordnung	0,5	0	1	0,5	0	1	0,5	2	$\sqrt{2}$
trikritisch	0,25	0,5	1	0,5	0	1	0,5	4	2

(4.7)

Diese hier angeführten kritischen Exponenten werden durch Experimente bei bestimmten Kristallen und in Modellsystemen häufig nicht bestätigt. Das liegt in dem einfachen Ansatz von LANDAU begründet, der einige Details des konkret betrachteten Systems in der Nähe der Phasenumwandlung unberücksichtigt läßt. So finden zum Beispiel kritische Fluktuationen des Ordnungsparameters keine Berücksichtigung, weil nur dessen thermischer Mittelwert $\langle\eta\rangle$ beachtet wird. Ob der LANDAU-Ansatz noch angewendet werden kann, gibt das GINZBURG-Kriterium an, das kleine Fluktuationen in Bezug auf den thermischen Mittelwert fordert:

$$\left\langle (\eta - \langle\eta\rangle)^2 \right\rangle \ll \langle\eta\rangle^2$$

Diese Formulierung kann mit Hilfe der Korrelationslänge in folgende Beziehung umgeformt werden [69]:

$$\left(\frac{|T-T_c|}{T_c}\right)^{\frac{1}{2}} \ll \frac{\Delta c_P \xi_0^3}{k_B V}(16\pi \exp(1))$$

Mit Δc_P: Sprung in der spezifischen Wärme bei $T = T_c$, ξ_0: Maximale Korrelationslänge für $T \to 0$.

4.2 Kristallographische Klassifizierung

Neben der im vorigen Abschnitt beschriebenen rein thermodynamischen Klassifizierung von Phasenumwandlungen von *1.* und *2. Ordnung* können auch strukturelle Aspekte die Betrachtungsweise beherrschen. Dies führt nach BUERGER [65], [68] zu folgender Unterscheidung:

- Bei *rekonstruktiven* Phasenumwandlungen kommt es zu einer völligen Änderung der Kristallstruktur. Die atomaren Bindungen werden aufgebrochen. Diese Umwandlungen zeigen ein ausgeprägtes Hystereseverhalten und sind von 1. Ordnung.

- Dagegen liegen bei *distortiven* Phasenumwandlungen nur geringe Lageänderungen von Atomen vor, so daß ihr Bindungsnetzwerk erhalten bleibt. Viele der Umwandlungen sind reversibel und häufig von 2. Ordnung. Eine detailliertere Betrachtung unterscheidet zwischen:

  - *Displazive* und *rotative* Phasenumwandlungen: Hierbei kommt es zu einer kollektiven Verschiebung von einzelnen Atomen aus ihrer ursprünglichen Gleichgewichtslage und/oder ganze Koordinationspolyeder verdrehen sich gegeneinander.
  - *Ordnungs-Unordnungs* Phasenumwandlungen: Die zunächst wohlgeordnete Position von bestimmten Atomen in der Kristallstruktur der Tiefphase geht in eine statistische Verteilung dieser Atome auf unterschiedliche Positionen in der Hochphase über.

  Eine scharfe Trennung zwischen displaziven und Ordnungs-Unordnungs Phasenübergängen ist nicht immer gegeben. So hat die Phasenumwandlung beispielsweise in KH_2PO_4 bezüglich der Kalium- und Phosphor-Kationen einen displaziven Charakter, aber für die Protonen liegt ein Ordnungs-Unordnungs Typ vor [71]. DOVE [77] gibt in dem einfachen

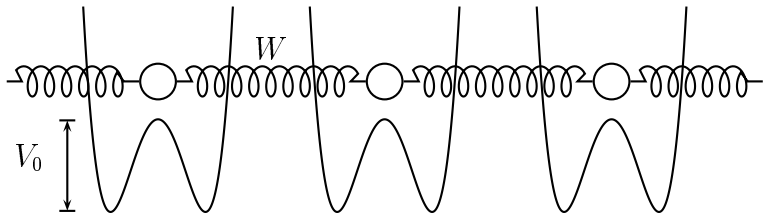


Abbildung 4.3: Oszillatormodell mit Wechselwirkungsenergie W der Atome im Doppelmuldenpotential mit Tiefe V_0 [77]

Modell von miteinander verbundenen Atomen in Doppelmuldenpotentialen (Abbildung 4.3), durch das Verhältnis zwischen Tiefe der Potentiale V_0 und den direkten Bindungskräften W ein Kriterium zur Einteilung an:

$$\frac{|V_0|}{W} \quad \begin{cases} \gg 1 \text{ für Ordnungs-Unordnungs Übergang} \\ \ll 1 \text{ für displaziver Übergang} \end{cases}$$

4.2.1 Symmetriebetrachtungen

Die Entwicklung der freien Energie F bzw. der freien Enthalpie G (Gleichung (4.1)) kann mit gruppentheoretischen Methoden aus der Betrachtung der Raumgruppen von Tief- und Hochphase ($\mathbb{G}$, $\mathbb{G}_0$) begründet und verallgemeinert werden [74], [71]. Zusätzlich erlauben die Symmetriebetrachtungen nach Aizu [67] eine weitere detaillierte Klassifizierung der distortiven Phasenumwandlungen. Für distortive Phasenumwandlungen gilt im Gegensatz zu den rekonstruktiven folgende Gruppe-Untergruppe-Beziehung:

$$\mathbb{G} \subset \mathbb{G}_0$$

Gehören Tief- und Hochphase zu unterschiedlichen Punktsymmetriegruppen (PSG), so liegt ein *ferroischer* Phasenübergang vor. Die Tiefphase kann dann in verschiedenen Orientierungszuständen (*Domänen*) vorliegen, die durch Symmetrieelemente, die $\mathbb{G}_0$ jedoch nicht $\mathbb{G}$ angehören, ineinander überführt werden. Diese Orientierungszustände unterscheiden sich voneinander durch spezielle Tensorkomponenten (*spontane Größen*), die in der Hochphase symmetriebedingt gleich Null sein müssen. In der folgenden Tabelle sind einige wichtige spontane Größen und die zugehörige Bezeichnung der Phasenum-

wandlung angegeben.

spontane Größe		Bezeichnung
elektrische Polarisation :	P_i^s	ferroelektrisch
mechanische Deformation :	ε_{ij}^s	ferroelastisch
elektrische Suszeptiblität :	χ_{ij}^s	ferrobielektrisch
piezoelektrische Konstanten :	d_{ijk}^s	ferroelastoelektrisch
elastische Konstanten :	c_{ijkl}^s	ferrobielastisch

Diese makroskopischen spontanen Größen können mit dem Ordnungsparameter η in Beziehung gesetzt werden. Besteht ein direkter Zusammenhang zwischen η und einer spontanen Größe (z.B. $\eta \sim P_3^s$) so wird der Phasenübergang als *proper* bezeichnet. Im Gegensatz dazu liegt beim *improperen* Phasenübergang keine lineare Beziehung vor. Kann speziell η aus einer Linearkombination zwischen spontanen Größen mit polarer und nichtpolarer Symmetrie gebildet werden (z.B.: $\eta = b_1 P^s + b_2 \varepsilon^s$), so heißt die Phasenumwandlung *pseudoproper* [70], [73].

4.3 Moden-Konzept

Das einfache Oszillatormodell (siehe Abbildung 4.3) dient zur Beschreibung von Gitterschwingungen. Es zeigt sich, daß im Kristall Gitterschwingungen in der Hochphase existieren, deren Frequenzen beim Abkühlen in die Tiefphase gegen den Wert Null streben. Das kann als *Weichwerden* von Rückstellkräften interpretiert werden, so daß die beteiligten Atome neue Gleichgewichtslagen in der Tiefphase einnehmen. Dieser Sachverhalt kann in einem anharmonischen Oszillatormodell formuliert werden [77], [71]. Für die Amplituden $Q_j(\vec{k})$ der Normalschwingungen (*Moden*) mit Frequenz ω , die dem j-ten Phononenzweig bei Wellenvektor $\vec{k}$ zugeordnet sind, ergibt sich:

$$\langle Q_{j_s}(\vec{k}_s)\rangle \begin{cases} = 0 \text{ für } T > T_c \\ \neq 0 \text{ für } T < T_c \end{cases} \quad ; \quad \omega_s^2 \begin{cases} > 0 \text{ für } T > T_c \\ < 0 \text{ für } T < T_c \end{cases}$$

s bezeichnet hier die Normalenschwingung, die weich wird (engl: *soft mode*). Ein Vergleich der potentiellen Energie des Oszillatormodells mit dem nach Ordnungsparameter η entwickelten GIBBS-Potentials (4.3) zeigt, daß $\langle Q_{j_s}(\vec{k}_s)\rangle \sim \eta$ gilt und damit:

$$\langle Q_{j_s}(\vec{k}_s)\rangle \sim |T - T_c|^\beta$$

Abhängig vom Wellenvektor $\vec{k}_s$ und Phononenzweig j_s des weichwerdenden Phonons kann zwischen Ferroordnung und Antiferroordnung unterschieden werden [71]:

j_s	$k_s = 0$	$k_s = \pi/a$
akustisch	ferroelastisch	antiferrodistortiv
optisch	ferroelektrisch	antiferroelektrisch

Für den Fall, daß das weichwerdende Phonon am Rand der Brillouin-Zone liegt ($k_s = \pi/a$) bedeutet der Phasenübergang in die Tiefphase eine Verdoppelung der Elementarzelle und k_s bildet jetzt das Zentrum der neuen Brillouin-Zone in der Tiefphase. Ist k_s gleich einem irrationalen Anteil eines reziproken Gittervektors, so führt dies zu einer *inkommensurablen* Struktur in der Tiefphase.

4.4 Relaxor-Phasenübergang

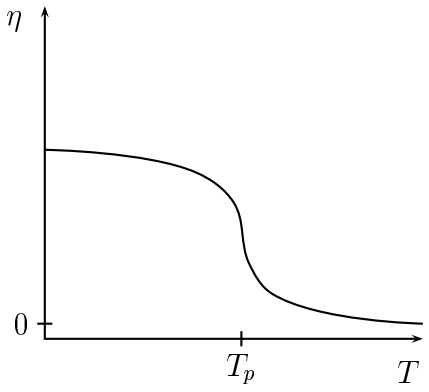


Abbildung 4.4: Temperaturverlauf des Ordnungsparameters η bei Relaxor-Phasenübergängen

In speziellen Ferroelektrika widerspricht das thermische Verhalten des Ordnungsparameters η dem von LANDAU gewählten Ansatz nach Gleichung (4.3) mit $\eta = 0$ in der Hochphase. In einem großen Temperaturbereich der Hochphase werden noch ferroelektrische Eigenschaften festgestellt [75], die ein Temperaturverhalten von η, wie Abbildung 4.4 zeigt, fordern. Der scharfe

(kritische) Phasenübergang nach LANDAU ist hierbei über einen Temperaturbereich verschmiert (engl.: diffuse). In diesem Fall kann eine Phasenumwandlungstemperatur T_p als die Temperatur des Wendepunktes der $\eta(T)$-Kurve festgelegt werden.

Für diese als *relaxorartig* bezeichneten Phasenübergänge existieren verschiedenartige Beschreibungs- und Erklärungsansätze, wovon zwei hier angegeben sind [75], [62], [61]:

- Mischkristallsystem: Der Kristall besteht aus einzelnen Mikro-Bereichen, denen unterschiedliche Phasenübergangstemperaturen zugeordnet werden. So können ferroelektrische Mikro-Bereiche noch in der Hochphase existieren.

- Dipol-Glas: In der Hochphase existieren im Kristall bei einer bestimmten Temperatur lokale fluktuierende elektrische Dipolmomente. Beim Abkühlen des Kristalls wird die Dynamik dieser Dipolmomente verlangsamt und es entstehen Domänen mit unterschiedlicher Polarisation. Diese Domänen wachsen beim weiteren Abkühlen und ihre Konfiguration wird schließlich eingefroren.

Kapitel 5

Experimentelle Ergebnisse

5.1 Auswertung der Meßdaten

Die Aufnahme der Meßdaten erfolgt sowohl bei dem SÉNARMONT-Kompensator (Abschnitt 2.1) als auch bei den beiden Interferometern (Abschnitt 2.2) mit einem Computer. Diese Meßdaten werden dann, wie im folgenden beschrieben, ausgewertet und die effektiven piezoelektrischen bzw. elektrooptischen Tensorkomponenten berechnet. Die in den Meßapparaturen verwendeten phasenempfindlichen Gleichrichter (*Lock-In*) sind aus der DYNATRAC 500 Serie der Firma HANS M. STRASSNER (HMS) GmbH und lassen sich mittels einer IEEE-488/GPIB-Computerschnittstelle steuern und auslesen. Ein Lock-In liefert aus dem Meßsignal vom Detektor (PIN-Diode) und dem Referenzsignal zwei Werte: x und y, die auch über $I^2 = x^2 + y^2$ und $\phi = \arctan(y/x)$ als Intensität I und Phase ϕ ausgedrückt werden können.

5.1.1 SÉNARMONT-Kompensator

Die Umdrehungsfrequenz des rotierenden Analysators wird im Bereich von 60 bis 65 Hz aufgrund der guten Gleichlaufleistung des Motors in diesem Bereich gewählt. So liegt am Lock-In wegen des Choppers mit zweiflügeliger Segmentscheibe (siehe Abschnitt 2.1) ein Referenzsignal mit der doppelten Frequenz (120 bis 130 Hz) an. Von den Meßwerten des Lock-Ins wird nur die Phase ϕ zur Auswertung herangezogen. Die normierte Intensität $I_{\mathrm{n}} = I/I_{\mathrm{ges.}}$ dient zur Kontrolle des Polarisationszustandes der detektierten Lichtwelle. Ist diese Lichtwelle linear polarisiert, so liegen die Meßdaten in x, y-Darstellung, wie Abbildung 5.1 am Beispiel von KDP zeigt, auf einem Kreis mit maximalem Radius. Die Abweichungen von diesem Kreis markieren hierbei die

Ein- und Ausschaltvorgänge der Gleichspannung am Meßkristall, die eine drastische Änderung des Meßsignals am Detektor bedeuten.

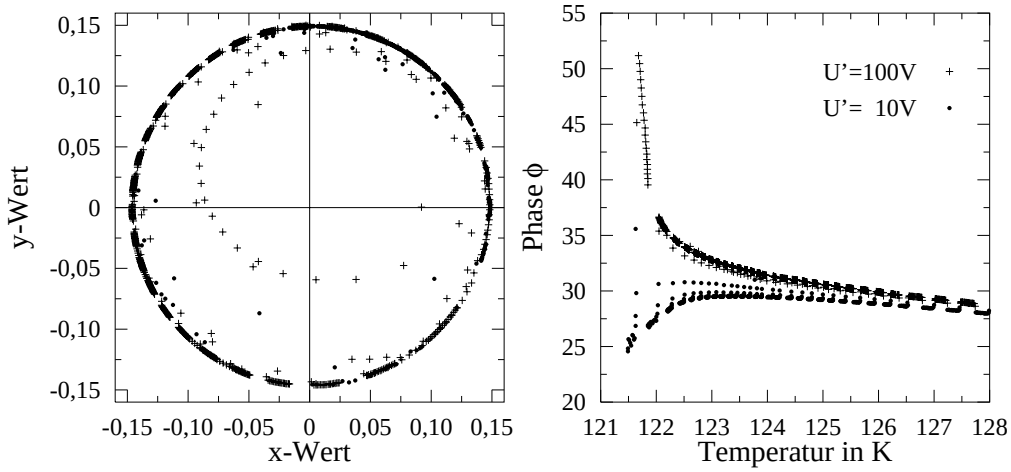


Abbildung 5.1: (x, y)-Lock-In-Werte der SÉNARMONT-Kompensatormessung an KDP {110}-Präparat beim Abkühlen; Temperaturverlauf des Phasenwinkels $\phi = \arctan(y/x)$

Die Auswertung der Lock-In Daten basiert auf der Bestimmung der Phasensprünge $\Delta\phi(T)$ beim Ein bzw. Ausschalten der elektrischen Gleichspannung U' am Meßkristall. Dazu muß die Phase ϕ über 2π hinaus erweitert werden. Das rechte Bild von 5.1 zeigt den temperaturabhängigen Verlauf der erweiterten Phase ϕ. An diese Datenpunkte werden jeweils für die gleiche Spannung lokale Geradenstücke $g_i(T)$ angepaßt. Bei der Temperatur T_e, an der die Spannung ein- bzw. ausgeschaltet wird, entspricht die Differenz der Punkte auf den zugehörigen Geraden dem Phasensprung $\Delta\phi(T_e)$:

$$\Delta\phi(T_e) = g_{i+1}(T_e) - g_i(T_e) \quad \text{mit} \quad \sigma(\Delta\phi) = \sqrt{\sigma_{i+1}^2 + \sigma_i^2}$$

Hierbei berechnet sich der Fehler des Phasensprungs $\sigma(\Delta\phi)$ aus den mittleren quadratischen Meßwertabweichungen σ_i, σ_{i+1} der Geraden $g_i(T)$ und $g_{i+1}(T)$. Die Datenpunkte unmittelbar nach Ein- bzw. Ausschalten der Spannung bleiben bei der Geradenanpassung unberücksichtigt. Nach Gleichung (2.1) kann jetzt mit $\Delta\phi$ die Änderung des Gangunterschieds $\Delta\Gamma$ berechnet werden. Damit können Gangunterschiedsänderungen $\Delta\Gamma$ ab etwa $180 \cdot 10^{-12}$m sicher bestimmt werden.

Die Abbildung 5.1 zeigt einen entgegengesetzten Temperaturverlauf der Kur-

venteilstücke der Phase ϕ bei ein-(100V) und ausgeschalteter (10V)[1] Spannung. Dies ist durch das extreme Anwachsen der piezoelektrischen d_{321} und der elektrooptischen r_{123} Tensorkomponenten in der Nähe der Phasenumwandlung von KDP zu erklären. Dadurch wird das Temperaturverhalten der Phase ϕ unter Spannung (100V) nicht mehr von der temperaturabhängigen Doppelbrechung $(n_3 - n_1)$ sondern vom Temperaturverlauf von d_{321} und r_{123} dominiert.

5.1.2 Interferometer

Für die gemessenen Wechselspannungen an Vergleichs- und Meßkristall (U^Q und U') bei MICHELSON- und JAMIN-Interferometer (siehe Abschnitt 2.2) wird mit 622 Hz eine Frequenz gewählt, die noch weit unterhalb der mechanischen Resonanzen der verwendeten Kristallpräparate liegt. Für das abgeglichene Interferometer wird das Spannungsverhältnis U^Q/U' berechnet, das aus der Meßgleichung (Absolutmethode Gleichung (B.1)) mit angelegtem elektrischen Feld $E'_k = U'/L'_k$ und Durchstrahlungslänge L' die Linearkombination der beteiligten Tensorkomponenten d_{kij} und r_{ijk} bestimmt:

$$k(\text{Int.})\frac{L'_k U^Q}{L'U'} = v_i^d d_i (n_l^* - 1) - v_j^r r_j n_l^{*3} \tag{5.1}$$

Der Vorfaktor k hängt hierbei vom verwendeten Interferometer und der gemessenen Phase ab und ist in den Tabellen (2.2), (2.4) als $\Delta\Gamma = k \cdot U^Q$ angegeben. Beim JAMIN-Interferometer muß außerdem die Polarisationsrichtung beachtet werden, mit der der Quarz-Vergleichskristall durchstrahlt wird (siehe Tabelle (2.5)).

- Bei Raumtemperatur werden die Messungen mit unterschiedlichen Spannungen und an verschiedenen Stellen des Meßkristalls unter Beibehaltung der Durchstrahlungsrichtung wiederholt. Abschließend wird der Mittelwert über die Spannungsverhältnisse gebildet und die Standardabweichung als Fehler angegeben.

- Bei temperaturabhängigen Messungen wird die Spannung am Vergleichskristall meistens konstant gehalten und einzig die Spannung des Meßkristalls zum Abgleichen des Interferometers benutzt. Die Durchstrahlungsstelle des Meßkristalls wird nicht geändert. Um den Temperaturverlauf der Meßwerte näherungsweise zu beschreiben, werden an

[1] Verbleibende Restspannung an Hochspannungsversorgung ORTEC 456

die Meßpunkte mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate nach dem MARQUARDT-LEVENBERG-Verfahren [88] Funktionen angepaßt (unter Verwendung des `Gnuplot`-Computerprogramms [95]).

Wird zum Abgleichen des Interferometers eine zusätzliche Phasenverschiebung der Wechselspannungen, die an Vergleichs- und Meßkristall anliegen, von mehr wie 10° benötigt, so kann oft auf eine schlechte Kontaktierung der Elektroden des Meßkristalls geschlossen werden. Mit den hier verwendeten interferometrischen Meßmethoden können Gangunterschiedsänderungen $\Delta\Gamma$ schon ab etwa $100 \cdot 10^{-12}$m verläßlich detektiert werden.

5.2 Thermische Brechwertänderung

Wird der Meßkristall im JAMIN-Interferometer (Absolutmethode, Abbildung 2.3) einer Temperaturänderung unterworfen, so wandern die Interferenzstreifen, weil sich die Durchstrahlungslänge L'_i und der Brechwert n^*_j des Meßkristalls ändern (Abschnitt 1.5). Das Meßverfahren basiert auf dem einfachen Abzählen, wieviele der Interferenzstreifen in einem bestimmten Temperaturintervall ΔT die Spaltblende passieren. Dazu wird das Interferenzstreifenmuster mit einer am Vergleichskristall anliegenden Wechselspannung von etwa 500 V bei 622 Hz moduliert. Die Abbildung 5.2 zeigt am Beispiel von KDP das x-Meßsignal des Lock-Ins über die Temperatur aufgetragen.

Bei den Nulldurchgängen der Kurve ist die Empfindlichkeit des Lock-Ins auf die Modulation mit dem Vergleichskristall minimal. An diesen Stellen liegt entweder ein Maximum oder Minimum des Interferenzbildes auf der Position der Spaltblende (siehe Abbildungen 2.2, 2.4). Somit markieren drei aufeinanderfolgende Nullstellen das Durchwandern eines kompletten Interferenzstreifens und der Gangunterschied ändert sich um ein λ. Die Nullstellen werden mit Hilfe einer Geradenanpassung an die umgebenden Punkte festgelegt, um das Temperaturintervall $\Delta T = T_e - T_b$ zu bestimmen. Für die Gangunterschiedsänderung ergibt sich bei einer Nullstellenzahl Δz:

$$\begin{aligned}
\Gamma(T_e) - \Gamma(T_b) \quad &= \quad \lambda\Delta Z = \Delta L'_i(n^*_j - 1) + L'_i\Delta n^*_j \\
&\qquad \Delta Z \;=\; (\Delta z - 1)/2 \;:\; \text{Interferenzstreifenzahl} \\
&\text{mit} \quad \Delta L'_i \;=\; L'_i\alpha'_{ii}\Delta T \;:\; \text{Längenänderung (1.11)} \\
&\qquad \Delta n^*_j \;=\; (dn^*_j/dT)\Delta T : \; \text{Brechwertänderung (1.14)}
\end{aligned}$$

Diese Beziehung läßt sich nach der thermischen Brechwertänderung auflösen:

$$\frac{dn^*_j}{dT} = \frac{\lambda\Delta Z}{L'_i\Delta T} - \alpha'_{ii}(n^*_j - 1)$$

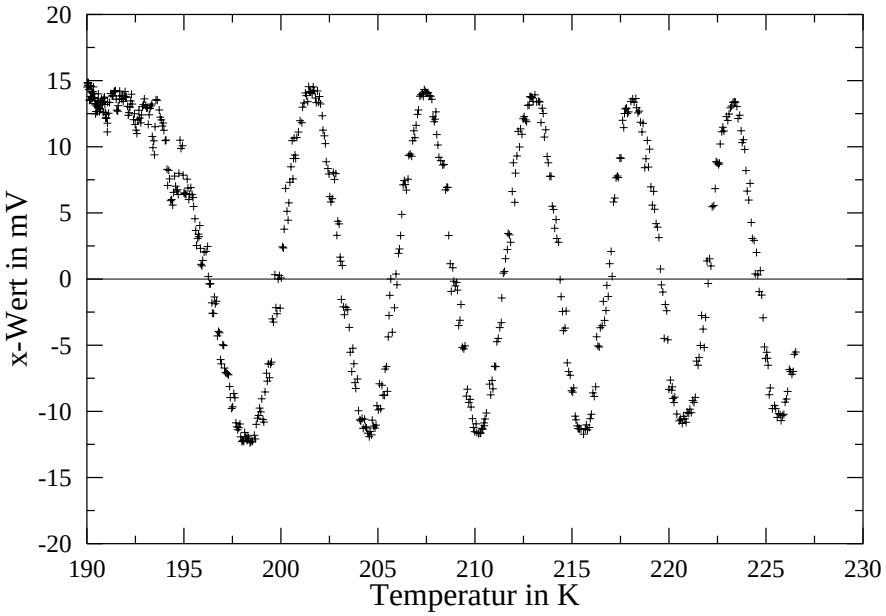


Abbildung 5.2: x-Lock-In-Werte zeigen Wanderung von 5 Interferenzstreifen bei Aufheizmessungen an KDP

Für die Berechnungen von dn_j^*/dT wird das Temperaturintervall zwischen zwei aufeinanderfolgenden Nullstellen[2] bestimmt. Die Ergebnisse für die Brechwertänderungen von KDP beim Aufheizen mit einer Geschwindigkeit von 0,05 bis 0,08 K/s in unterschiedlichen Temperaturintervallen sind in folgender Tabelle zusammengefaßt.

Temperatur-	dn_3/dT in 10^{-6}1/K	
intervalle in K	Einzelwerte	Mittelwert
190-220	-22 bis -28	-26,0(5)
240-260	-25 bis -32	-28,8(11)
270-290	-25 bis -31	-30,2(6)
Literatur [32]:		
290-320		-25,4

Die Tabelle zeigt, daß die Ergebnisse dieses einfachen Meßverfahrens im Vergleich mit dem Literaturwert kritisch zu betrachten sind. Trotzdem gelingt es bei $(NH_4)_9[Cu(S_2O_3)_4]Br_2$ (siehe Abschnitt 5.6.1) den Temperaturverlauf der Brechwerte zuverlässig zu bestimmen.

[2]Durchwandern eines halben Interferenzstreifens

- Ein entscheidender Nachteil dieses Verfahrens ist die Voraussetzung, daß sich die Form der Interferenzstreifen innerhalb des Temperaturintervalls ΔT nicht ändern darf. Außerdem ist die Methode empfindlich gegenüber äußeren Einflüssen, wie der Erwärmung des Modulationskristalls, oder mechanischen Störungen.

- Der große Vorteil besteht in der Verwendung derselben Meßapparatur mit gleichem Kristallpräparat, wie bei piezoelektrischen und elektrooptischen Untersuchungen.

Im Gegensatz zur Messung der thermischen Änderung eines *einzelnen Brechwertes* (dn_j^*/dT) mit dem hier vorgestellten Verfahren kann der thermische Verlauf der *Doppelbrechung* ($(n_j^* - n_l^*)(T)$) mit der SÉNARMONT-Kompensator-Methode mit rotierendem Analysator sehr präzise bestimmt werden [79], [85], [86]:

$$\Gamma(T) = \frac{(2o+1)\lambda}{2\pi}\phi(T) = l_i'(T) \cdot \left(n_j^* - n_l^*\right)(T), \quad \text{mit } o \text{ aus } 0, 1, 2, \ldots$$

So kann die Qualität der dn_j^*/dT und dn_l^*/dT-Werte durch den Vergleich mit einer zusätzlichen Messung der temperaturabhängigen Doppelbrechung kontrolliert werden.

5.3 Temperaturzellen

Die beiden hier kurz vorgestellten Temperaturzellen ermöglichen zum einen Tieftemperaturmessungen bis etwa 30 K und zum anderen Messungen bei hohen Temperaturen bis etwa 900 K. Die Temperaturzellen lassen sich sowohl in den Aufbau des SÉNARMONT-Kompensators mit rotierendem Analysator, als auch in das JAMIN-Interferometer integrieren. Die Berührungsflächen des Kristallpräparates mit den Elektroden der Meßzelle werden zur besseren Kontaktierung mit Gold oder Silber bedampft.

5.3.1 Kryostat

Zur Abkühlung der Kristallpräparate wird ein Kryostat mit Heliumkompressortechnik der Firma LEYBOLD-HERAEUS (ROK 10-300 mit R-210) verwendet. Die Probenkammer des Kryostaten wird auf weniger als 10^{-5}mbar evakuiert und bildet das Isoliervakuum. Auf den Kühlfinger des Kryostaten ist die

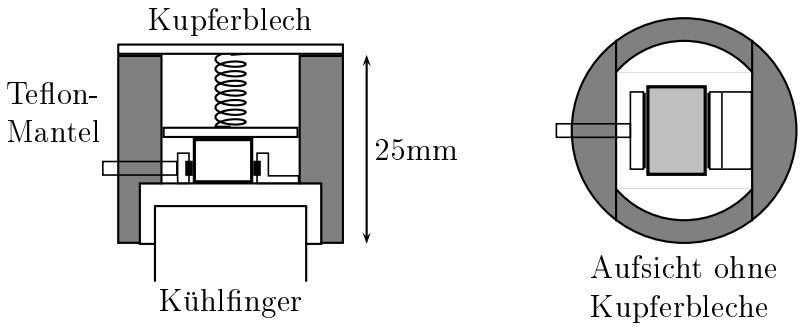


Abbildung 5.3: Präparathalterung für den Kryostaten

Präparathalterung, die Abbildung 5.3 zeigt, montiert. Die Hochspannungszuführung erfolgt über eine Stahlfeder und ein dünnes Kupferblech. Als Nulleiter dient ein Messingblock der direkt auf den Kühlfinger mit Apiezon-N Fett zum besseren Wärmekontakt geklebt ist. Die elektrische Isolation gegen die Hochspannung bildet der Teflon-Aufbau der Halterung. Die Temperaturmessung erfolgt mit zwei Platinmeßwiderständen (Pt-1000), zwischen die der Kristallquader wie abgebildet durch die Führungen der Meßwiderstände leicht eingeklemmt wird. Zum besseren Wärmekontakt werden die Meßwiderstände mit Apiezon-N Fett an die Kristallflächen gekittet. Die Meßzuleitungen der Widerstände bestehen aus lackisolierten Kupferdrähten.

Für die Interferometermessungen muß der Heliumkompressor wegen der starken Erschütterungen abgeschaltet werden. Deshalb werden diese Messungen nur beim Wiederaufheizen durchgeführt.

5.3.2 Ofen

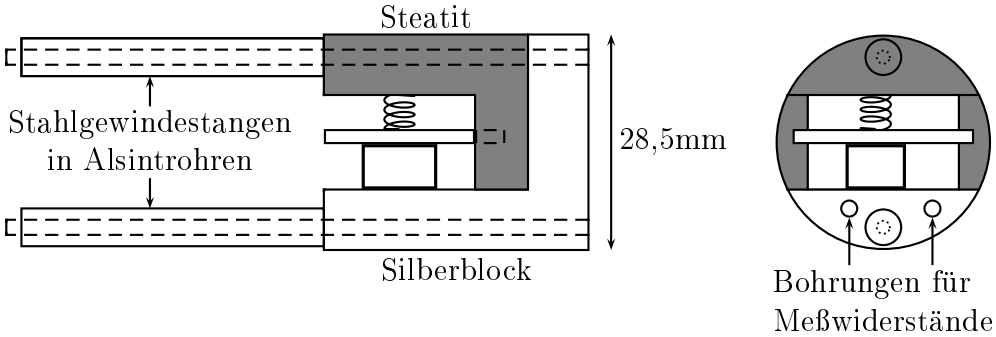


Abbildung 5.4: Präparathalterung für den Rohrofen

Zum Aufheizen der Kristallpräparate wird ein einfacher von SELBACH [86] konstruierter Rohrofen mit einer Länge von 210 mm und einem Durchmesser von 130 mm verwendet. Der Durchmesser der luftgefüllten und mit Kieselglasfenstern abgeschlossenen Probenkammerröhre beträgt 30 mm. In das Zentrum dieser Keramikröhre kann die in Abbildung 5.4 gezeigte Präparathalterung eingesetzt werden. Diese Präparathalterung wird von durch Alsint-Keramikstäbe geschützte Stahlgewindestangen gehalten, die auch zur Justage der Halterung im Ofeninneren dienen. Die Hochspannungszuführung geschieht über einen mit Glasseide isolierten Silberdraht und einer daran befestigten 2mm dicken Silberplatte, die mit einer Stahlfeder auf das Kristallpräparat gedrückt wird. Die Silberplatte ist über die Abdeckung aus Steatit von dem als Nulleiter dienenden Silberblock elektrisch isoliert. Für die Temperaturmessung werden zwei Platinmeßwiderständen (Pt-1000) verwendet, die in die Bohrungen des Silberblockes gesteckt werden. Die Meßzuleitungen sind mit Glasseide isolierte Nickeldrähte. Die Temperaturmessung geschieht hierbei im Gegensatz zur vorher beschriebenen Präparathalterung des Kryostaten *nicht* am Kristallpräparat. Die mit den Platinmeßwiderständen gemessene Temperatur T_g wird mit Hilfe von drei Referenztemperaturen T_r korrigiert.

	T_g	T_r	: Quelle
	K		
Raumtemperatur	298,0	298,0	
Schmelzen von Zink	693,9	692,6	: [44]
Phasenumwandlung von Quarz	835,5	846,5	: [43]

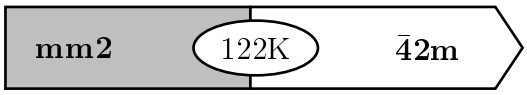
Durch Anpassen eines quadratischen Polynoms an diese Werte ($T_r(T_g)$) läßt sich die korrigierte Temperatur T_{ko} berechnen:

$$T_{ko} = 0,1676 \cdot 10^{-3}\, T_g^2 + 0,8304\, T_g + 35,67 \quad [\mathrm{K}] \tag{5.2}$$

Zur Bestimmung der Schmelztemperatur von Zink, wird ein dünnes Zinkblech zwischen zwei Quarzkristallplatten in die Halterung (Abbilung 5.4) geklemmt. Im Ofen zeigt die plötzliche Verkleinerung des Spalts zwischen den beiden Quarzplatten das Schmelzen an. Die Phasenumwandlung von Quarz wird an den verwendeten Meßpräparaten interferometrisch beobachtet (siehe Abschnitt 5.5).

5.4 Dihydrogen Phosphate: KDP, ADP

5.4.1 KH_2PO_4 (KDP)



Kalium**d**ihydrogen**p**hosphat (Abkürzung: KDP) zeigt bei 122K eine *ferroelektrische* Phasenumwandlung, die schon seit langem intensiv untersucht wird [29], [66]. Die ferroelektrische Tiefphase hat die orthorhombische PSG mm2 und die bei Raumtemperatur stabile paraelektrische Hochphase liegt in der tetragonalen PSG $\bar{4}$2m vor. Die Phasenumwandlung wird durch das Auftreten einer *spontanen Polarisation* parallel $\vec{e}_3$ ($\parallel$ zweizähligen-Achse) in der Tiefphase angezeigt und kann im Rahmen eines Phasenübergangs *2. Ordnung* beschrieben werden. Diese Phasenumwandlung wird zu den *Ordnungs-Unordnungs*-Umwandlungen gezählt [77].

KDP besitzt in der nicht polaren PSG $\bar{4}$2m jeweils zwei unabhängige piezoelektrische und elektrooptische Tensorkomponenten ($d_{123} = d_{231}$, d_{312} und $r_{231} = r_{312}$, r_{123}), so daß zur vollständigen Bestimmung dieser Tensorkomponenten nur zwei Meßpräparate in unterschiedlichen 45°-Schnitten herangezogen werden müssen (siehe Anhang B, transversale Meßanordnung). Für die durchgeführten Messungen wurden ein {110}-Schnitt und ein {011}-Schnitt mit den folgenden Kantenlängen verwendet:

{110}-Schnitt			{011}-Schnitt		
[110]	[$\bar{1}$10]	[001]	[100]	[011]	[0$\bar{1}$1]
10^{-3}m			10^{-3}m		
6,839	8,133	4,152	6,365	7,117	10,265

In der polaren PSG mm2 der ferroelektrischen Tiefphase existieren jeweils 5 unabhängige Tensorkomponenten:

$\vec{E}\parallel[100]^f$	$\vec{E}\parallel[010]^f$	$\vec{E}\parallel[001]^f$		
d_{131}	d_{223}	d_{311}	d_{322}	d_{333}
r_{311}	r_{232}	r_{113}	r_{223}	r_{333}

(5.3)

Eine Bestimmung der einzelnen Komponenten in der Tiefphase wird durch die Ausbildung der ferroelastischen und ferroelektrischen Domänen verhindert [66]. Bezüglich einer Mittelung über Domänen mit antiparallel zueinander ausgebildeter spontaner Polarisation sollten sich die piezoelektrischen und elektrooptischen Effekte gegenseitig aufheben.

Der {110}-Schnitt der tetragonalen Hochphase wird in der orthorhombischen Tiefphase zum Hauptschnitt ($\{100\}^f$). Der {011}-Schnitt hat bezüglich des neuen kristallphysikalischen Bezugssystems der Tiefphase $\{\vec{e}^{\,f}\}$ folgende Orientierung: $\vec{e}_1{}' = [1\bar{1}0]^f$, $\vec{e}_2{}' = [11\sqrt{2}]^f$, $\vec{e}_3{}' = [\bar{1}\bar{1}\sqrt{2}]^f$.

Der Auswertung der Messungen liegen Daten für die thermische Ausdehnung α_{ij} [34] und Brechwerte n_i mit deren Temperaturabhängigkeit dn_i/dT für $\lambda = 633 \cdot 10^{-9}$m [93] zugrunde:

α_{11}	α_{33}	n_1	n_3	dn_1/dT	dn_3/dT
10^{-6}1/K		bei 293K		10^{-6}1/K	
$23,47(21)$	$40,69(2)$	$1,50737$	$1,46685$	$-39,4$	$-25,4$

{110}-Präparat, d_{312}, r_{123}

Die hier vorgestellten Untersuchungen verwenden die *Relativmeßmethode*. Für die Meßgleichung ergibt sich mit $\vec{E}\|[001]$ in transversaler Meßanordnung:

$$\Delta\Gamma = \pm L' E_3' \left(d_{312}(n_3 - n_1) - \frac{1}{2} r_{123} {n_1}^3 \right) \tag{5.4}$$

Das Vorzeichen der Gleichung wird durch die Durchstrahlungsrichtung parallel L' ([110] oder $[\bar{1}10]$, siehe Anhang B) bestimmt. Die Auswertung der Phasensprünge $\Delta\phi$ (siehe Abschnitt 5.1.1) setzt ein ideales Curie-Weiss-Verhalten für den piezoelektrischen Koeffizienten d_{312} voraus:

$$d_{312}(T) = \frac{-1,894}{T - T_k} 10^{-9} \left[\frac{\mathrm{m}}{\mathrm{V}}\right] \quad \text{mit} \quad T_k = 121,65\mathrm{K} \tag{5.5}$$

Die kritische Temperatur T_k wird dabei aus dem Temperaturverlauf der Phasensprünge $\Delta\phi(T)$ ermittelt. Mit dem Raumtemperaturwert $d_{312}(293\mathrm{K}) = -11,04(4)10^{-12}$m/V kann dann Gleichung (5.5) bestimmt werden. Beziehung (5.5) konnte durch einzelne Interferometermessungen zwischen 130K und 210K im Rahmen der Meßgenauigkeit bestätigt werden.

Die Abbildung 5.5 zeigt den Temperaturverlauf des elektrooptischen Koeffizienten r_{123}, der aus den gemessenen Phasensprüngen $\Delta\phi$ mit Meßgleichung (5.4) bestimmt wird. Zusätzlich ist der durch Gleichung (5.5) vorgegebene Verlauf von $-d_{312}(T)$ eingezeichnet. Die Meßkurven beziehen sich auf unterschiedliche Durchstrahlungsrichtungen: $+$ $\vec{k}\|[\bar{1}10]$ und $\times, \bullet$ $\vec{k}\|[110]$. Der berechnete Fehler der einzelnen Meßwerte (siehe Abschnitt 5.1.1) entspricht der dargestellten Punktgröße. In der Nähe der Phasenumwandlung wachsen

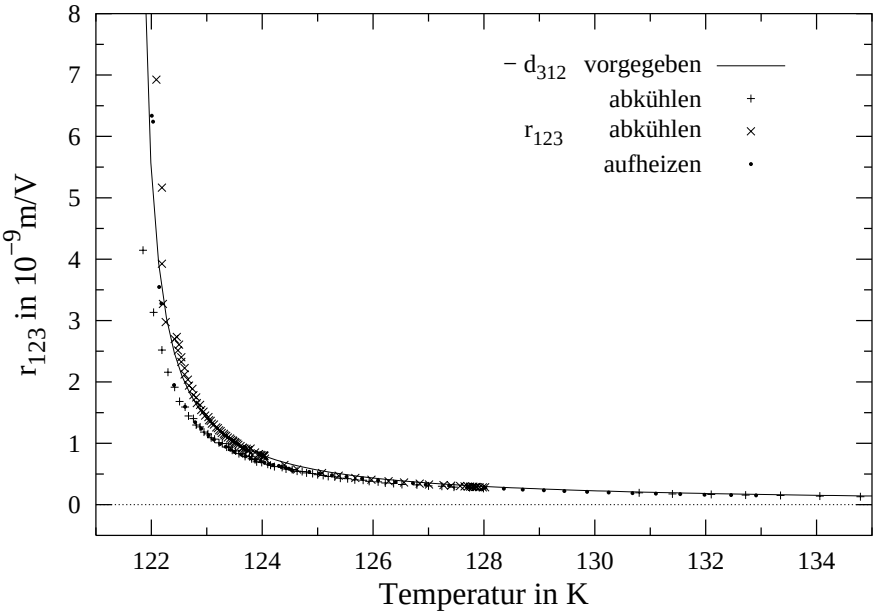


Abbildung 5.5: Aus SÉNARMONT-Kompensatormessungen an einem KDP {110}-Präparat gewonnene Daten für r_{123} bei vorgegebenem d_{312}

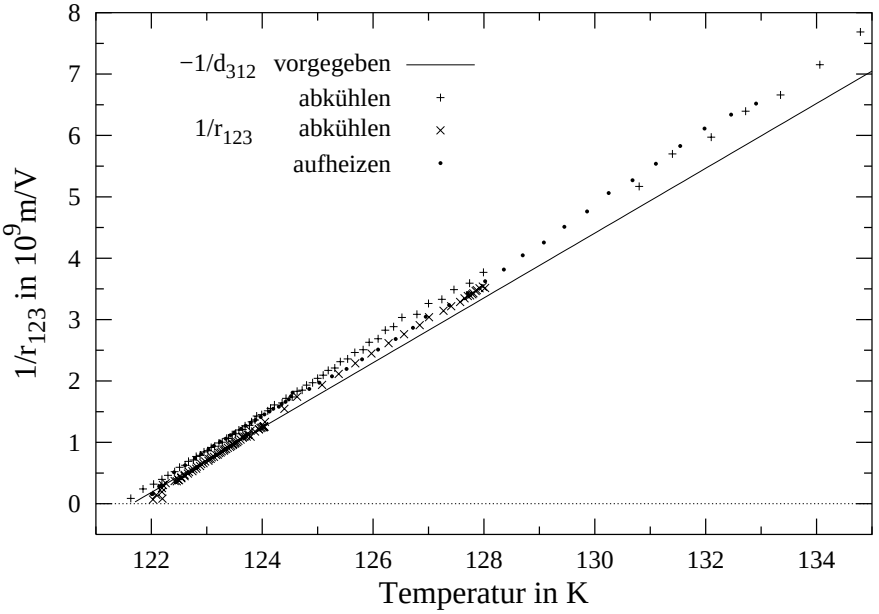


Abbildung 5.6: Reziproke Darstellung von Abb. 5.5 zur Bestimmung der CURIE-WEISS-Konstanten

die Meßwerte von r_{123} um 3 Größenordnungen gegenüber dem Raumtemperaturwert.

Die Abbildung 5.6 des reziprok dargestellten Verlaufs der Meßkurven läßt auch für r_{123} das ideale CURIE-WEISS-Verhalten deutlich erkennen:

$$r_{123}(T) = \frac{C_r}{T - T_k} \tag{5.6}$$

Die CURIE-WEISS-Konstanten C_r und kritischen Temperaturen T_k für die einzelnen Meßkurven sind in Tabelle 5.1 zusammengefaßt und mit Literaturwerten [31] verglichen. Der in Klammern angegebene Fehler bezieht sich auf die letzte noch berücksichtigte Stelle. Die Ergebnisse zeigen eine sehr gute Übereinstimmung innerhalb ihrer Fehlerintervalle und werden durch die Literaturwerte bestätigt.

	C_r	T_k	$r_{123}(293\text{K})$
	10^{-9}Km/V	K	10^{-12}m/V
+	$1,748(6)$	$121,5(9)$	$10,18(7)$
×	$1,742(6)$	$121,8(7)$	$10,16(6)$
•	$1,737(9)$	$121,7(10)$	$10,13(8)$
Literatur [31]	$1,8$	122	$10,3(1)$

Tabelle 5.1: Ergebnisse aus Abb. 5.5 und 5.6 für Gleichung (5.6)

Zusätzlich kann noch der polarisationsoptische Tensor m_{123} aus Beziehung (3.9) bei bekanntem CURIE-WEISS-Gesetz der relativen Dielektrizitätskonstanten ($\in_{33}$ (293K) = 21[33], $C_{\in -1}$ = 3400K) und mit gemessenem $C_r = 1,742(6) \cdot 10^{-9}\text{Km/V}$, $T_k = 121,65\text{K}$ bestimmt werden:

$$m_{123}(T) = 0,0574(2)\frac{\text{m}^2}{\text{C}} \tag{5.7}$$

Gleichung (5.7) zeigt die Temperaturunabhängigkeit von m_{123}. Dies bedeutet, daß der Temperaturverlauf von r_{123} durch $\in_{33}(T)$ bestimmt wird.

In der ferroelektrischen Tiefphase liegen Domänen vor. Sie verursachen einen Einbruch der Intensität I_n des normierten Lock-In-Meßsignals der sich stabilisiert, so daß die Meßwerte wieder einen Kreis in der x, y-Darstellung beschreiben (siehe Abbildung 5.7). Das Einschalten der Spannung zeigt keinen Phasensprung sondern einzig einen Intensitätssprung mit konstantem Betrag.

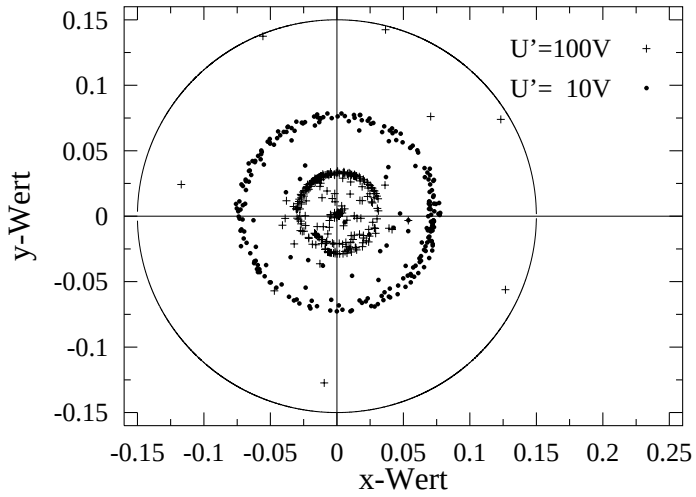


Abbildung 5.7: (x, y)-Lock-In-Werte aus SÉNARMONT-Kompensatormessung in der Tiefphase (120,7K - 121,9K) an KDP {110}-Präparat

{011}-Präparat, $\mathbf{d_{123}}$, $\mathbf{r_{231}}$

Die Meßgleichung der *Relativmeßmethode* ist mit $\vec{E}'\|[100]$ eine Beziehung vom Typ (5.4):

$$\Delta\Gamma = \pm L' E_1' \left(d_{123}(n_1 - n_3') - \frac{1}{2} r_{231} {n_3'}^3 \right), \quad n_3' = \frac{1}{\sqrt{\frac{1}{2}\left(\frac{1}{n_1^2} + \frac{1}{n_3^2}\right)}} \tag{5.8}$$

Der Temperaturverlauf der Tensorkomponenten d_{123} kann nicht wie im vorherigen Abschnitt aus einem idealen CURIE-WEISS-Verhalten gefolgert werden, so daß zur Auswertung der Meßgleichung (5.8) die *Absolutmeßmethode* herangezogen werden muß, die eine Trennung von d_{123} und r_{231} erlaubt ($\vec{E}'\|[100]$):

$$\text{Pol.}\|\vec{E}': \quad \Delta\Gamma = \pm L' E_1' d_{123}(n_1 - 1) \tag{5.9}$$

$$\text{Pol.} \perp \vec{E}': \quad \Delta\Gamma = \pm L' E_1' \left(d_{123}(n_3' - 1) + \frac{1}{2} r_{231} {n_3'}^3 \right) \tag{5.10}$$

Die Gleichung (5.9) mit Polarisationsrichtung (Pol.) des eingestrahlten Lichtes parallel zur elektrischen Feldrichtung ($\vec{e}_1{}'$) wird zur Bestimmung von $d_{123}(T)$ herangezogen. Damit läßt sich dann aus Beziehung (5.10) oder (5.8) $r_{231}(T)$ berechnen.

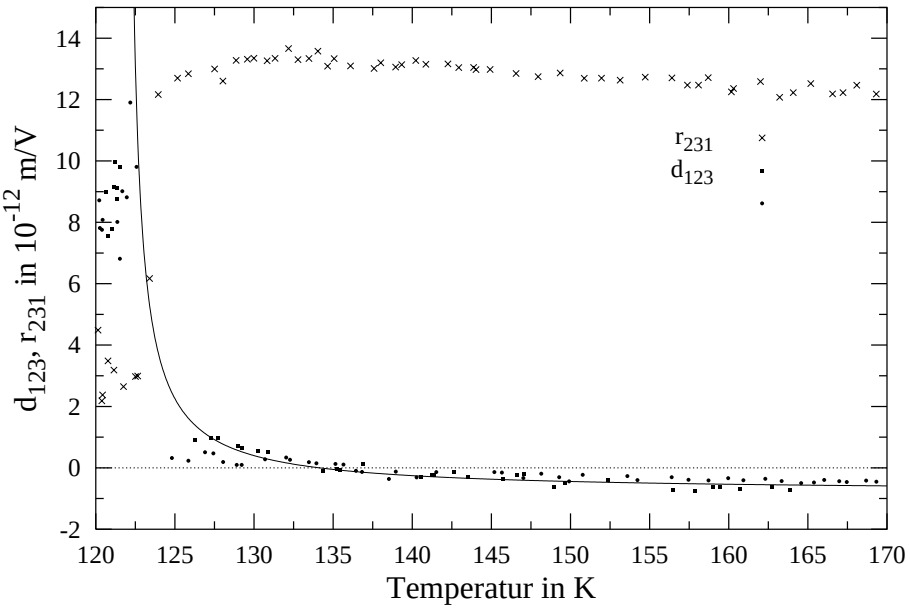


Abbildung 5.8: Aus Interferometermessungen an einem KDP {011}-Präparat beim Aufheizen gewonnene Daten für d_{123} und r_{231}

Die Abbildung 5.8 zeigt die Messungen mit der Absolutmethode, für die das JAMIN-Interferometer (Abschnitt 2.2.2) eingesetzt wurde. Das Abgleichen des Interferometers bei der Phasenumwandlung ist schwierig, so daß im zugehörigen Temperaturbereich nur wenige Meßpunkte aufgenommen werden konnten. Die piezoelektrische Komponente d_{123} fällt beim Aufheizen über die Phasenumwandlung schnell ab. d_{123} zeigt bei $T = 135(1)$K einen Vorzeichenwechsel. Folgende Funktion beschreibt das thermische Verhalten von d_{123} in der Hochphase:

$$d_{123}(T) = \frac{9,7(7)}{T - 121,80(6)\mathrm{K}} 10^{-12} \left[\frac{\mathrm{m}}{\mathrm{V}}\right] - 0,79(5) \cdot 10^{-12} \left[\frac{\mathrm{m}}{\mathrm{V}}\right] \qquad (5.11)$$

Der Raumtemperaturwert von d_{123} berechnet sich zu $-0,73(5) \cdot 10^{-12}$m/V (Literatur [90]: $0,65(2) \cdot 10^{-12}$m/V).

Im Gegensatz zu d_{123} zeigt r_{231} beim Aufheizen über die Phasenumwandlung ein schnelles Anwachsen auf $13,5(2) \cdot 10^{-12}$m/V und fällt dann linear zum Raumtemperaturwert von $r_{231}(293\mathrm{K}) = 8,89(5) \cdot 10^{-12}$m/V (Literatur [90]: $8,6(2) \cdot 10^{-12}$m/V) ab.

Dieses Verhalten wird auch durch die Ergebnisse der SÉNARMONT-Kompen-

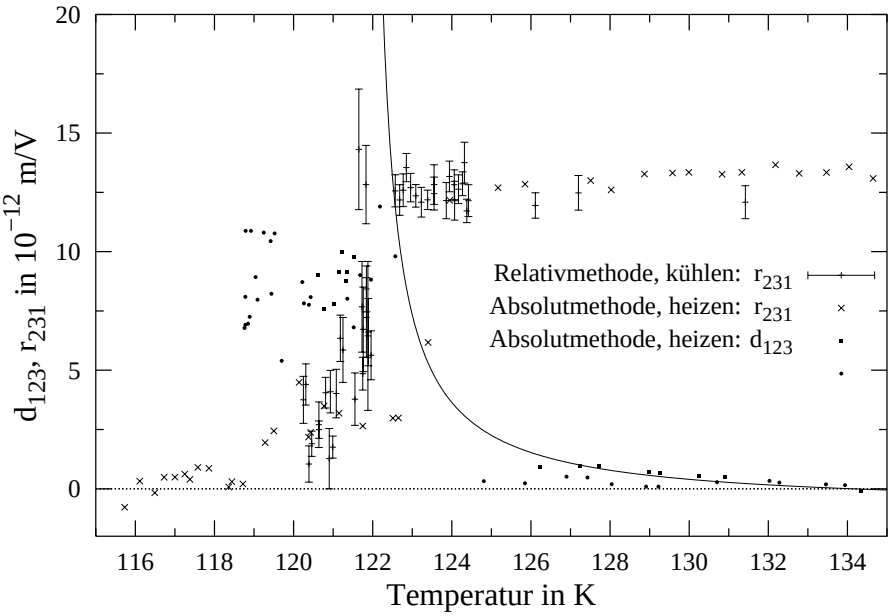


Abbildung 5.9: Vergleich der Messungen aus Abb. 5.8 mit SÉNARMONT-Kompensatormessungen am Phasenübergang des KDP-{011}-Präparats[3]

satormessungen aus Abbildung 5.9[3] an der Phasenumwandlung bestätigt. Der Einfluß von d_{123} auf die r_{231} Tensorkomponente liegt hierbei aufgrund des kleinen Faktors ($(n_1 - n_3') \approx 0,021$) in der Meßgleichung (5.8) der Relativmethode innerhalb der eingezeichneten Fehlerintervalle.

Das Intensitätssignal I_n des Lock-Ins hat in der Tief- und in der Hochphase annähernd den gleichen Wert wie die x, y-Darstellung aus Abbildung 5.10 verdeutlicht. Beim Aufheizen aus der Tiefphase setzt $1,30$K vor der Phasenumwandlungstemperatur ($T_k = 122,15(2)$K) ein spiralförmiges Abnehmen der Intensität ein. An der Phasenumwandlung springt die Intensität dann wieder auf den ursprünglichen Wert. Deswegen reicht die Betrachtung des Phasenwinkels ϕ sowohl in der Hoch- wie in der Tiefphase zur Auswertung der Meßdaten aus.

Für die Interferometermessungen in der Tiefphase zeigt sich, daß eine Trennung der piezoelektrischen von den elektrooptischen Einflußgrößen möglich ist. So wird bei Polarisationsrichtung des eingestrahlten Lichtes parallel des angelegten elektrischen Feldes (Pol.$\|\vec{E}'\|[\bar{1}10]^f$) die Gangunterschiedsänderung $\Delta\Gamma$ nur durch d_{131} und d_{223} bestimmt. Ist die Polarisationsrichtung des

[3]nur jeder 2. Meßwert der Kompensatormessungen ist eingezeichnet

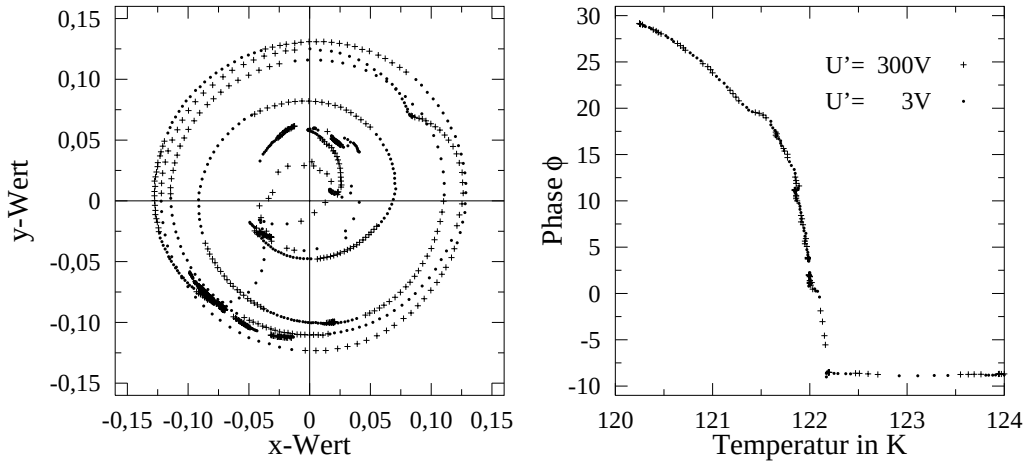


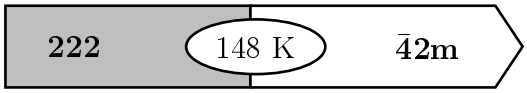
Abbildung 5.10: (x, y)-Lock-In-Werte der SÉNARMONT-Kompensatormessung aus Abb. 5.9 am KDP-{011}-Präparat beim Aufheizen

Lichtes senkrecht zu $\vec{E}'$, so sind zusätzlich r_{311} und r_{232} zu beachten (siehe Tabelle (5.3)). Mit der Näherung $n_1^f \approx n_2^f$ für die Brechwerte der Tiefphase und unter Verwendung der Brechwerte der Hochphase kann ein piezoelektrischer Wert d^f in der Tiefphase aus den Interferometermessungen (Pol.$\|\vec{E}'$) abgeschätzt werden:

$$d^f = 8,5(5) \cdot 10^{-12}\mathrm{m/V}$$

Damit läßt sich dann auch ein elektrooptischer Wert r^f mit den anderen Interferometermessungen (Pol. $\perp \vec{E}'$) ermitteln (Abbildungen 5.8 und 5.9). Der drastische Einbruch von r^f in der Tiefphase kann auf die Ausbildung der Domänen zurückgeführt werden. Über idealverteilte Domänen mit unterschiedlicher spontaner Polarisation sollten r^f und d^f durch gemeinsames Durchstrahlen zu Null gemittelt werden.

5.4.2 $NH_4H_2PO_4$ (ADP)



Ammonium**d**ihydrogen**p**hosphat (Abkürzung: ADP) zeigt bei 148 K eine *antiferroelektrische* Phasenumwandlung, die von *1. Ordnung* ist [66],[69]. In der Hochphase ist ADP isomorph zu KDP, so daß auch hier zur vollständigen

Bestimmung der piezoelektrischen und elektrooptischen Tensorkomponenten zwei unterschiedliche 45°-Präparate ausreichen. Die Kantenlängen der verwendeten {110}- und {101}-Schnitte sind in folgender Tabelle zusammengefaßt:

{110}-Schnitt			{011}-Schnitt		
[110]	[$\bar{1}$10]	[001]	[101]	[010]	[$\bar{1}$01]
10^{-3}m			10^{-3}m		
9,347	5,846	4,292	6,373	4,407	7,047

Optische Untersuchungen in der Tiefphase können aufgrund der feinen irreparablen Zersplitterung des Kristallpräparates beim Phasenübergang nicht durchgeführt werden. Die Zerstörung des Präparates setzt für Temperaturen kleiner als 147K ein.

Für die Auswertung der Messungen werden folgende Daten verwendet, wobei auch die quadratische thermische Ausdehnung β_{ij} [34] berücksichtigt wird:

α_{11}	α_{33}	β_{11}	β_{33}	n_1	n_3	dn_1/dT	dn_3/dT
10^{-6}1/K		10^{-9}1/K		bei 293K		10^{-6}1/K	
33,38(4)	4,21(4)	50(2)	−36(1)	1,52195	1,47727	−50,8	0
nach [34]				nach [93], $\lambda = 633 \cdot 10^{-9}$m			

Auffällig ist die extrem anisotrope Temperaturabhängigkeit der Brechwerte (dn_1/dT, dn_3/dT), die auch die beobachtete sehr schnelle Änderung der Doppelbrechung ($n_1 - n_3$) mit der Temperatur erklärt. Für ein zügiges Durchfahren eines großen Temperaturbereichs sind deshalb die im folgenden vorgestellten Interferometermessungen der Methode des SÉNARMONT-Kompensators vorzuziehen.

{110}-Präparat, d_{312}, r_{123}

Zur Bestimmung der d_{312} und r_{123} Komponenten wird das elektrische Feld ($\vec{E}'$) parallel der [001]-Richtung angelegt und das {110}-Präparat senkrecht (*transversale* Meßanordnung) dazu durchstrahlt. Die Abbildung 5.11 zeigt die beiden Interferometermeßreihen. Aus dem Datensatz, in der die Polarisationsrichtung des eingestrahlten Lichtes parallel zum elektrischen Feld (Pol.$\|\vec{E}'$) ist, wird mit der zugehörigen Meßgleichung vom Typ (5.9) die d_{312}

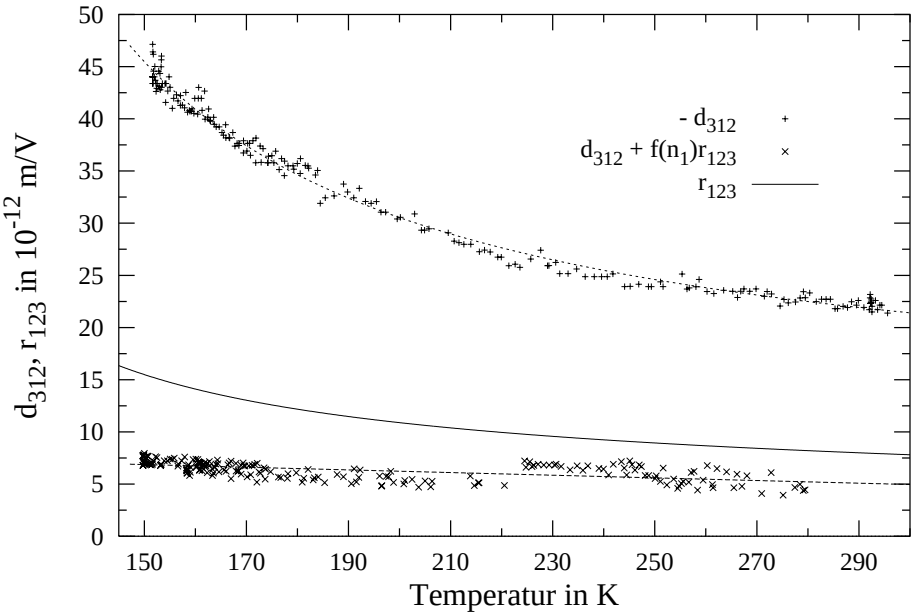


Abbildung 5.11: Aus Interferometermessungen an ADP {110}-Präparaten beim Aufheizen gewonnene Daten für d_{312} und r_{123}, $\mathrm{f}(n_1) = \frac{1}{2}n_1^3/(n_1 - 1)$

Komponente bestimmt. Aus dem zweiten Datensatz mit Polarisationsrichtung des Lichtes senkrecht zur E-Feldrichtung (Pol. $\perp \vec{E}$) führt die Meßgleichung vom Typ (5.10) zur direkten Bestimmung von

$$d_{312} + f(n_1)r_{123} \quad \text{mit} \quad f(n) = \frac{1}{2}n^3/(n-1).$$

Die Meßdaten können mit folgenden Gleichungen näherungsweise beschrieben werden:

$$\left.\begin{aligned} -d_{312}(T) &= \frac{2,3(1)\cdot 10^3}{T - 84(3)} + 10,8(5) \\ d_{312} + f(n_1)r_{123} &= -0,013(1)T + 5,3(1) \\ r_{123}(T) &= \frac{0,62(2)\cdot 10^3}{T - 92(2)} + 5,1(1) \end{aligned}\right\} 10^{-12}\left[\frac{\mathrm{m}}{\mathrm{V}}\right]$$

Die Gleichungen für $d_{312}(T)$ und $r_{123}(T)$ zeigen eine große Abweichung der Curie-Weiss-Temperaturen (84(3)K bzw. 92(2)K) von der Phasenübergangstemperatur bei 148K. Die Meßergebnisse stimmen innerhalb der Feh-

lerintervalle mit den Literaturdaten [90], [30] überein:

	d_{312}		r_{123}	
	10^{-12}m/V			
	bei 173K	bei 293K	bei 173K	bei 293K
	$-36,5(15)$	$-22,9(5)$	$12,7(3)$	$8,2(2)$
Literatur [30]	$34,5$	$23,8(12)$	$13,3(3)$	$7,7(3)$

Die Berechnung von $m_{123}(T)$ nach Gleichung (3.9) unter Verwendung der temperaturabhängigen dielektrischen Konstanten $\in_{33}(T) = 7,0 + 2,67 \cdot 10^3\mathrm{K}/(T + 14\mathrm{K})$ [90] führt zu:

$$m_{123}(T) = 0,096\frac{(T + 30\mathrm{K})(\mathrm{T} + 14\mathrm{K})}{(T + 460\mathrm{K})(\mathrm{T} - 90\mathrm{K})} \quad \frac{\mathrm{m}^2}{\mathrm{C}} \tag{5.12}$$

Diese Gleichung zeigt eine Temperaturabhängigkeit von m_{123} im Gegensatz zu dem konstanten m_{123}-Wert von KDP, so daß das Temperaturverhalten von $r_{123}(T)$ nicht ausschließlich von $\in_{33}(T)$ bestimmt wird.

{011}-Präparat, $\mathbf{d_{123}}$, $\mathbf{r_{231}}$

Die Vorgehensweise zur Berechnung der in Abbildung 5.12 dargestellten Meßwerte $d_{123}(T)$ und $r_{231}(T)$ aus den Interferometerdaten geschieht analog den KDP Messungen (siehe 5.4.1). Die d_{123}-Komponente zeigt einen annähernd linearen Temperaturverlauf:

$$\left.\begin{array}{rcrcl} d_{123}(T) & = & -0,0284(4)T & + & 0,93(2) \\ r_{231}(T) & = & 0,7(1)\cdot 10^{-3}T^2 - 0,12(2)T & + & 24,5(8) \end{array}\right\} 10^{-12}\left[\frac{\mathrm{m}}{\mathrm{V}}\right] \tag{5.13}$$

Mit der Beziehung für d_{123} lassen sich aus den Meßdaten die r_{231}-Komponenten berechnen. Ein Vergleich der Raumtemperaturwerte (293K) mit den Literaturdaten zeigt folgende Tabelle:

	d_{123}	r_{231}
bei 293K	10^{-12}m/V	
	$0,36(2)$	$22,4(9)$
Literatur [90]	$0,88$	$23,4(3)$

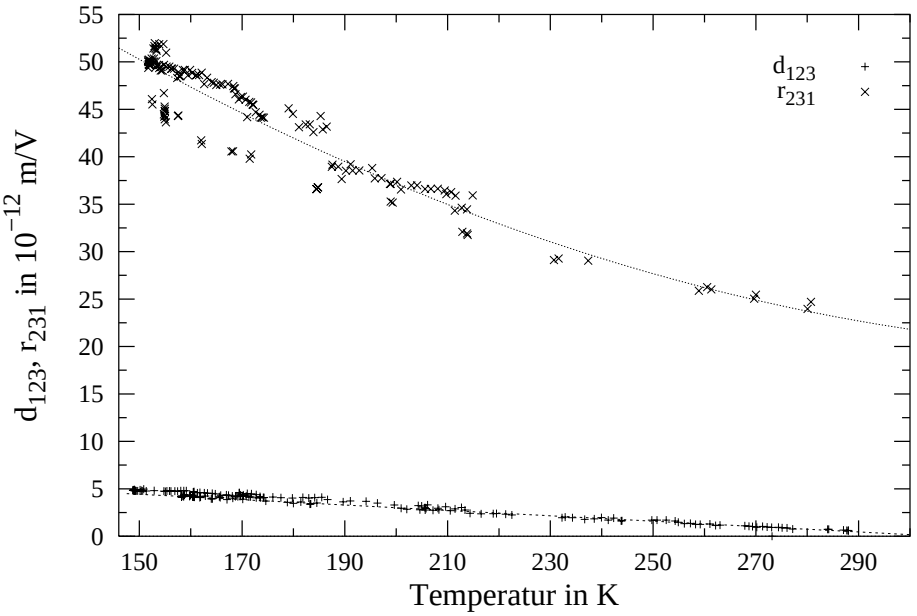


Abbildung 5.12: Aus Interferometermessungen an ADP {011}-Präparaten beim Aufheizen gewonnene Daten für d_{123} und r_{231}

5.4.3 Bemerkungen

Die Raumtemperaturwerte der gemessenen elektrooptischen Konstanten sind im Vergleich mit denen der d^{SHG}-Tensorkomponenten (Literaturwerte [33]) um mehr als eine Größenordnung größer:

	r_{123}	r_{231}	d^{SHG}_{312}	d^{SHG}_{123}
	bei $\lambda = 633 \cdot 10^{-9}$m		bei $\lambda = 1064 \cdot 10^{-9}$m	
	10^{-12}m/V			
KDP	10,16(6)	8,89(5)	0,39(1)	0,39(2)
ADP	8,3(2)	22,4(9)	0,47	0,47

Weil die d^{SHG}-Komponenten über Gleichung (3.7) ungefähr dem elektronischen Anteil r^e der elektrooptischen Konstanten entsprechen, kann gefolgert werden, daß der elektrooptische Gesamteffekt hauptsächlich durch seinen ionischen Anteil r^{ion} bestimmt wird (siehe Gleichung (3.1)):

$$r^e_{ijk} \ll r^{\text{ion}}_{ijk} \quad \Rightarrow \quad r^{\varepsilon}_{ijk} = r^{\text{ion}}_{ijk}$$

Shih und Yariv [25] berechnen die Raumtemperaturwerte für r_{123} unter Verwendung von Bindungssuszeptibilitäten nach Gleichung (3.17). Dabei zeigt

sich, daß die Berücksichtigung nur der P − O-Bindungen in den $[PO_4]$-Tetraedern für die Bestimmung ausreichend ist. Diese Betrachtungsweise führt zu folgender Beziehung:

$$r^{\varepsilon}_{123} = \frac{\in^{\varepsilon}_{33} - n_3^2}{n_1^4}\, 2,47 \cdot 10^{-12} \frac{\mathrm{m}}{\mathrm{V}} \tag{5.14}$$

Die mit dieser Gleichung berechneten Konstanten für KDP, deuteriertes DKDP und ADP liefern eine gute Übereinstimmung mit den bei Raumtemperatur gemessenen Werten [25] (maximal 10% Abweichung bei DKDP). Die Gleichung (5.14) zeigt ähnlich wie Beziehung (3.9) unter Beachtung von (5.7) die enge Verknüpfung zwischen elektrooptischem und dielektrischem Verhalten.

In KDP ergibt das Einsetzen der Temperaturabhängigkeit von $\in_{33}$ (siehe vor Gleichung (5.7)) und das Vernachlässigen von n_3^2 in der Nähe der Phasenumwandlung eine CURIE-WEISS-Konstante für r^{ε}_{123} von $C_r = 1,71(1) \cdot 10^{-9}$Km/V, die mit den Werten aus Tabelle 5.1 von z.B. $1,742(6) \cdot 10^{-9}$Km/V für r_{123} vergleichbar ist. Die entsprechende Berechnung in ADP, wo das Verhältnis zwischen r_{123} und $(\in_{33} -1)$ temperaturabhängig ist (siehe Gleichung (5.12)), führt nur zu einer schlechten Beschreibung des gemessenen Temperaturverlaufs von r_{123}.

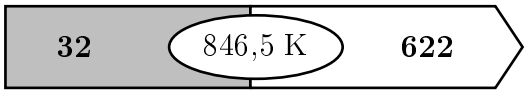
Das Auftreten einer spontanen Polarisation in $\vec{e}_3$-Richtung in der Tiefphase führt zum Divergieren der dielektrischen Konstanten $\in_{33}$ bei der Phasenumwandlung ($\in_{33} \to \infty$) [12], [69]. Dies kann durch das *Weichwerden* eines optischen Phonons (siehe Abschnitt 4.3) begründet werden, dessen Frequenz ω_s über die LYDDANE-SACHS-TELLER-Relation mit $\in_{33}$ in Beziehung steht ($\omega_s^2 \sim 1/\in_{33}$) [12]. Eine Taylorentwicklung der freien Energiedichte $\hat{F}$ nach der Polarisation P kann entsprechend der Entwicklung der freien Enthalpie nach η (Gleichung (4.3)) unter Berücksichtigung des feldabhängigen linearen Terms $(-EP)$ durchgeführt werden. Die erste Minimumbedingung $(\partial \hat{F}/\partial P = 0)$ führt zu [12]:

$$E = \hat{A}(T)P + \hat{B}(T)P^3 + \hat{C}(T)P^5 + \cdots$$

Der Vorfaktor $\hat{A}(T)$ des linearen Terms kann direkt mit einer reziproken elektrischen Suszeptibilität identifiziert werden. Aufgrund der gleichen Argumentation wie in Abschnitt 4.1 kann $\hat{A}(T)$ gleich $\hat{a}(T - T_c)$ gesetzt werden und es ergibt sich das ideale CURIE-WEISS-Verhalten für $\in_{33}$:

$$\in_{33} -1 = \frac{C_{\in -1}}{T - T_c}$$

5.5 SiO_2, α-Quarz



Die Untersuchung der Phasenumwandlung von Quarz hat eine lange Tradition [43]. Quarz liegt in der Tiefphase (α-Phase) in der trigonalen PSG 32 vor und geht bei 846,5K in die hexagonale PSG 622 der Hochphase (β-Phase) über. In dem schmalen Temperaturbereich von 1,8K unterhalb der Übergangstemperatur liegt eine inkommensurable Zwischenphase vor [41], [46]. Die Phasenumwandlung ist von displazivem-(rotativem-)Typ. In einer einfachen Modellvorstellung kann die Struktur als aus eckenverknüpften starren [SiO_4]-Tetraedern bestehend angesehen werden, die in der α-Phase bezogen auf die Anordnung in der β-Phase gegeneinander verdreht sind. Der Drehwinkel ϕ der Tetraeder um die zweizählige-Achse in der PSG 32 wird als Ordnungsparameter η angesehen [42], [47]. Der Phasenübergang ist von *1. Ordnung* [43].

Für α-Quarz mit PSG 32 sind jeweils zwei unabhängige piezoelektrische und elektrooptische Tensorkomponenten zu bestimmen, die sich für β-Quarz mit PSG 622 auf jeweils eine Komponente reduzieren. Zur unabhängigen Messung dieser Komponenten reichen die angegebenen Präparat-Schnitte aus (siehe Anhang B):

Präparat	{100}-Schnitt	{101}-Schnitt
PSG 32	$d_{111} = -d_{122} = -d_{212}$ $r_{111} = -r_{221} = -r_{122}$	$d_{123} = -d_{231}$ $r_{231} = -r_{312}$
PSG 622	–	$d_{123} = -d_{231}$ $r_{231} = -r_{312}$

Die untersuchten Präparate wurden aus einem hydrothermal gezüchteten, optisch rechtsdrehenden Quarz-Einkristall geschnitten: Für die durchgeführten Messungen wurden jeweils zwei {100}-Schnitte (Hauptschnitt) und {101}-Schnitte mit folgenden Kantenlängen präpariert:

Nr.	{100}-Schnitt			{101}-Schnitt		
	[100]	[010]	[001]	[$10\bar{1}$]	[010]	[101]
	10^{-3}m			10^{-3}m		
I	6,075	11,644	10,308	7,195	5,232	8,240
II	6,407	12,328	10,288	7,196	5,086	8,239

Bei der Messung ist zu beachten, daß Quarz, der aus der Hochphase abgekühlt wird, in der Tiefphase nach dem DAUPHINÉER Gesetz verzwillingt vorliegt [39], [40]. Die dadurch entstandenen Domänen lassen sich gemäß einer zweizähligen Drehung um die 3-zählige Achse der PSG 32 ineinander überführen, so daß d_{111} und r_{111} im Mittel gleich Null bleiben.

Der Auswertung der Messungen liegen Daten der temperaturabhängigen thermischen Ausdehnung $\alpha_{ii}(T)$ der Brechwerte n_i und deren linearer Temperaturabhängigkeit dn_i/dT zugrunde. $\alpha_{11}(T)$, $\alpha_{33}(T)$ basieren auf der von KIHARA [44] röntgenografisch untersuchten Temperaturabhängigkeit der Gitterkonstanten, die durch CARPENTER et al. [45] bestätigt wird.

$$\begin{aligned} \alpha_{11}(T) &= 0,51(1)\big[848,3(2) - T\big]^{-0,574(8)} \cdot 10^{-3}1/\mathrm{K} \\ \alpha_{33}(T) &= 0,25(2)\big[847(1) \quad - T\big]^{-0,546(14)} \cdot 10^{-3}1/\mathrm{K} \end{aligned}$$

n_1	n_3	dn_1/dT	dn_3/dT
bei 293K		$10^{-6}1/\mathrm{K}$	
$1,542648$	$1,551704$	$-5,49$	$-6,53$

nach [93], $\lambda = 633 \cdot 10^{-9}\mathrm{m}$

Wegen der geringen Größe der elektrooptischen und elektrostriktiven Tensorkomponenten von Quarz, wird das JAMIN-Interferometer für die im weiteren beschriebenen Messungen eingesetzt. Beim Überschreiten der Phasenumwandlung ändert sich das Interferenzstreifenmuster drastisch und in der Hoch- (β-) Phase konnten keine Messungen mehr aufgrund des schlechten Interferenzbildes durchgeführt werden. Außerdem werden die Interferometermessungen bei hohen Temperaturen (> 650K) durch Luft-Konvektion im Ofen erschwert. Die im Ofen gemessenen Temperaturen wurden mit Beziehung (5.2) korrigiert unter Verwendung der in der Literatur [43] angegebenen Phasenumwandlungstemperatur von Quarz ($T_k = 846,5$K, siehe Abschnitt 5.3.2).

5.5.1 {100}-Präparat, d_{111}, r_{111}

Die Meßgleichungen der *Absolutmeßmethode* ergeben sich bei Verwendung des Hauptschnittes ({100}-Präparat) mit $\vec{E}' \| [100]$ und Durchstrahlungsrichtung $L' \| [010]$ zu (siehe Anhang B):

$$\text{Pol.} \| \vec{E}' : \qquad \Delta\Gamma = -L'E_1' \left(d_{111}(n_1 - 1) + \frac{1}{2} r_{111} {n_1}^3 \right) \tag{5.15}$$

$$\text{Pol.} \perp \vec{E}' : \qquad \Delta\Gamma = -L'E_1' d_{111}(n_3 - 1) \tag{5.16}$$

Aus Gleichung 5.16 kann direkt die d_{111}-Komponente bestimmt werden. Die Abbildung 5.13 zeigt die interferometrisch erzielten Ergebnisse im Vergleich mit den Literaturdaten [35], die aus kapazitiven Messungen an Quarzstäben in der Nähe der Resonanzfrequenzen bestimmt wurden.

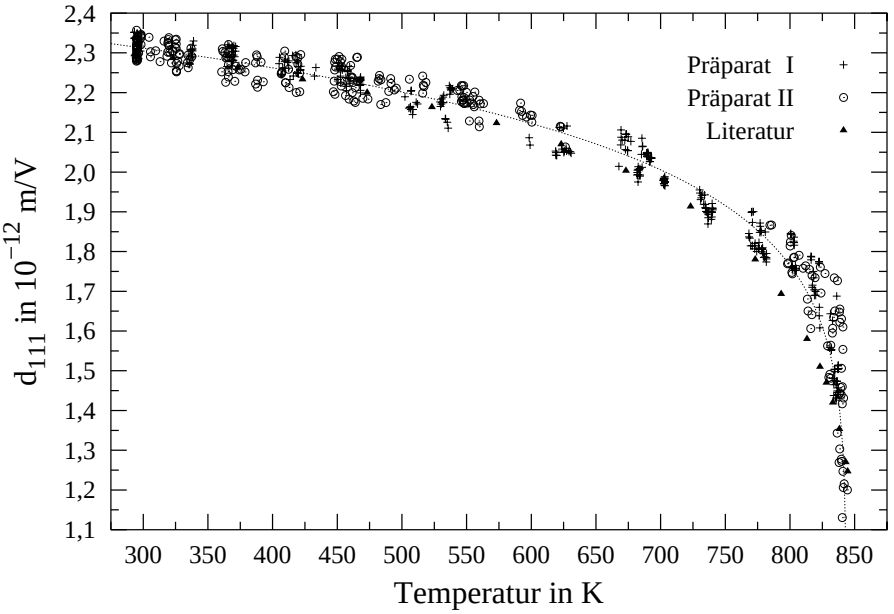


Abbildung 5.13: $d_{111}(T)$ aus Interferometermessungen an {100}-Präparaten I, II von Quarz und Literaturdaten [35]

Folgende Funktion mit kritischem Exponenten e und Übergangstemperatur T_k kann an den Temperaturverlauf der Meßdaten angepaßt werden:

$$d_{111}(T) \quad = \quad c + v(T_k - T)^e \qquad \text{für } T \leq T_k \tag{5.17}$$

Für eine Beschreibung im Rahmen eines Phasenübergangs 1. Ordnung ist $c \neq 0$ und entsprechend $d_{111}(T_k) \neq 0$. Dagegen führt die Wahl von $c = 0$ mit $d_{111}(T_k) = 0$ auf einen Phasenübergang 2. Ordnung.

	c	v	e	T_k	$\sigma\sqrt{N}$	d_{111}(293K)
	10^{-12}m/V			K	10^{-15}m/V	10^{-12}m/V
2.Ord :	**0**	1,181(9)	0,107(1)	845,7(4)	48,6	2,315(20)
1.Ord :	0,74(1)	0,550(5)	**1/6**	843,3(3)	47,9	2,320(19)
1.Ord :	1,350(7)	0,121(1)	**1/3**	840,0(2)	52,0	2,340(21)
					Literatur [38]	2,31(1)

Diese Tabelle zeigt die Ergebnisse unterschiedlicher Anpassung von Funktion (5.17) an die Meßwerte. In den beiden Anpassungen 1. Ordnung ist der kritische Exponent e zu 1/6 bzw. 1/3 festgelegt worden. σ ist die Standardabweichung und N die Anzahl der Meßwerte. Die Raumtemperaturwerte, die aus den Anpassungen von $d_{111}(T)$ berechnet wurden, stimmen innerhalb der Fehlergrenzen mit dem Literaturwert überein.

Ein Vergleich der Standardabweichungen der Einzelmessungen ($\sigma\sqrt{N}$) zeigt, daß aus diesen Anpassungen eine eindeutige Entscheidung, ob die Phasenumwandlung von 1. Ordnung oder von 2. Ordnung ist, nicht möglich ist. Eine Anpassung des kritischen Exponenten im Falle $c \neq 0$ (1. Ordnung) führte zu keiner Verbesserung der Standardabweichung der Einzelmessung gegenüber der Wahl von $e = 1/6$.

Das Temperaturverhalten des Ordnungsparameters η wird mit einem kritischen Exponenten von 1/3 beschrieben [43]. Mit diesem Exponenten ($e = 1/3$) gelingt eine Anpassung von $d_{111}(T)$ an die Meßwerte schlechter als mit $e = 1/6$ (Vergleiche $\sigma\sqrt{N}$).

Die Bestimmung der r_{111}-Komponente aus Messungen mit Polarisationsrichtung parallel der E'-Feldrichtung (Pol.$\|\vec{E}'$) mit Gleichung (5.15) setzt die Kenntnis des Temperaturverlaufs der d_{111}-Komponente voraus. Dazu wird die Funktion $d_{111}(T)$ nach Gleichung (5.17) mit den Parametern $c = 0$, v, e, T_k für eine Beschreibung eines Phasenübergangs 2. Ordnung herangezogen.

Der Temperaturverlauf der r_{111}-Komponenten kann auch mit Funktionen des Typs (5.17) beschrieben werden:

$$r_{111}(T) \;=\; c + v(T_k - T)^e \qquad \text{für } T \leq T_k \tag{5.18}$$

	c	v	e	T_k	$\sigma\sqrt{N}$	r_{111}(293K)
	10^{-12}m/V			K	10^{-15}m/V	10^{-12}m/V
2.Ord:	**0**	−0,192(2)	0,148(2)	854,8(9)	7,69	−0,491(10)
1.Ord:	−0,051(5)	−0,153(2)	**1/6**	853(1)	7,68	−0,491(10)
1.Ord:	−0,259(1)	−0,0284(2)	**1/3**	837,3(2)	8,15	−0,491(10)
					Literatur [38]	−0,481(8)

Die Anpassungen zeigen ein ähnliches Verhalten wie für $d_{111}(T)$ nach Gleichung (5.17). Die aus den Anpassungen berechneten Raumtemperaturwerte stimmen mit dem Literaturwert innerhalb der Fehlergrenzen überein.

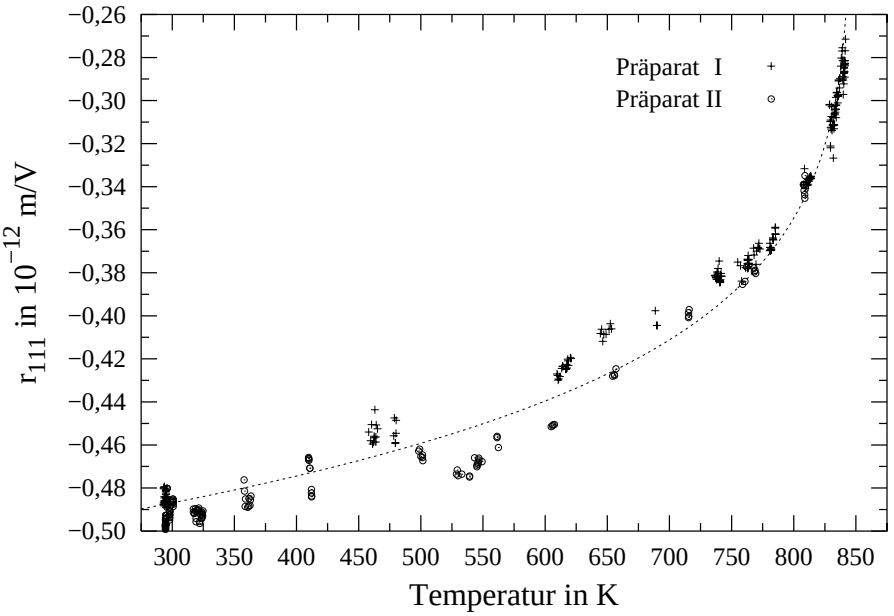


Abbildung 5.14: $r_{111}(T)$ aus Interferometermessungen an {100}-Präparaten I, II von Quarz unter Verwendung von $d_{111}(T)$

5.5.2 {101}-Präparat, d_{123}, r_{231}

Die Meßgleichungen der *Absolutmeßmethode* ergeben sich bei Verwendung des {101}-Schnittes mit $\vec{E}'\|[010]$ und Durchstrahlungsrichtung $L'\|[101](-)$ bzw. $L'\|[10\bar{1}](+)$ zu (siehe Anhang B):

$$\text{Pol.}\|\vec{E}': \quad \Delta\Gamma = \mp L' E_1' d_{123}(n_2 - 1) \tag{5.19}$$

$$\text{Pol.}\perp\vec{E}': \quad \Delta\Gamma = \mp L' E_1' \left(d_{123}(n_1' - 1) + \frac{1}{2} r_{231} {n_1'}^3 \right) \tag{5.20}$$

$$\text{mit } n_1' = 1/\sqrt{0,5\,(1/n_1^2 + 1/n_3^2)}$$

Die Meßergebnisse für d_{123} und r_{231} sind in Abbildung 5.15 dargestellt. Zur Berechnung von r_{231} aus den Meßdaten mit Gleichung (5.20) wurde an die mit Gleichung (5.19) bestimmten d_{123}-Werte folgende Funktion angepaßt:

$$d_{123}(T) = v_2 T^2 + v_1 T + v_0 \tag{5.21}$$

mit den Variablen:

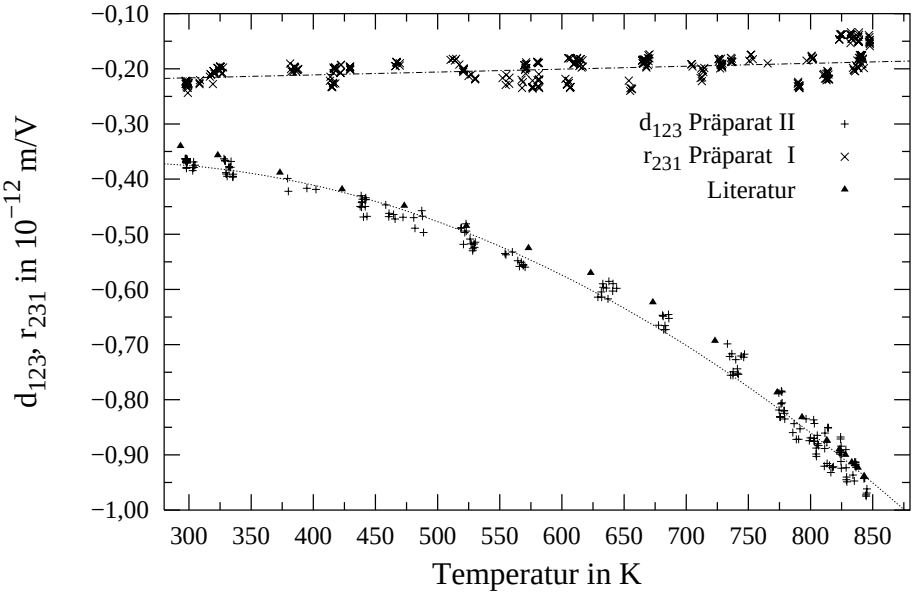


Abbildung 5.15: $d_{123}(T)$, $r_{231}(T)$ aus Interferometermessungen an {101}-Präparaten I, II von Quarz und Literaturdaten [35]

	v_2	v_1	v_0	gemessen	Literatur nach [38]
$[10^{-12}\text{m/V}]$	$10^{-6}1/\text{K}^2$	$10^{-3}1/\text{K}$		10^{-12}m/V (T = 293K)	
$d_{123}(T)$	$-1,54(5)$	$0,72(6)$	$-0,45(2)$	$-0,374(19)$	$-0,369(13)$
$r_{231}(T)$	0	$0,053(7)$	$-0,232(4)$	$-0,217(13)$	$-0,235(10)$

Die Abbildung 5.15 zeigt die sehr gute Übereinstimmung der gemessenen d_{123}-Werte mit den Literaturdaten [35]. Auch die aus der Anpassung berechneten Raumtemperaturwerte $d_{123}(293\text{K})$ und $r_{231}(293\text{K})$ stimmen mit den Angaben aus [38] innerhalb der Fehlergrenzen überein.

5.5.3 Bemerkungen

Die r_{111}-Komponente ist in Quarz von gleicher Größenordnung, wie der d_{111}^{SHG}-Wert: $d_{111}^{SHG} = 0,3 \cdot 10^{-12}$m/V [93]. Unter Beachtung der Beziehung (3.7) zwischen elektronischem Anteil r_{111}^{e} der elektrooptischen Komponente und d_{111}^{SHG} kann geschlossen werden, daß r_{111}^{e} das Verhalten der r_{111}-Komponente nach Gleichung (3.1) in Quarz entscheidend mitbestimmt.

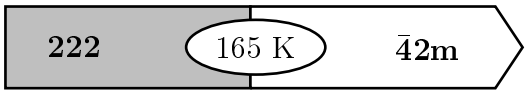
CRANE und BERGMAN [37] stellen aus geometrischen Überlegungen mit Hilfe der Hyperpolarisierbarkeiten β_{kij} (siehe Abschnitt 3.2) der Si – O-Bindungen im $[SiO_4]$-Tetraeder folgende Beziehungen zwischen Drehwinkel ϕ der Tetraeder um die zweizählige Achse und den d^{SHG}-Koeffizienten auf:

$$\begin{aligned} d_{111}^{SHG} &\sim \sin(2\alpha)\sin(2\phi)(\beta_{333} - 3\beta_{311}) \\ d_{123}^{SHG} &\sim (\cos^2(\alpha)\cos^2(\phi) + \sin^2(\alpha)\sin^2(\phi) - \tfrac{1}{3})\beta_{123} \end{aligned} \tag{5.22}$$

α ist der halbe Winkel, den zwei gegenüberliegende Kanten des Tetraeders einschließen (idealer Tetraeder: $\alpha = 45°$, Quarz: $\alpha \approx 44,5°$). Die Gleichungen (5.22) zeigen für d_{111}^{SHG} in erster Näherung eine lineare Beziehung zu ϕ, wogegen d_{123}^{SHG} fast unabhängig von ϕ sein sollte ($\cos^2\alpha \approx \sin^2\alpha$). Dies kann zur Erklärung der Konstanz der r_{231}-Komponente in Abbildung 5.15 über einen großen Temperaturbereich dienen und zeigt, daß die Annahme von starren Tetraedern in diesem Zusammenhang eine gute Näherung bildet.

BACHHEIMER und DOLINO [36] passen an die d_{111}^{SHG}-Meßwerte Funktionen vom Typ (5.18) mit kritischem Exponent von 1/3 (296K-846K) und 1/6 (690K-846K) für unterschiedliche Temperaturbereiche an. Die hier präsentierten Messungen in Abbildung 5.14 für $r_{111}(T)$ und $d_{111}(T)$ tendieren stärker zu einem kritischen Exponenten von 1/6. Dieser Exponent unterscheidet sich von dem kritischen Exponenten des Ordnungsparameters ($\eta \sim \phi$) von 1/3, der in der Literatur [43] angegeben wird.

5.6 $(NH_4)_9[Cu(S_2O_3)_4]Br_2$ (komplexes Thiosulfat)



Das Ammonium-tetrathiosulfatocuprat-bromid gehört zur Familie der komplexen Thiosulfate ($A_9[B(S_2O_3)_4]X_2$ mit $A = NH_4, K, Rb$; $B = Cu, Ag$; $X = Cl, Br, I, SCN$, [48]), die von Bohatý [49] und Held [50] in großen Einkristallen von optischer Qualität gezüchtet und sowohl strukturell wie auch kristallphysikalisch untersucht wurden. Dieses komplexe Thiosulfat erfährt bei 165K eine rein *ferroelastische* Phasenumwandlung. In der Tiefphase mit orthorhombischer PSG 222 hat der Kristall jeweils drei unabhängige piezoelektrische und elektrooptische Tensorkomponenten: d_{123}, d_{231}, d_{312} und r_{231}, r_{312}, r_{123}. In der bei Raumtemperatur stabilen tetragonalen PSG $\bar{4}$2m der Hochphase existieren wie bei KDP (siehe Abschnitt 5.4.1) jeweils zwei unabhängige Tensorkomponenten ($d_{123} = d_{213}$, d_{312} und $r_{231} = r_{132}$, r_{123}). Für deren vollständige Bestimmung reichen ein {110}-Schnitt und ein {011}-Schnitt aus:

{110}-Schnitt			{011}-Schnitt		
[110]	[$\bar{1}$10]	[001]	[100]	[011]	[0$\bar{1}$1]
10^{-3}m			10^{-3}m		
7,912	6,790	5,866	6,821	8,039	8,076

Das kristallphysikalische Bezugssystem der Tiefphase fällt hierbei mit dem Bezugssystem der Hochphase zusammen. Es ist aber die Ausbildung der ferroelastischen Domänen zu beachten, die sich mittels einer 4-zähligen Drehung ineinander überführen lassen [50].

Der Auswertung der Messungen liegen folgende Daten für die thermische Ausdehnung α_{ii} [51] und die Brechwerte n_i bei Raumtemperatur [84] zugrunde:

α_{11}	α_{33}	n_1	n_3
10^{-6}1/K		bei 293K	
18,66(1)	33,69(2)	1,6748(5)	1,6363(5)
		$\lambda = 633 \cdot 10^{-9}$m	

5.6.1 {110}-Präparat, dn_1/dT, dn_3/dT

Die beobachteten Interferenzstreifen des JAMIN-Interferometers ändern ihren Charakter auch beim Aufheizen über die Phasenumwandlung hinweg nicht. Deshalb eignet sich das in Abschnitt 5.2 beschriebene einfache Meßverfahren für die Bestimmung des bisher unbekannten Temperaturverlaufs der Brechwerte. In der Tiefphase ist zusätzlich dem Interferenzstreifenmuster ein feineres Beugungsstreifenmuster gleicher Orientierung überlagert. Dieses feine Beugungsstreifenmuster entsteht durch Lichtbeugung an den (110)- bzw. ($\bar{1}$10)-Domänenwänden [50], [86] und sollte, weil es sich durch Temperaturänderungen nicht verschiebt, die Messungen nicht beeinflussen. Die Auswertung des direkten Beugungsbildes liefert eine Abschätzung der Domänenbreite zu $40 \cdot 10^{-6}$m bei 127K.

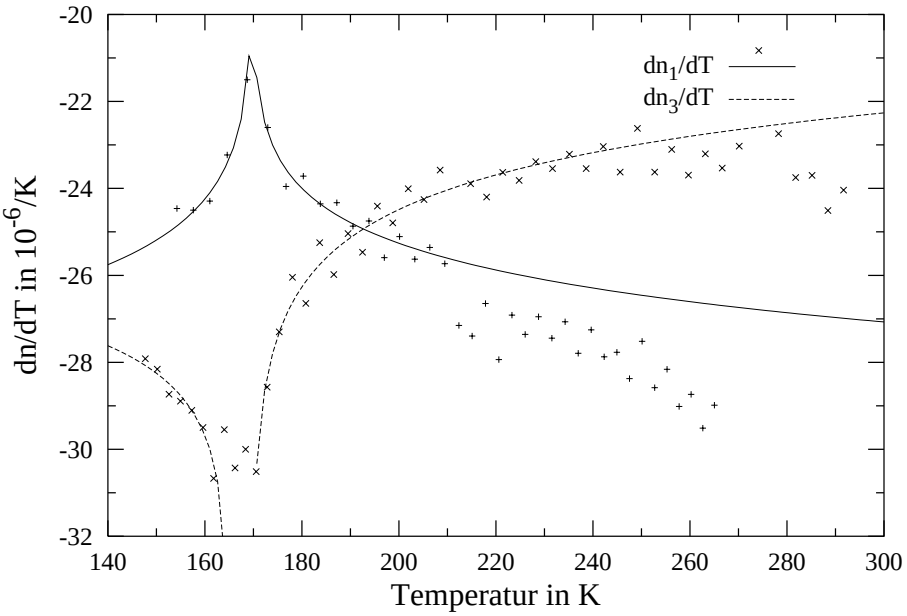


Abbildung 5.16: Temperaturkoeffizienten der Brechwerte des komplexen Thiosulfates, mit dem Interferometer beim Aufheizen am {110}-Präparat gemessen

In Abbildung 5.16 sind die Temperaturkoeffizienten der Brechwerte dn_1/dT und dn_3/dT aufgetragen. Der Einfluß der Phasenumwandlung ist deutlich zu erkennen, wobei die Verschiebung der Umwandlungstemperatur auf das relativ schnelle Aufheizen (0,03-0,05 K/s) zurückzuführen ist. An die Meßwerte

können näherungsweise Kurven der Form:

$$\frac{dn}{dT}(T) = \begin{cases} v_-(T_k - T)^{e_-} \text{ für } T < T_k \\ v_+(T - T_k)^{e_+} \text{ für } T > T_k \end{cases} \tag{5.23}$$

angepaßt werden. Tabelle 5.2 faßt die Vorfaktoren v_-, v_+ und Exponenten e_-, e_+ für die Temperaturkoeffizienten der Brechwerte zusammen.

	$T < T_k$			$T > T_k$		
	v_-	e_-	T_k	v_+	e_+	T_k
	10^{-6}1/K		K	10^{-6}1/K		K
dn_1/dT	$-21,4(2)$	$0,0542(4)$	170	$-21,5(3)$	$0,0474(4)$	170
dn_3/dT	$-31,8(2)$	$-0,0437(3)$	165	$-30,6(3)$	$-0,0655(4)$	170

Tabelle 5.2: Vorfaktoren $v_\mp$ und Exponenten $e_\mp$ der Funktionen (5.23)

Eine zusätzliche Messung des Temperaturverlaufs der Doppelbrechung $(n_1 - n_3)(T)$ mit dem SÉNARMONT-Kompensator wird zum Vergleich herangezogen und ist in Abbildung 5.17 auch in differentieller Form $d(n_1 - n_3)(T)/dT$ dargestellt. Um die mit Interferometermessungen aus Abbildung 5.16 gewonnenen Funktionen des Typs (5.23) mit $(n_1 - n_3)(T)$ vergleichen zu können, müssen diese Funktionen integriert werden:

$$n(T) = \begin{cases} n(293\text{K}) + c^i_- + v^i_-(T_k - T)^{e^i_-} \text{ für } T < T_k \\ n(293\text{K}) + c^i_+ + v^i_+(T - T_k)^{e^i_+} \text{ für } T > T_k \end{cases} \tag{5.24}$$

Hierbei ist $n(293\text{K})$ der Brechwert bei Raumtemperatur. Die Integrationskonstanten c^i_-, c^i_+ werden so gewählt, daß die Brechwertdifferenz an der Phasenumwandlung (in Abbildung 5.17 mit Pfeil markiert) $n_1(164,7\text{K}) - \text{n}_3(164,7\text{K})$ der Doppelbrechung $(n_1 - n_3)(164,7\text{K})$ entsprechen.

	$T < T_k$			$T > T_k$		
	c^i_-	v^i_-	e^i_-	c^i_+	v^i_+	e^i_+
	10^{-6}	10^{-6}1/K		10^{-6}	10^{-6}1/K	
$n_1(T)$	3312	$20,33$	$1,0542$	3312	$-20,53$	$1,0474$
$n_3(T)$	3048	$33,23$	$0,9563$	3048	$-32,74$	$0,9345$

Beide Diagramme aus Abbildung 5.17 zeigen in der Hochphase eine sehr gute Übereinstimmung zwischen den aus Interferometermessungen gewonnenen Differenzfunktionen $n_1(T) - n_3(T)$ und $dn_1/dT - dn_3/dT$ mit den

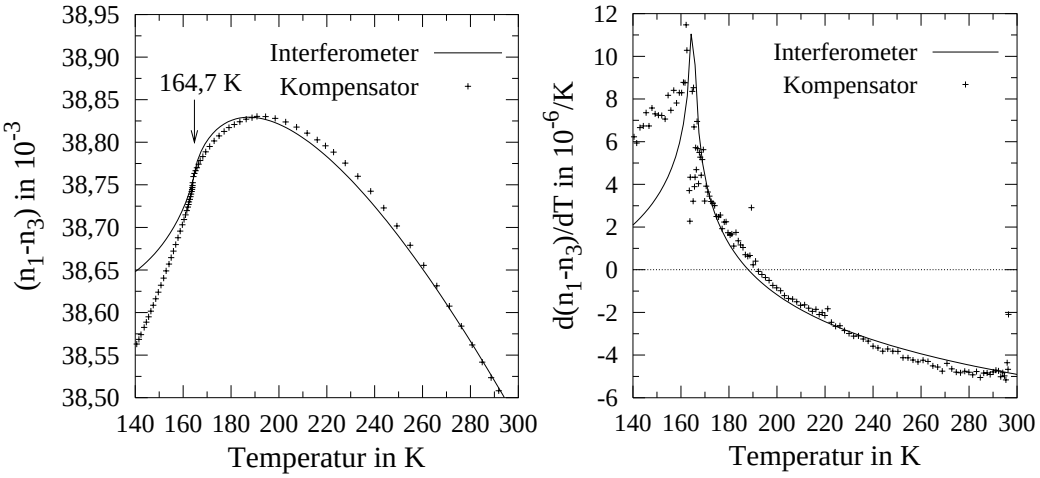


Abbildung 5.17: Vergleich der Ergebnisse aus Abb. 5.16 mit SÉNARMONT-Kompensatormessungen der Doppelbrechung des komplexen Thiosulfates am {110}-Präparat beim Abkühlen (nur jeder 40. Meßwert der Kompensatormessungen ist eingezeichnet)

SÉNARMONT-Kompensatormessungen für $(n_1 - n_3)(T)$ und $d(n_1 - n_3)/dT$. Sogar die Lage T_s der Scheitelpunkte, ab dem die Brechwertdifferenz $(n_1 - n_3)(T)$ wieder geringer wird, stimmen gut überein (T_s(Interferometer)=188K, T_s(Kompensator)=191K). Dagegen ist die Übereinstimmung in der Tiefphase nur tendenziell gegeben. Eine Begründung dafür liegt in den wenigen Meßdaten der Interferometermessungen, die zur Anpassung der Funktionen dn_1/dT und dn_3/dT herangezogen werden.

Außerdem ist zu beachten, daß in der Tiefphase (orthorhombische PSG) die Brechwerte n_1 und n_2 unterschieden werden müssen. Aufgrund der Präparatorientierung kann aber nur $n_1' = 1/\sqrt{0,5(1/n_1^2 + 1/n_2^2)}$ bestimmt werden.

Eine lineare Näherung der Temperaturabhängigkeit der Brechwerte, die für die Bestimmungen des Temperaturverlaufs der piezoelektrischen und elektrooptischen Tensorkomponenten ausreichend ist, läßt sich aus Abbildung 5.16 ablesen:

$$\begin{aligned} n_1(T) &= 1,6748(5) - 27(1) \cdot 10^{-6} \frac{1}{\mathrm{K}} T \\ n_3(T) &= 1,6363(5) - 23(1) \cdot 10^{-6} \frac{1}{\mathrm{K}} T \end{aligned}$$

5.6.2 {110}-Präparat, d_{312}, r_{123}

Die Abbildung 5.18 zeigt die mit dem JAMIN-Interferometer erzielten Ergebnisse für das {110}-Präparat des komplexen Thiosulfates.

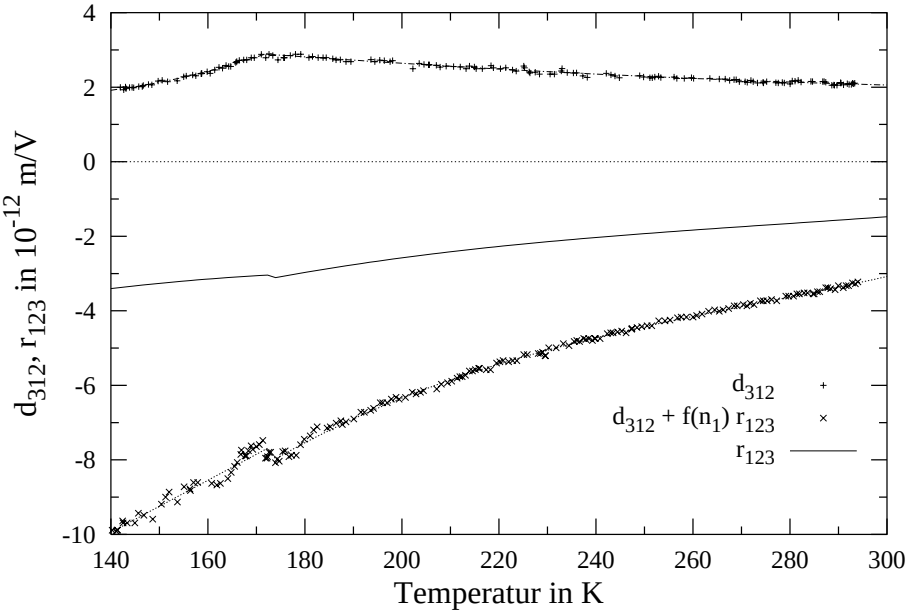


Abbildung 5.18: Interferometermessungen am {110}-Präparat des komplexen Thiosulfates beim Aufheizen, $f(n_1) = \frac{1}{2}n_1^3/(n_1 - 1)$

Die Meßreihe, bei der das Licht in Richtung des elektrischen Feldes polarisiert ist (Pol.$\|\vec{E}'\|[001]$), ermöglicht aus der Meßgleichung vom Typ (5.9) die direkte Bestimmung der d_{312}-Komponente. Wird das Licht mit der Polarisationsrichtung senkrecht zum $\vec{E}'$-Feld eingestrahlt (Pol. $\perp \vec{E}'$), ergibt sich entsprechend (5.10) das in Abbildung 5.18 dargestellte zweite Meßergebnis, das eine Linearkombination von d_{312} und r_{123} ist. Der Temperaturverlauf der Datenpunkte der beiden Meßreihen kann in der Tiefphase und der Hochphase mit Gleichungen von folgendem Typ beschrieben werden $f(n_1) = \frac{1}{2}n_1^3/(n_1 - 1)$:

$$\left.\begin{array}{l} d_{312}(T) \\ d_{312}(T) + f(n_1) r_{123}(T) \\ r_{123} \end{array}\right\} = v_3 T^3 + v_2 T^2 + v_1 T + v_0 \qquad (5.25)$$

Unter Verwendung der Funktion für $d_{312}(T)$ läßt sich aus der zweiten Meßreihe $r_{123}(T)$ bestimmen. Die $r_{123}(T)$-Funktion kann auch mit einer Potenzreihe

beschrieben werden. Die Koeffizienten v_i sind in der sich anschließenden Tabelle aufgeführt.

		v_3	v_2	v_1	v_0
$[10^{-12}\mathrm{m/V}]$		$10^{-6}1/\mathrm{K}^3$	$10^{-3}1/\mathrm{K}^2$	$1/\mathrm{K}$	
d_{312}		0	0,43(7)	−0,10(2)	8(1)
$d_{312} + f(n_1)r_{123}$	$T < T_k$	0	0	0,070(2)	−19,7(3)
r_{123}		0	0	0,012(1)	−5,1(1)
d_{312}		0	0,023(3)	−0,017(2)	5,2(2)
$d_{312} + f(n_1)r_{123}$	$T > T_k$	1,6(2)	−1,3(1)	0,39(2)	−44(2)
r_{123}		0,26(6)	−0,24(4)	0,081(9)	−11,3(7)

Mit diesen Funktionen berechnen sich die Raumtemperaturwerte von d_{312} und r_{123} zu:

	d_{312}	r_{123}
bei 293K	$10^{-12}\mathrm{m/V}$	
	2,08(6)	−1,54(4)
Literatur [49]	2,22(3)	−1,46(5)

Die Abbildung 5.18 zeigt eine Verschiebung der Phasenumwandlungstemperatur von 165K auf etwa 170K, die durch den relativ schnellen Aufheizvorgang zu erklären ist (Vergleiche Abb. 5.16).

In der orthorhombischen Tiefphase liegen Domänen vor, die bezogen auf ihre Orientierung im Präparat in unterschiedlichen Richtungen durchstrahlt werden. So wird die eine Domänenart parallel $\vec{e}_1{}'$ ($\|[110]$) und die andere Domänenart parallel $\vec{e}_2{}'$ ($\|[\bar{1}10]$) durchstrahlt. In die zugehörigen Meßgleichungen (siehe Anhang B) gehen die zu bestimmenden d^f_{312}- und r^f_{123}-Komponenten jeweils mit verschiedenem Vorzeichen für die unterschiedlichen Domänenarten ein. Das bedeutet bei einer idealen Mittelung über alle Domänen, daß sowohl d^f_{312} als auch r^f_{123} gleich Null sein müssen.

Die Messungen aus Abbildung 5.18 zeigen in der Tiefphase aber noch deutliche piezoelektrische und elektrooptische Effekte ($d^f_{312} \neq 0$, $r^f_{123} \neq 0$), was wahrscheinlich darauf zurückzuführen ist, daß bei der Messung hauptsächlich eine Domänenart durchstrahlt wird. Außerdem ist der Einfluß der Domänenwände, die im {110}-Präparat parallel bzw. senkrecht zur Durchstrahlungsrichtung liegen [50], auf die Messungen ungeklärt.

5.6.3 {011}-Präparat, d_{123}, r_{231}

Die Interferometermessungen am {011}-Präparat zur Bestimmung von $d_{123}(T)$ und $r_{231}(T)$ werden analog den Messungen am {110}-Präparat ausgewertet. Die Ergebnisse sind in Abbildung 5.19 dargestellt, wobei der Brechwert n_3' unter Beachtung von Gleichung (1.1) sich aus n_1 und n_3 berechnet:

$$n_3' = \frac{1}{\sqrt{\frac{1}{2}\left(\frac{1}{n_1^2} + \frac{1}{n_3^2}\right)}}$$

Für eine Potenzreihenentwicklung entsprechend der Gleichung (5.25) zur Beschreibung des Verlaufs der Meßkurven von $d_{123}(T)$ und $r_{231}(T)$ ergeben sich folgende Vorfaktoren mit $T_k = 168\text{K}$:

		v_3	v_2	v_1	v_0
$[10^{-12}\text{m/V}]$		$10^{-6}1/\text{K}^3$	$10^{-3}1/\text{K}^2$	$1/\text{K}$	
d_{123}	$T < T_k$	0	$-3,3(9)$	0,9(3)	$-60(20)$
$d_{123} + f(n_3')r_{231}$		0	$-10(3)$	2,9(9)	$-220(80)$
r_{231}		0	$-1,9(9)$	0,6(3)	$-50(20)$
d_{312}	$T > T_k$	0	$-0,337(4)$	0,200(2)	$-27,2(2)$
$d_{123} + f(n_1)r_{231}$		1,8(1)	$-1,9(1)$	0,64(3)	$-72(2)$
r_{231}		0,53(4)	$-0,44(3)$	0,128(7)	$-13,0(6)$

Aus diesen Funktionen berechnen sich die Tensorkomponenten bei Raumtemperatur, die mit Literaturwerten verglichen werden:

	d_{312}	r_{123}
bei 293K	10^{-12}m/V	
	$2,45(8)$	$-0,34(5)$
Literatur [49]	$2,50(3)$	$-0,28(4)$

Die Domänen der Tiefphase liegen im {011}-Präparat in unterschiedlicher Orientierung zueinander vor und können durch folgende Transformationsmatrizen im Präparatesystem $\vec{e}_i{}'$ beschrieben werden:

1. Domänenart	2. Domänenart
$(\vec{e}_i{}') = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} \\ 0 & -\frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} \end{pmatrix} (\vec{e}_i)$	$(\vec{e}_i{}') = \begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 \\ \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} \\ -\frac{1}{\sqrt{2}} & 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} \end{pmatrix} (\vec{e}_i)$

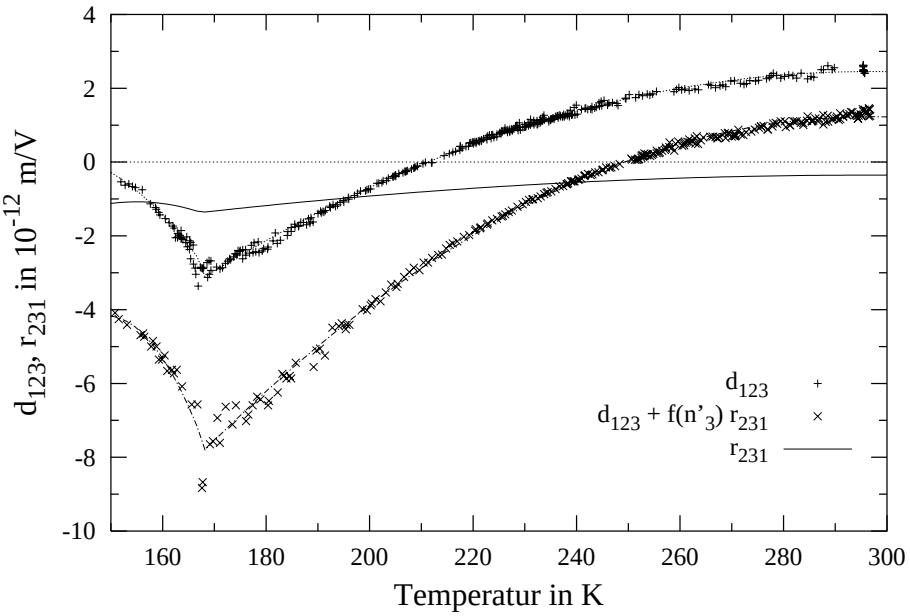


Abbildung 5.19: Interferometermessungen am {011}-Präparat des komplexen Thiosulfates beim Aufheizen, $\mathrm{f}(n_3') = \frac{1}{2}{n_3'}^3/(n_3'-1)$

Dies zeigt, daß das Präparat für die 2. Domänenart ein {101}-Schnitt ist. Das elektrische Feld liegt bezüglich der 1. Domänenart parallel zur [100]-Richtung und bezüglich der 2. Domänenart parallel zur $[0\bar{1}0]$-Richtung an. Bei einer Durchstrahlung parallel der [011]- bzw. [101]-Richtung können unter der Voraussetzung $n_1^f = n_2^f$ über die Domänen gemittelte piezoelektrische und elektrooptische Tensorkomponenten angegeben werden (siehe Anhang B):

$$d^f = \frac{1}{2}(d_{123}^f - d_{231}^f); \qquad r^f = \frac{1}{2}(-r_{231}^f + r_{312}^f)$$

Der kleine Betrag von d^f in der Tiefphase (nach Abbildung 5.18) kann mit dieser Beziehung und $d_{123}^f \approx d_{231}^f$ begründet werden.

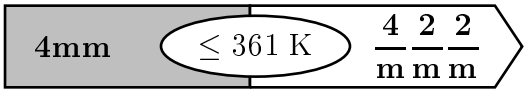
5.6.4 Bemerkungen

Wie die Meßergebnisse aus den Abbildungen 5.18 und 5.19 zeigen, verändert sich der Temperaturverlauf sowohl von r_{123}, als auch der von r_{231} beim Phasenübergang kaum. Dies begründet, warum der Phasenübergang mit der Relativmeßmethode (Sénarmont-Kompensator) nicht zu detektieren ist,

denn die piezoelektrische Tensorkomponente beeinflußt in diesem Fall die zugehörigen Meßgleichungen (1.9) nur geringfügig ($n_1^3/2(n_1 - n_3) = 61$, bzw. ${n_3'}^3/2(n_1 - n_3') = 116$).

Allgemein ist bei einer rein ferroelastischen Phasenumwandlung, die durch das Auftreten einer spontanen Deformation (ε^s) bestimmt wird, in einer ersten Näherung *nicht* mit einem Einfluß auf elektrooptische Tensorkomponenten zu rechnen. Aufgrund der Zentro- (nichtpolaren-) Symmetrie des Ordnungsparameters (ε^s) wird sein Auftreten zu keiner direkten Änderung der Hyperpolarisierbarkeiten (siehe Abschnitt 3.2) und damit der elektrooptischen Tensorkomponenten führen.

5.7 $Sr_{1-x}Ba_xNb_2O_6$, x=0,39 (SBN)



Neben dem reinen **S**trontium**b**arium**n**iobat (Abkürzung: SBN) mit einem Strontium zu Barium Verhältnis von 61:39, das farblos ist, wurden auch SBN-Kristalle mit unterschiedlichen Cer-Dotierungen, die eine dunkel rötlichbraune Färbung aufweisen, untersucht. Die Cer-Dotierung hat einen dramatischen Einfluß auf die physikalischen Eigenschaften.

So hängen die *maximale* Phasenumwandlungstemperatur T_p (siehe Abschnitt 4.4) und die dielektrischen Konstanten $\in_{11}$, $\in_{33}$, deren Raumtemperaturwerte angegeben sind [63] von der Cer-Dotierung ab (siehe Tabelle 5.3). Zusätzlich ist noch die Spontanpolarisation P_s angegeben [60], [57]. T_p wurde aus pyroelektrischen Messungen bestimmt [60].

Cer-Dot.	mol%	0	0,22	0,66	1,13	2,07
T_p	K	361	357	339(2)	328(2)	295(2)
$\in_{11}$	bei 293K,	470(14)	475(14)	900(27)	1650(50)	5300(160)
$\in_{33}$	500Hz	880(26)	890(27)	1700(51)	3100(93)	10000(300)
P_s	C/m^2	0,28	0,27	0,22(1)	0,20(1)	0,10(1)

Tabelle 5.3: Phasenumwandlungstemperatur T_p, dielektrische Konstanten $\in_{ii}$, Spontanpolarisation P_s bei unterschiedlichen Cer-Dotierungen

Die hier vorgestellten Messungen bei Raumtemperatur (293K) wurden an plattenförmigen und zwei würfelförmigen {100}-Schnitten (Hauptschnitte) durchgeführt. Die würfelförmigen Präparate absorbieren das Laserlicht ($\lambda = 633 \cdot 10^{-9}$m) für Durchstrahlungsmessungen zu stark und können deshalb nur für *Reflexionsmessungen* eingesetzt werden (siehe Abschnitt 2.2.1). Das plattenförmige Präparat mit der höchsten Cer-Dotierung (2,07 mol%) kann aufgrund der starken Absorption im MICHELSON-Interferometer nur *einmal* in [100]-Richtung durchstrahlt werden.

	{100} – Schnitte					
Cer-Dotierung	[100]	[010]	[001]	[100]	[010]	[001]
mol%	10^{-3}m					
0	1,811	4,030	4,493			
0,22	2,971	4,280	4,796			
0,66	1,777	7,004	6,027	7,007	6,543	6,560
1,13	1,921	7,287	5,929	7,316	7,678	6,309
2,07	1,833	9,110	5,916			

Die (001)-Flächen der Hauptschnitte wurden mit Gold bedampft. Die eine Kristallfläche wurde über eine dünne mit Leitsilber befestigte Kupferlitze kontaktiert, die andere Fläche wurde vorsichtig auf das Messingblech, das als Nulleiter dient, gedrückt. Diese Kontaktierung verhindert ein Verkanten der Kristallplatte zwischen den normalerweise verwendeten großen Elektrodenplatten der Meßzellen (siehe Abbildungen 5.3 und 5.4).

In der ferroelektrischen Tiefphase hat SBN die PSG 4mm, in der jeweils 3 unabhängige piezoelektrische und elektrooptische Tensorkomponenten existieren:

$$\begin{array}{lll} d_{113} = d_{223}, & d_{311} = d_{322}, & d_{333} \qquad \text{und} \\ r_{311} = r_{232}, & r_{113} = r_{223}, & r_{333} \end{array}$$

In der zentrosymmetrischen paraelektrischen Hochphase mit PSG 4/m 2/m 2/m verschwinden diese Tensorkomponenten und nur noch die Tensorkomponenten N_{ijkl}, R_{ijkl} existieren in quadratischer Näherung:

$$\begin{array}{llll} N_{1111} = N_{2222}, & N_{1122} = N_{2211}, & N_{1212}, & N_{1133} = N_{2233} \\ N_{3311} = N_{3322}, & N_{3131} = N_{2323}, & N_{3333} & \end{array}$$

$$\begin{array}{llll} R_{1111} = R_{2222}, & R_{2211} = R_{1122}, & R_{1212}, & R_{3311} = R_{3322} \\ R_{1133} = R_{2233}, & R_{3131} = R_{2323}, & R_{3333} & \end{array}$$

Die Auswertung der Meßdaten auch für die dotierten Präparate basieren auf den Brechwerten von undotierten SBN-Kristallen [64]:

n_1	n_3
bei 293K, $\lambda = 633 \cdot 10^{-9}$m	
2,31300(3)	2,28249(3)

5.7.1 Bestimmung der piezoelektrischen und linearen elektrooptischen Tensorkomponenten d_{311}, r_{113}, r_{333}

Die Messungen der piezoelektrischen d_{311} und der linearen elektrooptischen r_{113}, r_{333} Tensorkomponenten müssen an *gepolten* Kristallpräparaten durchgeführt werden. Beim Polen wird das Präparat weit über die Phasenumwandlungstemperatur aufgeheizt (> 420K) und unter Anlegen eines elektrischen Feldes ($\vec{E}\|[001]$, $E \approx 400 \cdot 10^3$V/m) wieder abgekühlt [61]. Dieses Vorgehen gewährleistet die *Eindomänigkeit* des Kristallpräparates mit einheitlicher Richtung der spontanen Polarisation antiparallel zur Richtung des angelegten E-Feldes in der ferroelektrischen Tiefphase.

Für einen Hauptschnitt ergeben sich mit $\vec{E}'\|[001]$ die Meßgleichungen der transversalen Meßanordnung (siehe Anhang B) zu:

$$\text{Pol.}\|\vec{E}': \qquad \Delta\Gamma = L'E_3'\left(d_{311}(n_3-1) - \frac{1}{2}r_{333}{n_3}^3\right) \tag{5.26}$$

$$\text{Pol.}\perp\vec{E}': \qquad \Delta\Gamma = L'E_3'\left(d_{311}(n_1-1) - \frac{1}{2}r_{113}{n_1}^3\right) \tag{5.27}$$

Diese Gleichungen gelten hier für beide Durchstrahlungsrichtungen $L'\|[100]$ und $L'\|[010]$. Eine Bestimmung der einzelnen Tensorkomponenten gelingt nur mit zusätzlichen *Reflexionsmessungen* (siehe Abschnitt 2.2.1 Gleichung (2.3)):

$$\Delta\Gamma = L'E_3'd_{311} \tag{5.28}$$

Diese Reflexionsmessungen setzen die Verwendung des MICHELSON-Interferometers, das auch für die Durchstrahlungsmessungen eingesetzt wurde, voraus. Die Meßergebnisse sind in Tabelle 5.4 zusammengefaßt.

Die Literaturdaten für das undotierte SBN [82] beziehen sich hierbei auf *interferometrische* Messungen, wohingegen die Daten für das dotierte SBN [58] mit *holographischer* Meßmethode gewonnen wurden. Auffällig ist, daß die Meßwerte größer sind als die Literaturdaten für das undotierte und mit 0,66mol% Cer-dotierte SBN.

		{100}-Schnitte		
Cer-Dotierung		d_{311}	r_{113}	r_{333}
mol %		10^{-12}m/V		
	0	48(4)	56(2)	298(7)
$*$	0,22	50	59,6(5)	334(2)
	0,66	74(3)	66(1)	354(2)
Literatur[82]:	0	25(5)	37(1)	237(3)
[58]:	0,66		56(3)	333(23)

Tabelle 5.4: Lineare piezoelektrische und elektrooptische Tensorkomponenten bei Raumtemperatur (293K), $*$: d_{311}-Wert abgeschätzt

5.7.2 Bestimmung der quadratischen elektrostriktiven und elektrooptischen Tensorkomponenten N_{3311}, R_{1133}, R_{3333}

Für die Messungen der quadratischen elektrostriktiven N_{3311} und elektrooptischen R_{1133}, R_{3333} Tensorkomponenten wurden *ungepolte* Kristallpräparate verwendet. Das Kristallpräparat liegt im Gegensatz zum gepolten Zustand jetzt nicht mehr eindomänig vor, sondern ist in viele feine 180°-Domänen, deren Polarisationsrichtungen parallel und antiparallel zur 4-zähligen Achse ([001]-Achse) liegen, aufgeteilt.

Die Mittelung über den gesamten Kristall zeigt wieder die Symmetrie der Hochphase (PSG 4/m 2/m 2/m). So ist in diesen Präparaten der piezoelektrische und der lineare elektrooptische Gesamteffekt weitgehend unterdrückt (Abschwächung um 95% bis 98%).

Die Meßgleichungen sind vom Typ der Gleichungen (5.26), (5.27) und (5.28) unter Beachtung folgender Ersetzungen:

$$d_{3ij} \longrightarrow N_{33ij}E'_3 \qquad r_{ij3} \longrightarrow R_{ij33}E'_3 \tag{5.29}$$

Bei der hier verwendeten *dynamischen* Kompensationsmethode mit Michelson-Interferometer (siehe Abschnitt 2.2) ist das angelegte elektrische Feld ein zeitabhängiges Wechselfeld mit Frequenz ω von 572Hz: $E'_k(t) = E'_k \sin(\omega t)$ In den neuen Meßgleichungen mit den oben erwähnten Ersetzungen (5.29) muß das Quadrat dieses $E'_k(t)$-Feldes beachtet werden:

$$E'^2_k(t) = E'^2_k \sin^2(\omega t) = \frac{1}{2}E'^2_k(1 - \cos(2\omega t)) = \frac{1}{2}E'^2_k(1 + \sin(2\omega t - \pi/2))$$

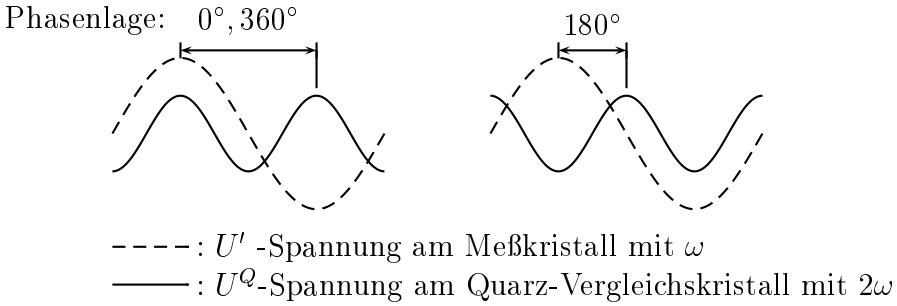


Abbildung 5.20: Festlegung der Phasenbeziehungen der Wechselspannungen mit unterschiedlichen Frequenzen ω und 2ω, bezogen auf 2ω

Diese Beziehung in die Meßgleichungen (5.26), (5.27) und (5.28) mit der Ersetzung (5.29) eingesetzt zeigt, daß die Frequenz ω des $E'_k(t)$-Feldes zu einer dynamischen Gangunterschiedsänderung $\Delta\Gamma(t)$ der Lichtwelle durch den Meßkristall mit der doppelten Frequenz 2ω führt. Zum Abgleichen des MICHELSON-Interferometers muß demnach die Wechselspannung U^Q am Vergleichskristall (Quarzspiegel) und am Lock-In die doppelte Frequenz 2ω haben (siehe Abschnitt 2.2.1).

Mit der in Abbildung 5.20 definierten Phasenlage der gemessenen Spannungen U' am Meßkristall und U^Q am Quarz-Vergleichskristall kann die Tabelle (2.2) zur Bestimmung des Vorzeichens der Gangunterschiedsänderung $\Delta\Gamma$ am Meßkristall direkt angewendet werden. Die Berechnung der Tensorkomponenten bei abgeglichenem Interferometer aus Gleichung (5.1) modifiziert sich zu:

$$\pm d^Q_{111}\frac{2{L'_k}^2U^Q}{L'U'^2} = N_{3311}(n_i-1)-\frac{1}{2}R_{ii33}{n_{(i)}}^3, \quad i=\begin{cases}3 \text{ für Pol.}\|\vec{E}'\\ 1 \text{ für Pol.}\perp\vec{E}'\end{cases}$$

$$\pm d^Q_{111}\frac{2{L'_k}^2U^Q}{L'U'^2} = N_{3311} \quad \text{(Reflexionsmessung)}$$

Wobei + bzw. − für eine Phasenlage von 0° bzw. 180° gilt. L' ist die Durchstrahlungslänge des Präparats und L'_k der Elektrodenabstand. Die Meßergebnisse sind in Tabelle 5.5 zusammengefaßt. Unter Verwendung von $\in_{11}$, $\in_{33}$ aus Tabelle 5.3 und Beziehung (3.9) können zusätzlich die polarisationsoptischen Tensorkomponenten M_{1133} und M_{3333} bestimmt werden.

Diese quadratischen elektrostriktiven und elektrooptischen Konstanten sind extrem hoch und können sogar mit Werten für PLZT[4]-Keramiken verglichen werden, deren R_{3333}-Koeffizienten je nach Zusammensetzung zwischen

[4]PLZT = **B**lei, **L**anthan, **Z**irconium, **T**itan, $(Pb(Zr_{1-x}Ti_x)O_3 : La)$

	{100}-Schnitte				
Cer-Dotierung	N_{3311}	R_{1133}	R_{3333}	M_{1133}	M_{3333}
mol%	$10^{-18}\mathrm{m}^2/\mathrm{V}^2$			$\mathrm{m}^4/\mathrm{C}^2$	
0	5,2(5)	2,5(1)	12,7(8)	0,041(3)	0,21(2)
0,22	5,5(7)	3,2(1)	14,9(5)	0,052(3)	0,24(2)
0,66	2,8(1)	5,1(4)	33,7(5)	0,023(2)	0,15(1)
1,13	3,3(2)	6,9(1)	56,2(7)	0,0092(6)	0,075(5)
$*$ 2,07	4(1)	11,7(2)	79(3)	0,0015(1)	0,010(1)
Literatur[53]:				0,04(2)	0,17(3)

Tabelle 5.5: Quadratische elektrostriktive und elektrooptische Tensorkomponenten bei Raumtemperatur (293K), $*$: N_{3311}-Wert abgeschätzt

16 und 3860 $\cdot 10^{-18}\mathrm{m}^2/\mathrm{V}^2$ liegen [15]. Die angegebenen Literaturdaten für M_{1133}, M_{3333} beziehen sich auf eine aus empirischen Daten gewonnene allgemeine Abschätzung für Ferroelektrika mit Sauerstoff Oktaedern von Wemple und DiDomenico [23], [52], [53]. Für den reinen SBN-Kristall und die schwächeren mit 0,22 und 0,66 mol% Cer-dotierten Kristalle liegt im Rahmen der Fehlerintervalle eine Übereinstimmung mit dem Literaturwert vor.

Nach Abbildung 5.21 kann der Verlauf der Raumtemperaturwerte für R_{1133} und R_{3333} bei unterschiedlicher Cer-Dotierung näherungsweise linear in Abhängigkeit der Phasenumwandlungstemperatur T_p beschrieben werden:

$$\begin{aligned} R_{1133} &= -0,138(4)(T_p - 293\mathrm{K}) + 11,8(2) \quad \left[10^{-18}\frac{\mathrm{m}^2}{\mathrm{V}^2}\right] \\ R_{3333} &= -1,05(8)\ (T_p - 293\mathrm{K}) + 84(4) \quad \left[10^{-18}\frac{\mathrm{m}^2}{\mathrm{V}^2}\right] \end{aligned} \tag{5.30}$$

Die Anwendung dieses Meßverfahrens zur Bestimmung der quadratischen Tensorkomponenten an einem *gepolten* SBN-Kristall führte zu Meßwerten, die die Werte aus Tabelle 5.5 um ein vielfaches übertreffen.

Cer-Dotierung	N_{3311}	R_{1133}	R_{3333}
mol%	$10^{-18}\mathrm{m}^2/\mathrm{V}^2$		
0,22	122(12)	236(21)	1125(121)

Diese falschen Meßergebnisse sind mit dem Einfluß der sehr großen *linearen* Effekte (Tabelle 5.4) bei hohen elektrischen Feldern (4000−8000V/m) auf den

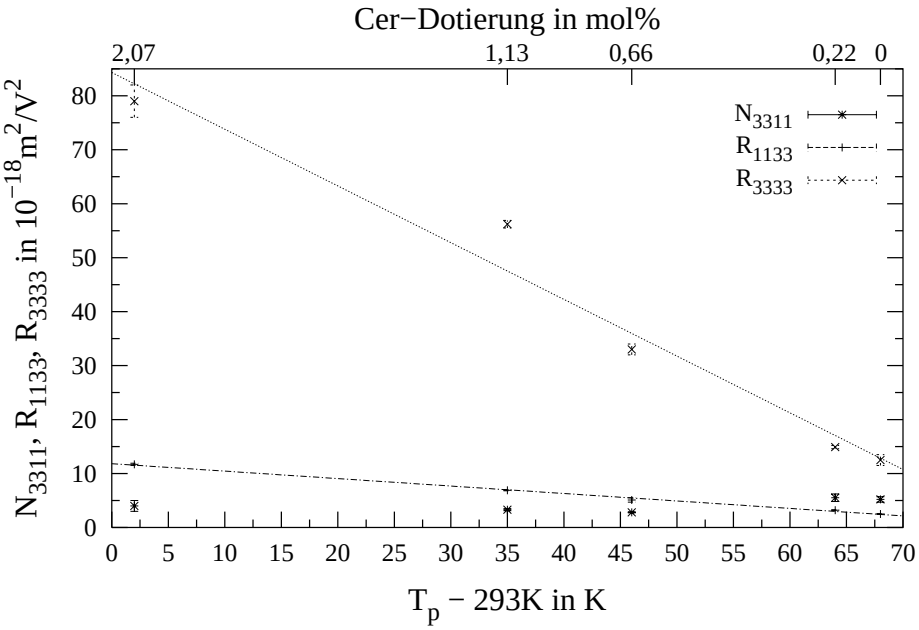


Abbildung 5.21: Raumtemperaturwerte (293K) von N_{3311}, R_{1133}, R_{3333} als Funktion der Phasenumwandlungstemperatur T_p aus Tabelle 5.3

Anteil des Meßsignals mit doppelter Frequenz zu erklären (siehe Abschnitt 2.2.3, Gleichung (2.7)). Außerdem ist die thermodynamische Randbedingung der konstanten mechanischen Spannung nach Gleichung (1.4) ($\sigma \neq 0$) aufgrund der großen linearen Elektrostriktion und dem elektrischen Wechselfeld (ω) für die Messung der quadratischen Effekte nicht mehr gegeben. Um diese Einflüsse der linearen Effekte auszuschließen, müssen daher die Messungen der Tensorkomponenten N_{3311} und R_{ii33} an *ungepolten* Kristallen durchgeführt werden.

5.7.3 Vergleich von r_{113}, r_{333} mit R_{1133}, R_{3333}

Wemple und DiDomenico [53] zeigen, daß neben den dielektrischen auch die elektrooptischen Eigenschaften von Ferroelektrika, die aus Sauerstoffoktaedern mit Zentralatom ([MeO_6]-Oktaeder) aufgebaut sind[5], durch diese [MeO_6]-Oktaeder bestimmt werden. Ausgehend von einem zentrosymmetrischen [MeO_6]-Oktaeder (Symmetrie: $\frac{4}{\mathrm{m}}\bar{3}\frac{2}{\mathrm{m}}$) berechnet sich die Änderung des Polarisationstensors aufgrund des quadratischen elektrooptischen Effektes in

[5]Perowskit-, $LiNbO_3$-, offene Wolfram-Bronze-Struktur

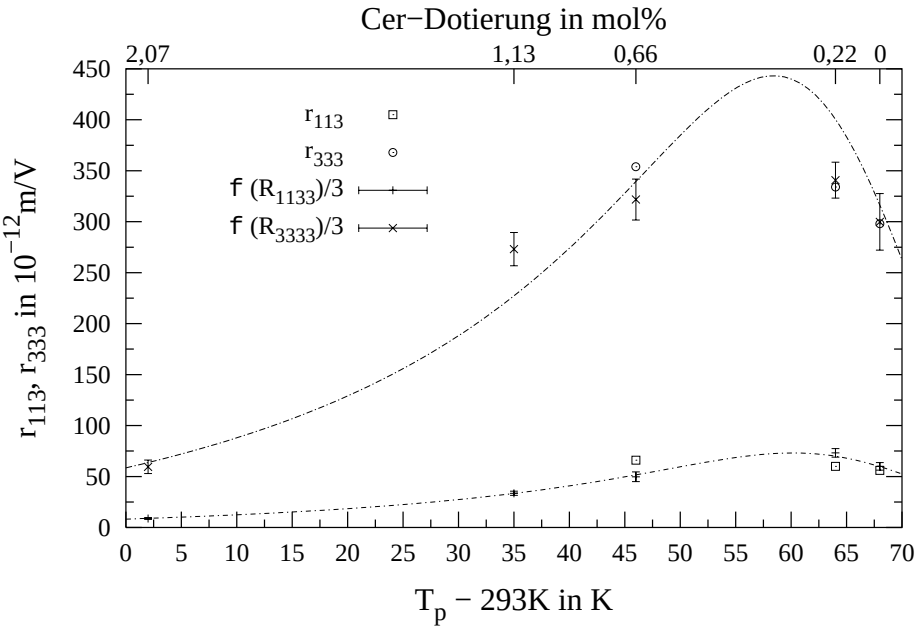


Abbildung 5.22: Raumtemperaturwerte (293K) von r_{113}, r_{333} aus Tabelle 5.4 verglichen mit Berechnungen aus R_{1133}, R_{3333} nach Beziehung (5.31) $f(R) = 2RP_s/\in_0 (\in_{33} -1)$

der P0-Formulierung nach Beziehung (3.8) zu: $\Delta a_{ii} = M_{ii33}P_3P_3$

In der ferroelektrischen Phase tritt durch Auslenkung des Zentralatoms im [MeO_6]-Oktaeder parallel zu einer 4-zähligen Achse eine zusätzliche Spontanpolarisation P_s auf, die zu einer linearen Tensorkomponente m_{ii3} (3.8) führt.

$$\begin{aligned} \Delta a_{ii} &= M_{ii33}(P_s + P_3)^2 \\ &= M_{ii33}P_s^2 + \underbrace{2M_{ii33}P_s}_{=\,m_{ii3}}P_3 + \cdots \end{aligned}$$

Dadurch werden die linearen mit den quadratischen elektrooptischen Tensorkomponenten in Beziehung gesetzt:

$$\begin{aligned} &\text{PO-Formulierung:} \quad m_{ii3} = 2P_sM_{ii33} \\ &\text{EO-Formulierung:} \quad r_{ii3} = \frac{2P_s}{\in_0 (\in_{33} -1)}R_{ii33} \qquad i = 1 \text{ oder } 3 \end{aligned} \tag{5.31}$$

Unter Verwendung der in Tabelle 5.3 angegebenen Werte für $\in_{33}$ und für die spontane Polarisation P_s können r_{113} und r_{333} aus den Meßergebnissen für R_{1133} und R_{3333} (Tabelle 5.5) berechnet werden.

In Abbildung 5.22 sind sowohl die aus Gleichung (5.31) berechneten r_{113} und r_{333} Werte, als auch die direkt gemessenen linearen elektrooptischen Komponenten aus Tabelle 5.4 über der Phasenumwandlungstemperatur T_p aufgetragen. Dabei übertreffen die mit R_{1133} und R_{3333} berechneten r_{113} und r_{333} die tatsächlich gemessenen Werte um das *Dreifache*. Die eingezeichneten Kurvenverläufe wurden aus den Geradenanpassungen für R_{1133}, R_{3333} (5.30) und P_s und einer quadratischen Näherung für $\in_{33}(T_p)$ bestimmt.

Die Diskrepanz zwischen den aus Beziehung (5.31) berechneten und den gemessenen r_{113}- und r_{333}-Werten könnte darauf zurückzuführen sein, daß nur ein Teil der gesamten spontanen Polarisation P_s zum linearen elektrooptischen Effekt beiträgt. So müßte in Beziehung (5.31) mit einer reduzierten spontanen Polarisation gegenüber den in Tabelle 5.3 angegeben P_s-Werten gerechnet werden.

Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit konnte bei Raumtemperatur erstmals der quadratische elektrostriktive und elektrooptische Effekt in dotiertem und undotiertem Strontiumbariumniobat (SBN) gemessen werden. Nur die schwächer mit Cer dotierten SBN-Kristalle ($\leq$ 66mol%, siehe Tabelle 5.5) zeigen eine Übereinstimmung mit den theoretischen von Wemple und DiDomenico [53] vorhergesagten Werten.

Die Untersuchungen an KDP und ADP bestätigen den Temperaturverlauf der linearen elektrooptischen Tensorkomponente r_{123} der Literaturdaten [66], [69]. Erstmals konnten bei KDP auch detaillierte Messungen der piezoelektrischen Konstanten d_{123} und von r_{231} an der Phasenumwandlung durchgeführt werden (siehe Abbildungen 5.8, 5.9). Außerdem wurde mit den Messungen an Quarz endlich der Forderung in der Literatur nach neueren Daten des Temperaturverlaufs der piezoelektrischen Tensorkomponenten entsprochen (Auch aktuelle Artikel beziehen sich auf die Daten von 1950 [35], [45]). Zusätzlich konnte in Quarz erstmals das elektrooptische Verhalten bis zur Phasenumwandlungstemperatur verfolgt werden. Für das komplexe Thiosulfat $(NH_4)_9[Cu(S_2O_3)_4]Br_2$ sind die ersten detaillierten temperaturabhängigen Messungen der piezoelektrischen und elektrooptischen Tensorkomponenten über die ferroelastische Phasenumwandlung hinaus durchgeführt worden.

Die in dieser Arbeit verwendeten Meßapparaturen, die auf zwei verschiedenen klassischen Meßmethoden basieren und mit moderner Lock-In Technik realisiert wurden, haben unterschiedliche Vor- und Nachteile bei der temperaturabhängigen Bestimmung piezoelektrischer und elektrooptischer Tensorkomponenten.

Der entscheidende Nachteil der Relativ- gegenüber der Absolutmeßmethode sind die im allgemeinen komplizierteren Meßgleichungen, die oft die Kenntnis bestimmter d_{ijk}-Komponenten bei der Auswertung erfordern. Nur in speziellen Fällen, wenn der Einfluß der d_{ijk}-Komponenten in den Meßgleichungen gering ist (kleine Doppelbrechung, hohe Brechwerte), sind die Messungen der Relativmethode zur Bestimmung von r_{ijk}-Konstanten ausreichend. Dagegen

muß zur vollständigen Bestimmung der d_{ijk}- und r_{ijk}-Tensorkomponenten von kubischen, optisch einachsigen oder orthorhombischen Kristallen die Absolutmethode mit maximal drei unterschiedlich orientierten Kristallpräparaten (45°-Schnitte) herangezogen werden. Dabei ist zu beachten, daß für Kristalle mit polarer Punktsymmetriegruppe noch Reflexionsmessungen durchzuführen sind.

Der große Vorteil der hier mit einem SÉNARMONT-Kompensator und rotierendem Analysator realisierten Relativmethode, liegt in der kontinuierlichen Messung der Doppelbrechung mit ein- oder ausgeschalteter elektrischer Gleichspannung. Dies erlaubt Messungen, die über einen Computer vollautomatisiert gesteuert werden können. Außerdem steht mit der gleichzeitigen Messung der temperaturabhängigen Doppelbrechung eine weitere wichtige Meßgröße zur Verfügung. Im Gegensatz dazu basiert die Absolutmethode in dieser Arbeit auf einem interferometrischen Vergleich mit einem Referenzkristall. Dies erfordert ein diskretes Abgleichen des Interferometers unter Beachtung der temperaturabhängigen Verschiebung der Interferenzstreifen, die eine hierbei nicht durchgeführte Automatisierung erheblich erschweren würde.

Die Grundvoraussetzung zur temperaturabhängigen Bestimmung der piezoelektrischen und elektrooptischen Tensorkomponenten ist die Kenntnis sowohl der thermischen Ausdehnung α_{ij}, als auch der Temperaturabhängigkeit der Brechwerte (dn_i/dT). Für die Messung der α_{ij} gibt es kommerzielle Dilatometer, dagegen existiert für die dn_i/dT-Bestimmung kein Standard-Verfahren. Diese Arbeit stellt zur dn_i/dT-Bestimmung eine einfache interferometrische Methode vor (siehe Abschnitt 5.2), die Meßergebnisse mit hinreichender Genauigkeit liefert. Der große Vorteil dieser Methode liegt in der Verwendung der gleichen Präparate und Meßanordnung, die auch für die Absolutmeßmethode mit dem JAMIN-Interferometer zur Bestimmung von d_{ijk}- und r_{ijk}-Komponenten benutzt werden. Die Leistungsfähigkeit dieser Methode zur Bestimmung von dn_i/dT zeigen die Untersuchungen am komplexen Thiosulfat: $(NH_4)_9[Cu(S_2O_3)_4]Br_2$ (siehe Abschnitt 5.6.1), wobei die Messungen deutlich die Phasenumwandlung erkennen lassen und auch zu Ergebnissen in der Tiefphase führen.

Für die Detektion von Phasenumwandlungen eignet sich besonders dann die in dieser Arbeit verwendete Relativmethode, wenn die Phasenumwandlung zu großen Änderungen in einer elektrooptischen Tensorkomponente führt. Wie in KDP gezeigt (siehe Abbildung 5.5), kann mit dieser kontinuierlichen Meßmethode für die Doppelbrechung der Temperaturverlauf der elektrooptischen Konstanten sehr dicht an die Phasenumwandlung heran verfolgt werden. Der Vergleich mit Meßwerten der Absolutmethode (siehe Abbildung

5.9) zeigt, daß gerade im Bereich der Phasenumwandlung die Relativmethode der hier verwendeten Absolutmethode, bei der das Abgleichen aufgrund der großen Gangunterschiedsänderungen nur zu wenigen Meßpunkten führt, überlegen ist. Trotzdem muß zur Bestimmung piezoelektrischer Komponenten auf das interferometrische Absolutverfahren zurückgegriffen werden. Ein weiterer Vorteil dieser Methode ist die fast doppelt so hohe Empfindlichkeit gegenüber der Relativmeßmethode, weshalb bei der Absolutmethode die verwendeten elektrischen Feldstärken deutlich geringer sind.

Das Abkühlen des Kristalls in die Tiefphase ist häufig mit dem Zerfall in Domänen verbunden, so daß die Messungen einzelner elektrooptischer und piezoelektrischer Tensorkomponenten verhindert werden. In günstigen Fällen, können noch über Domänen gemittelte Konstanten der Tiefphase angegeben werden, wobei sich aber oft die Beiträge der einzelnen Domänen gegenseitig aufheben, so daß der gemittelte Gesamteffekt gleich Null sein sollte. Allerdings ist eine ideale Mittelung, die eine gleiche Anzahl der verschiedenen Domänenarten im durchstrahlten Bereich voraussetzt, in den hier untersuchten Kristallen näherungsweise nur in KDP (siehe r_{231} in Abbildung 5.9) gegeben, so daß in anderen Fällen noch elektrooptische und piezoelektrische Effekte in der Tiefphase existieren (z.B.: $(NH_4)_9[Cu(S_2O_3)_4]Br_2$, Abbildung 5.18). Außerdem ist der Einfluß der Domänenwände auf die elektrooptischen Messungen noch nicht geklärt.

Anhang A

Schnittellipse

Die effektive Schnittellipse des Kristallpräparates im äußeren elektrischen Feld wird durch den zugehörigen Polarisationstensor b^*_{ij} beschrieben. Dieser Polarisationstensor setzt sich aus demjenigen ohne E-Feld (a^*_{ij}) und der durch das E-Feld induzierten Änderung Δa^*_{ij} zusammen:

$$\begin{array}{rcl} b^*_{ii} & = & a^*_{ii} + \Delta a^*_{ii} \\ b^*_{jj} & = & a^*_{jj} + \Delta a^*_{jj} \\ b^*_{ij} & = & \Delta a^*_{ij} \end{array} \tag{A.1}$$

Hiermit kann die verzerrte Schnittellipse im Bezugssystem der Schnittellipse ohne elektrisches Feld $\{x^*_i\}$ ausgedrückt werden:

$$b^*_{ii} {x^*_{(i)}}^2 + b^*_{jj} {x^*_{(j)}}^2 + 2 b^*_{ij} x^*_{(i)} x^*_{(j)} = 1 \tag{A.2}$$

Im Bezugssystem der verzerrten Schnittellipse $\{\overline{x^*_i}\}$ ergibt sich folgende Ellipsengleichung (siehe Abbildung A.1):

$$\frac{\overline{x^*_i}^2}{\overline{n^*_i}^2} + \frac{\overline{x^*_j}^2}{\overline{n^*_j}^2} = 1 \tag{A.3}$$

Diese neuen Brechwerte $\overline{n^*_i}$, $\overline{n^*_j}$ können durch die Komponenten des Polarisationstensors $[b_{ij}]$ (A.1) ausgedrückt werden:

Nach Transformation der $\overline{x^*_i}, \overline{x^*_j}$ in das $\{x^*_i\}$-System mit den Beziehungen:

$$\begin{array}{rcrcl} \overline{x^*_i} & = & \cos(\varphi) x^*_i & + & \sin(\varphi) x^*_j \\ \overline{x^*_j} & = & -\sin(\varphi) x^*_i & + & \cos(\varphi) x^*_j, \end{array}$$

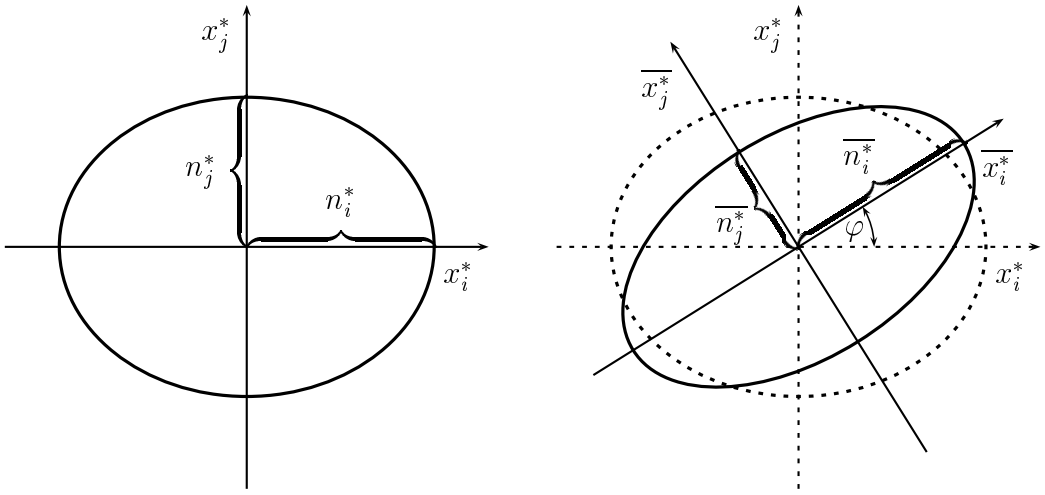


Abbildung A.1: Verzerrung der Schnittellipse (übertriebene Darstellung)

führt der Koeffizientenvergleich der Ellipsengleichungen (A.2) und (A.3) zu folgenden Gleichungen:

$$\begin{aligned} 2b_{ij}^* &= \left(\frac{1}{\overline{n_i^*}^2} - \frac{1}{\overline{n_j^*}^2}\right)\sin(2\varphi) \\ b_{ii}^* - b_{jj}^* &= \left(\frac{1}{\overline{n_i^*}^2} - \frac{1}{\overline{n_j^*}^2}\right)\cos(2\varphi) \\ b_{ii}^* + b_{jj}^* &= \frac{1}{\overline{n_i^*}^2} + \frac{1}{\overline{n_j^*}^2} \end{aligned}$$

Dieses Gleichungssystem läßt sich leicht nach dem Drehwinkel φ und den neuen Brechwerten $\overline{n_i^*}$, $\overline{n_j^*}$ auflösen:

$$\begin{aligned} \tan(2\varphi) &= \frac{2b_{ij}^*}{b_{ii}^* - b_{jj}^*} \\ \frac{2}{\overline{n_i^*}^2} &= b_{ii}^* + b_{jj}^* + \frac{1}{\cos(2\varphi)}(b_{ii}^* - b_{jj}^*) \\ \frac{2}{\overline{n_j^*}^2} &= b_{ii}^* + b_{jj}^* - \frac{1}{\cos(2\varphi)}(b_{ii}^* - b_{jj}^*) \end{aligned} \tag{A.4}$$

Für den Verkippungswinkel φ ergibt sich unter Berücksichtigung von $a^*_{ii} = 1/n^{*2}_i$ und den Gleichungen (A.1):

$$\tan(2\varphi) \;=\; \frac{2\Delta a^*_{ij}}{\frac{1}{n^{*2}_i} - \frac{1}{n^{*2}_j} + \Delta a^*_{ii} - \Delta a^*_{jj}} \tag{A.5}$$

Falls $n^*_i \neq n^*_j$ so gilt auch bei geringer Doppelbrechung, daß $|1/n^{*2}_i - 1/n^{*2}_j| > 10^{-3}$ ist. Dies ist gewöhnlich das über 10^6-fache der Δa^*_{ij}-Werte, so daß der Verkippungswinkel häufig zu $\varphi \approx 0$ abgeschätzt werden kann. Im anderen Fall ($n^*_i = n^*_j$) sind die experimentellen Rahmenbedingungen (Kristallpräparat, Punktsymmetriegruppe) oft so gegeben, daß $\Delta a^*_{ij} = 0$ gilt.

Weil die Änderung der Brechwerte durch das elektrische Feld bezüglich der ursprünglichen Brechwerte ohne Feld klein ist, kann folgende Taylorentwicklung durchgeführt werden:

$$\frac{2}{\overline{n^*_i}^2} = \frac{2}{n^{*2}_i} - \frac{4}{n^{*3}_i}\Delta\overline{n^*_i} \tag{A.6}$$

So ergibt sich mit $\varphi = 0$[1], aus den Gleichungen (A.4) und (A.1):

$$\boxed{\Delta n^*_i = -\frac{1}{2} {n^*_{(i)}}^3 \Delta a^*_{ii}} \tag{A.7}$$

Allgemeiner können aus den Gleichungen (A.4) auch bei einem Drehwinkel der Schnittellipse $\varphi \neq 0$ die Beziehungen zwischen den Brechwertänderungen $\Delta\overline{n^*_i}$ bzw. $\Delta\overline{n^*_j}$ und den Änderungen des Polarisationstensors Δa^*_{ii}, Δa^*_{jj} mit φ aufgestellt werden. Eine Umformung der Gleichungen (A.4) ergibt zunächst:

$$\begin{aligned}
\frac{2}{\overline{n^*_i}^2} &= \frac{1}{\cos(2\varphi)}\big[(\underbrace{1+\cos(2\varphi)}_{2\cos^2\varphi})b^*_{ii} + (\underbrace{cos(2\varphi)-1}_{-2\sin^2\varphi})b^*_{jj})\big] \\
\frac{2}{\overline{n^*_j}^2} &= \frac{1}{\cos(2\varphi)}\big[(\underbrace{\cos(2\varphi)-1}_{-2\sin^2\varphi})b^*_{ii} + (\underbrace{1+cos(2\varphi)}_{2\cos^2\varphi})b^*_{jj})\big]
\end{aligned}$$

Unter Beachtung der Taylorentwicklung (A.6) für $2/\overline{n^*_i}^2$ und der Verwendung der Beziehungen (A.1) mit (1.1) können folgende Gleichungen abgeleitet wer-

[1] Für die Bezugssysteme gilt dann: $\{x^*_i\} = \{\overline{x^*_i}\}$

den:

$$
\begin{aligned}
-\frac{2}{n_i^{*3}}\Delta\overline{n_i^*} &= \frac{1}{\cos(2\varphi)}\left[\cos^2\varphi\cdot\Delta a_{ii}^* - \sin^2\varphi\cdot\Delta a_{jj}^* + \sin^2\varphi\left(\tfrac{1}{n_i^{*2}} - \tfrac{1}{n_j^{*2}}\right)\right] \\
-\frac{2}{n_j^{*3}}\Delta\overline{n_j^*} &= \frac{1}{\cos(2\varphi)}\left[\cos^2\varphi\cdot\Delta a_{jj}^* - \sin^2\varphi\cdot\Delta a_{ii}^* + \sin^2\varphi\left(\tfrac{1}{n_j^{*2}} - \tfrac{1}{n_i^{*2}}\right)\right]
\end{aligned}
$$

Hierbei wurde die Gleichung: $\sin^2\varphi = \cos^2\varphi - \cos(2\varphi)$ genutzt. Andere Ableitungen dieses Zusammenhangs und weitere Verallgemeinerungen sind bei Sliker [78] und Eimerl [81] zu finden.

Anhang B

Meßgleichungen

Die folgenden Tabellen listen die Vorfaktoren der in den Meßgleichungen zu berücksichtigenden Komponenten des piezoelektrischen $[d_{kij}]$ und des elektrooptischen $[r_{ijk}]$ Tensors auf. Die Tabellen sind nach *transversaler* ($\vec{E'} \perp \vec{k'}$) und *longitudinaler* ($\vec{E'} \| \vec{k'}$) Meßanordnung aufgeteilt und nach unterschiedlichen Präparatesystemen sortiert (Hauptschnitt, drei 45°-Schnitte und der Raumdiagonalen-Schnitt). Sie gelten für das kubische und die optisch einachsigen Kristallsysteme. Bezüglich des Hauptschnittes und der 45°-Schnitte können die Tabellen auch bei orthorhombischen Kristallen angewendet werden. Beim {111}-Schnitt sind nur die Zeilen mit der Durchstrahlungsrichtung $\vec{k'}$ parallel $[\bar{1}10]$ (grau hinterlegt) auch für das orthorhombische Kristallsystem gültig. Wird in Richtung der optischen Achse ($\vec{k'} \| [001]$)[1] eingestrahlt, muß eventuell noch die optische Aktivität[2] berücksichtigt werden. Die Meßgleichungen für *Absolut*- und *Relativ*-Methode lassen sich dann einfach ablesen:

Absolutmethode:

$$\Delta\Gamma = L'E'[v_i^d d_i (n_l^* - 1) - v_j^r r_j n_l^{*3}]$$

Relativmethode:

$$\Delta\Gamma = L'E'[v_i^d d_i (n_l^* - n_m^*) - v_j^r r_j n_l^{*3} + v_k^r r_k n_m^{*\,3}]$$

mit Summationsindizes i, j und k der Tripel: (B.1)

$$\begin{aligned} i &= \mathbf{1}11, \mathbf{1}31, \mathbf{1}23, \mathbf{2}11, \mathbf{2}31, \\ &\quad \mathbf{2}23, \mathbf{3}11, \mathbf{3}22, \mathbf{3}33, \mathbf{3}12 \\ j,k &= 11\mathbf{1}, 31\mathbf{1}, 23\mathbf{1}, 11\mathbf{2}, 31\mathbf{2}, \\ &\quad 23\mathbf{2}, 11\mathbf{3}, 22\mathbf{3}, 33\mathbf{3}, 12\mathbf{3} \end{aligned}$$

[1] In den Tabellen für Hauptschnitt und den {110}-Schnitt grau hinterlegt

[2] azentrische PSG *ohne* optische Aktivität: 3m, 4mm, $\bar{6}$, $\bar{6}$m2, 6mm, $\bar{4}$3m

L' ist die Durchstrahlungslänge und E' der Betrag der angelegten elektrischen Feldstärke. Die Vorfaktoren v_i^d und v_j^r hängen von der Richtung des angelegten elektrischen Feldes $\vec{E}'$ der Durchstrahlungsrichtung $\vec{k}'$ und der Schwingungsrichtung der linear polarisierten Lichtwelle (Pol.) ab. Für die hier betrachteten Kristallsysteme gilt speziell:

$$\begin{array}{rclclcl} d_{\mathbf{1}11} & = & -d_{122} & = & -d_{\mathbf{2}12} & , \quad d_{\mathbf{2}11} & = & -d_{\mathbf{2}22} & = & d_{\mathbf{1}12} \\ r_{111} & = & -r_{221} & = & -r_{12\mathbf{2}} & , \quad r_{11\mathbf{2}} & = & -r_{22\mathbf{2}} & = & r_{121} \end{array}$$

Weitere Vereinfachungen der Meßgleichungen ergeben sich aus der konkret betrachteten PSG, die aus Symmetriegründen nur bestimmte d_{ijk}- und r_{ijk}-Tensorkomponenten ungleich Null zuläßt.

Das sich bei der Absolutmessung ergebende Gleichungssystem kann für folgende piezoelektrische und elektrooptische Tensorkomponenten einzig und allein aus den *transversalen Durchstrahlungsmessungen* gelöst werden:

Präparat	Gleichungen Nr.	Tensorkomponenten	
{110}	7, 8, 11, 12	$d_{111}, d_{211}, r_{111}, r_{112}$	
{011}	1, 2, 3, 4	$d_{111}, d_{123}, r_{111}, r_{231}$	
{101}	1, 2, 3, 4	$d_{211}, d_{231}, r_{112}, r_{312}$	
{011}	5, 6, 9, 10	$d_{311}, r_{223}, r_{333}$	lösbar, falls r_{333} bekannt
{101}	5, 6, 9, 10	$d_{322}, r_{113}, r_{333}$	
{110}	1, 3	$d_{311}, d_{322}, d_{312}, r_{333}$	
{110}	2, 4	$d_{311}, d_{322}, r_{113}, r_{223}, r_{123}$	
{011}	7, 8, 11, 12	$d_{211}, d_{223}, d_{322}, d_{333}$ $r_{112}, r_{232}, r_{113}, r_{223}, r_{333}$	lösbar, falls r_{333} und d_{333} bekannt
{101}	7, 8, 11, 12	$d_{111}, d_{131}, d_{311}, d_{333}$ $r_{111}, r_{311}, r_{113}, r_{223}, r_{333}$	

Hierbei kann das Gleichungssystem, wie in der Tabelle angegeben, gelöst werden, wenn r_{333} und d_{333} bekannt sind. Für die unabhängige Bestimmung von d_{333} ist eine *Reflexionsmessung* in longitudinaler Meßanordnung (z.B: B.2 {110}-Schnitt, Gleichung Nr.1), die den elektrooptischen Anteil der Gleichungen unterdrückt, notwendig. r_{333} kann mit einer Kombination aus einer transversalen Reflexionsmessung und einer Durchstrahlungsmessung bestimmt werden (z.B: B.1 {110}-Schnitt, Gleichung Nr.1).

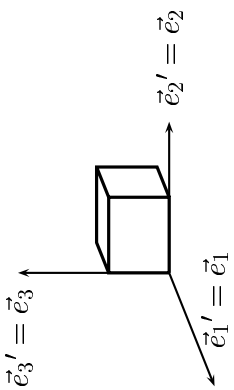
Diese Ausführungen zeigen, daß aus maximal drei verschiedenen 45°-Schnitten eine komplette Bestimmung der piezoelektrischen und elektrooptischen Tensorkomponenten in kubischen, optisch einachsigen und orthorhombischen Kristallen möglich ist.

In den PSG, in denen $r_{333} = 0$ und $d_{333} = 0$ aus Symmetriegründen gilt, reichen die Durchstrahlungsmessungen zur vollständigen Bestimmung der piezoelektrischen und elektrooptischen Tensorkomponenten aus. Das sind die azentrischen *nicht* polaren PSG: $222, 32, \bar{4}, \bar{4}2\mathrm{m}, 422, \bar{6}, \bar{6}2\mathrm{m}, 622, 23, \bar{4}3\mathrm{m}$.

Aus den im folgenden angeführten Tabellen läßt sich nun leicht ablesen, welches Präparat zur Bestimmung spezieller r_{ijk}- bzw. d_{ijk}- Komponenten zu wählen ist, oder umgekehrt, welche Meßgeometrie bei gegebener Präparatform benutzt werden muß. Den Tabellen für den Hauptschnitt und die 45°-Schnitte liegen berechnete Meßgleichungen von BOHATÝ [87] zugrunde.

B.1 Transversale Meßanordnung

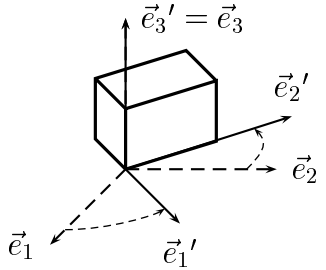
{100}-Schnitt:



$\vec{E}'\|$	$\vec{k}'\|$	Pol.$\|$	n_l^* / n_m^*	v_i^d Vorfaktoren der $d_{\boldsymbol{k}ij}$ mit Indizes:				v_j^r Vorfaktoren der $r_{ij\boldsymbol{k}}$ mit Indizes:				
				111 = **−122**	**211** = **−222**	**311**	**322**	**111** = **−221**	**112** = **−222**	**113**	**223**	**333**
[001]	[100]	[001]	n_3	0	0	1	0	0	0	0	0	1/2
[001]	[100]	[010]	n_2	0	0	1	0	0	0	0	1/2	0
[001]	[010]	[001]	n_3	0	0	0	1	0	0	0	0	1/2
[001]	[010]	[100]	n_1	0	0	0	1	0	0	1/2	0	0
[010]	[100]	[010]	n_2	0	1	0	0	0	−1/2	0	0	0
[010]	[100]	[001]	n_3	0	1	0	0	0	0	0	0	0
[010]	[001]	[010]	n_2	0	0	0	0	0	−1/2	0	0	0
[010]	[001]	[100]	n_1	0	0	0	0	0	1/2	0	0	0
[100]	[010]	[100]	n_1	−1	0	0	0	1/2	0	0	0	0
[100]	[010]	[001]	n_3	−1	0	0	0	0	0	0	0	0
[100]	[001]	[100]	n_1	0	0	0	0	1/2	0	0	0	0
[100]	[001]	[010]	n_2	0	0	0	0	−1/2	0	0	0	0

{110}-Schnitt:

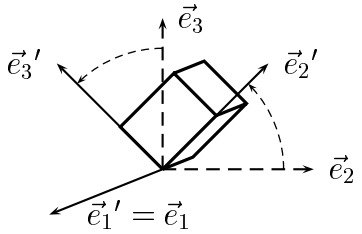
$$n_1' = n_2' = \frac{1}{\sqrt{\frac{1}{2}\left(\frac{1}{n_1^2}+\frac{1}{n_2^2}\right)}}$$



				v_i^d Vorfaktoren der $d_{\boldsymbol{k}ij}$ mit Indizes:					v_j^r Vorfaktoren der $r_{ij\boldsymbol{k}}$ mit Indizes:					
$\vec{E}'\|\|$	$\vec{k}'\|\|$	Pol.$\|\|$	n_l^* n_m^*	$\mathbf{1}11 =$ $-\mathbf{1}22$	$\mathbf{2}11 =$ $-\mathbf{2}22$	$\mathbf{3}11$	$\mathbf{3}22$	$\mathbf{3}12$	$11\mathbf{1} =$ $-22\mathbf{1}$	$11\mathbf{2} =$ $-22\mathbf{2}$	$11\mathbf{3}$	$22\mathbf{3}$	$33\mathbf{3}$	$12\mathbf{3}$
[001]	[110]	[001]	n_3	0	0	1/2	1/2	1	0	0	0	0	1/2	0
[001]	[110]	[$\bar{1}$10]	n_2'	0	0	1/2	1/2	1	0	0	1/4	1/4	0	$-1/2$
[001]	[$\bar{1}$10]	[001]	n_3	0	0	1/2	1/2	-1	0	0	0	0	1/2	0
[001]	[$\bar{1}$10]	[110]	n_1'	0	0	1/2	1/2	-1	0	0	1/4	1/4	0	1/2
[110]	[001]	[100]	n_1	0	0	0	0	0	$\sqrt{2}/4$	$\sqrt{2}/4$	0	0	0	0
[110]	[001]	[010]	n_2	0	0	0	0	0	$-\sqrt{2}/4$	$-\sqrt{2}/4$	0	0	0	0
[110]	[$\bar{1}$10]	[110]	n_1'	$\sqrt{2}/2$	$-\sqrt{2}/2$	0	0	0	$-\sqrt{2}/4$	$\sqrt{2}/4$	0	0	0	0
[110]	[$\bar{1}$10]	[001]	n_3	$\sqrt{2}/2$	$-\sqrt{2}/2$	0	0	0	0	0	0	0	0	0
[$\bar{1}$10]	[001]	[100]	n_1	0	0	0	0	0	$-\sqrt{2}/4$	$\sqrt{2}/4$	0	0	0	0
[$\bar{1}$10]	[001]	[010]	n_2	0	0	0	0	0	$\sqrt{2}/4$	$-\sqrt{2}/4$	0	0	0	0
[$\bar{1}$10]	[110]	[$\bar{1}$10]	n_2'	$-\sqrt{2}/2$	$-\sqrt{2}/2$	0	0	0	$\sqrt{2}/4$	$\sqrt{2}/4$	0	0	0	0
[$\bar{1}$10]	[110]	[001]	n_3	$-\sqrt{2}/2$	$-\sqrt{2}/2$	0	0	0	0	0	0	0	0	0

{011}-Schnitt:

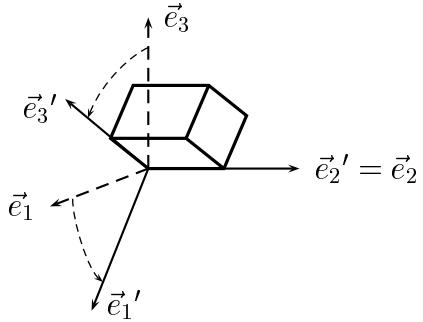
$$n_2' = n_3' = \frac{1}{\sqrt{\frac{1}{2}\left(\frac{1}{n_2^2}+\frac{1}{n_3^2}\right)}}$$



				v_i^d Vorfaktoren der $d_{\boldsymbol{k}ij}$ mit Indizes:							v_j^r Vorfaktoren der $r_{ij\boldsymbol{k}}$ mit Indizes:						
$\vec{E}'\|\|$	$\vec{k}'\|\|$	Pol.$\|\|$	n_l^* n_m^*	**1**11 = −**1**22	**1**23	**2**11 = −**2**22	**2**23	**3**11	**3**22	**3**33	11**1** = −22**1**	23**1**	11**2** = −22**2**	23**2**	11**3**	22**3**	33**3**
[100]	[011]	[100]	n_1	−1/2	1	0	0	0	0	0	1/2	0	0	0	0	0	0
[100]	[011]	[0$\bar{1}$1]	n_3'	−1/2	1	0	0	0	0	0	−1/4	−1/2	0	0	0	0	0
[100]	[0$\bar{1}$1]	[100]	n_1	−1/2	−1	0	0	0	0	0	1/2	0	0	0	0	0	0
[100]	[0$\bar{1}$1]	[011]	n_2'	−1/2	−1	0	0	0	0	0	−1/4	1/2	0	0	0	0	0
[011]	[100]	[010]	n_2	0	0	$\sqrt{2}/2$	0	$\sqrt{2}/2$	0	0	0	0	$\bar{\sqrt{2}}/4$	0	0	$\sqrt{2}/4$	0
[011]	[100]	[001]	n_3	0	0	$\sqrt{2}/2$	0	$\sqrt{2}/2$	0	0	0	0	0	0	0	0	$\sqrt{2}/4$
[011]	[0$\bar{1}$1]	[011]	n_2'	0	0	$\bar{\sqrt{2}}/4$	$\bar{\sqrt{2}}/2$	0	$\sqrt{2}/4$	$\sqrt{2}/4$	0	0	$\bar{\sqrt{2}}/8$	$\sqrt{2}/4$	0	$\sqrt{2}/8$	$\sqrt{2}/8$
[011]	[0$\bar{1}$1]	[100]	n_1	0	0	$\bar{\sqrt{2}}/4$	$\bar{\sqrt{2}}/2$	0	$\sqrt{2}/4$	$\sqrt{2}/4$	0	0	$\sqrt{2}/4$	0	$\sqrt{2}/4$	0	0
[0$\bar{1}$1]	[100]	[010]	n_2	0	0	$\bar{\sqrt{2}}/2$	0	$\sqrt{2}/2$	0	0	0	0	$\sqrt{2}/4$	0	0	$\sqrt{2}/4$	0
[0$\bar{1}$1]	[100]	[001]	n_3	0	0	$\bar{\sqrt{2}}/2$	0	$\sqrt{2}/2$	0	0	0	0	0	0	0	0	$\sqrt{2}/4$
[0$\bar{1}$1]	[011]	[0$\bar{1}$1]	n_3'	0	0	$\sqrt{2}/4$	$\bar{\sqrt{2}}/2$	0	$\sqrt{2}/4$	$\sqrt{2}/4$	0	0	$\sqrt{2}/8$	$\sqrt{2}/4$	0	$\sqrt{2}/8$	$\sqrt{2}/8$
[0$\bar{1}$1]	[011]	[100]	n_1	0	0	$\sqrt{2}/4$	$\bar{\sqrt{2}}/2$	0	$\sqrt{2}/4$	$\sqrt{2}/4$	0	0	$\bar{\sqrt{2}}/4$	0	$\sqrt{2}/4$	0	0

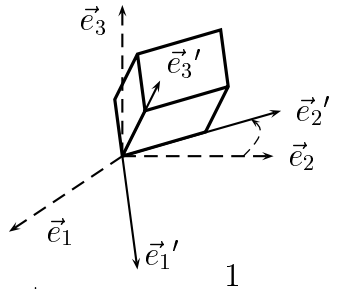
{101}-Schnitt:

$$n_1' = n_3' = \frac{1}{\sqrt{\frac{1}{2}\left(\frac{1}{n_1^2}+\frac{1}{n_3^2}\right)}}$$



				v_i^d Vorfaktoren der $d_{\boldsymbol{k}ij}$ mit Indizes:							v_j^r Vorfaktoren der $r_{ij\boldsymbol{k}}$ mit Indizes:						
$\vec{E}'\|\|$	$\vec{k}'\|\|$	Pol.$\|\|$	n_l^* n_m^*	**1**11 = −**1**22	**1**31	**2**11 = −**2**22	**2**31	**3**11	**3**22	**3**33	11**1** = −22**1**	31**1**	11**2** = −22**2**	31**2**	11**3**	22**3**	33**3**
[010]	[101]	[010]	n_2	0	0	1/2	1	0	0	0	0	0	−1/2	0	0	0	0
[010]	[101]	[10$\bar{1}$]	n_1'	0	0	1/2	1	0	0	0	0	0	1/4	−1/2	0	0	0
[010]	[10$\bar{1}$]	[010]	n_2	0	0	1/2	−1	0	0	0	0	0	−1/2	0	0	0	0
[010]	[10$\bar{1}$]	[101]	n_3'	0	0	1/2	−1	0	0	0	0	0	1/4	1/2	0	0	0
[101]	[010]	[100]	n_1	$\overline{\sqrt{2}}/2$	0	0	0	0	$\sqrt{2}/2$	0	$\sqrt{2}/4$	0	0	0	$\sqrt{2}/4$	0	0
[101]	[010]	[001]	n_3	$\overline{\sqrt{2}}/2$	0	0	0	0	$\sqrt{2}/2$	0	0	0	0	0	0	0	$\sqrt{2}/4$
[101]	[10$\bar{1}$]	[010]	n_2	$\sqrt{2}/4$	$\overline{\sqrt{2}}/2$	0	0	$\sqrt{2}/4$	0	$\sqrt{2}/4$	$\overline{\sqrt{2}}/4$	0	0	0	0	$\sqrt{2}/4$	0
[101]	[10$\bar{1}$]	[101]	n_3'	$\sqrt{2}/4$	$\overline{\sqrt{2}}/2$	0	0	$\sqrt{2}/4$	0	$\sqrt{2}/4$	$\sqrt{2}/8$	$\sqrt{2}/4$	0	0	$\sqrt{2}/8$	0	$\sqrt{2}/8$
[10$\bar{1}$]	[010]	[100]	n_1	$\overline{\sqrt{2}}/2$	0	0	0	0	$\overline{\sqrt{2}}/2$	0	$\sqrt{2}/4$	0	0	0	$\overline{\sqrt{2}}/4$	0	0
[10$\bar{1}$]	[010]	[001]	n_3	$\overline{\sqrt{2}}/2$	0	0	0	0	$\overline{\sqrt{2}}/2$	0	0	0	0	0	0	0	$\overline{\sqrt{2}}/4$
[10$\bar{1}$]	[101]	[10$\bar{1}$]	n_1'	$\sqrt{2}/4$	$\sqrt{2}/2$	0	0	$\overline{\sqrt{2}}/4$	0	$\overline{\sqrt{2}}/4$	$\sqrt{2}/8$	$\overline{\sqrt{2}}/4$	0	0	$\overline{\sqrt{2}}/8$	0	$\overline{\sqrt{2}}/8$
[10$\bar{1}$]	[101]	[010]	n_2	$\sqrt{2}/4$	$\sqrt{2}/2$	0	0	$\overline{\sqrt{2}}/4$	0	$\overline{\sqrt{2}}/4$	$\overline{\sqrt{2}}/4$	0	0	0	0	$\overline{\sqrt{2}}/4$	0

{111}-Schnitt, nur d_{ijk}-Vorfaktoren:

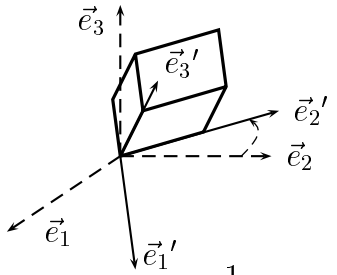


Voraussetzung: $n_1 = n_2$

$$n_1' = \frac{1}{\sqrt{\frac{1}{6}\left(\frac{1}{n_1^2}+\frac{1}{n_2^2}+\frac{4}{n_3^2}\right)}} \quad , \quad n_2' = n_3^* = \frac{1}{\sqrt{\frac{1}{2}\left(\frac{1}{n_1^2}+\frac{1}{n_2^2}\right)}} \quad , \quad n_3' = \frac{1}{\sqrt{\frac{1}{3}\left(\frac{1}{n_1^2}+\frac{1}{n_2^2}+\frac{1}{n_3^2}\right)}}$$

				v_i^d Vorfaktoren der $d_{\boldsymbol{k}ij}$ mit Indizes:									
$\vec{E}'\|\|$	$\vec{k}'\|\|$	Pol.$\|\|$	n_l^* n_m^*	**1**11 = **−1**22	**1**31	**1**23	**2**11 = **−2**22	**2**31	**2**23	**3**11	**3**22	**3**33	**3**12
$[11\bar{2}]$	$[\bar{1}10]$	$[110]$	n_3^*	$\sqrt{6}/6$	0	0	$\overline{\sqrt{6}}/6$	0	0	$\overline{\sqrt{6}}/6$	$\overline{\sqrt{6}}/6$	0	$\sqrt{6}/3$
$[11\bar{2}]$	$[\bar{1}10]$	$[00\bar{1}]$	n_3										
$[11\bar{2}]$	$[111]$	$[11\bar{2}]$	n_1'	$\overline{\sqrt{6}}/9$	$\sqrt{6}/9$	$\sqrt{6}/9$	$\sqrt{6}/9$	$\sqrt{6}/9$	$\sqrt{6}/9$	$\overline{\sqrt{6}}/9$	$\overline{\sqrt{6}}/9$	$\overline{\sqrt{6}}/9$	$\overline{\sqrt{24}}/9$
$[11\bar{2}]$	$[111]$	$[\bar{1}10]$	n_2'										
$[\bar{1}10]$	$[111]$	$[\bar{1}10]$	n_2'	$\overline{\sqrt{2}}/3$	$\overline{\sqrt{2}}/3$	$\overline{\sqrt{2}}/3$	$\overline{\sqrt{2}}/3$	$\sqrt{2}/3$	$\sqrt{2}/3$	0	0	0	0
$[\bar{1}10]$	$[111]$	$[11\bar{2}]$	n_1'										
$[\bar{1}10]$	$[11\bar{2}]$	$[\bar{1}10]$	n_2'	$\overline{\sqrt{2}}/6$	$\sqrt{2}/3$	$\sqrt{2}/3$	$\overline{\sqrt{2}}/6$	$\overline{\sqrt{2}}/3$	$\overline{\sqrt{2}}/3$	0	0	0	0
$[\bar{1}10]$	$[11\bar{2}]$	$[111]$	n_3'										
$[111]$	$[11\bar{2}]$	$[111]$	n_3'	$\overline{\sqrt{3}}/9$	$\overline{\sqrt{12}}/9$	$\overline{\sqrt{12}}/9$	$\sqrt{3}/9$	$\overline{\sqrt{12}}/9$	$\overline{\sqrt{12}}/9$	$\sqrt{3}/18$	$\sqrt{3}/18$	$\sqrt{12}/9$	$\sqrt{3}/9$
$[111]$	$[11\bar{2}]$	$[\bar{1}10]$	n_2'										
$[111]$	$[\bar{1}10]$	$[110]$	n_3^*	$\sqrt{3}/3$	0	0	$\overline{\sqrt{3}}/3$	0	0	$\sqrt{3}/6$	$\sqrt{3}/6$	0	$\overline{\sqrt{3}}/3$
$[111]$	$[\bar{1}10]$	$[00\bar{1}]$	n_3										

{111}-Schnitt, nur r_{ijk} Vorfaktoren:



Voraussetzung: $n_1 = n_2$

$$n_1' = \frac{1}{\sqrt{\frac{1}{6}\left(\frac{1}{n_1^2}+\frac{1}{n_2^2}+\frac{4}{n_3^2}\right)}} \quad , \quad n_2' = n_3^* = \frac{1}{\sqrt{\frac{1}{2}\left(\frac{1}{n_1^2}+\frac{1}{n_2^2}\right)}} \quad , \quad n_3' = \frac{1}{\sqrt{\frac{1}{3}\left(\frac{1}{n_1^2}+\frac{1}{n_2^2}+\frac{1}{n_3^2}\right)}}$$

				v_j^r Vorfaktoren der $r_{ij\boldsymbol{k}}$ mit Indizes:									
$\vec{E}'\|\|$	$\vec{k}'\|\|$	Pol.$\|\|$	n_l^* n_m^*	11**1** = −22**1**	31**1**	23**1**	11**2** = −22**2**	31**2**	23**2**	11**3**	22**3**	33**3**	12**3**
$[11\bar{2}]$	$[\bar{1}10]$	$[110]$	n_3^*	$\overline{\sqrt{6}}/12$	0	0	$\sqrt{6}/12$	0	0	$\overline{\sqrt{6}}/12$	$\overline{\sqrt{6}}/12$	0	$\overline{\sqrt{6}}/6$
$[11\bar{2}]$	$[\bar{1}10]$	$[00\bar{1}]$	n_3	0	0	0	0	0	0	0	0	$\overline{\sqrt{6}}/6$	0
$[11\bar{2}]$	$[111]$	$[11\bar{2}]$	n_1'	$\overline{\sqrt{6}}/36$	$\overline{\sqrt{6}}/18$	$\overline{\sqrt{6}}/18$	$\sqrt{6}/36$	$\overline{\sqrt{6}}/18$	$\overline{\sqrt{6}}/18$	$\overline{\sqrt{6}}/36$	$\overline{\sqrt{6}}/36$	$\overline{\sqrt{6}}/9$	$\overline{\sqrt{6}}/18$
$[11\bar{2}]$	$[111]$	$[\bar{1}10]$	n_2'	$\sqrt{6}/12$	0	0	$\overline{\sqrt{6}}/12$	0	0	$\overline{\sqrt{6}}/12$	$\overline{\sqrt{6}}/12$	0	$\sqrt{6}/6$
$[\bar{1}10]$	$[111]$	$[\bar{1}10]$	n_2'	$\sqrt{2}/4$	0	0	$\sqrt{2}/4$	0	0	0	0	0	0
$[\bar{1}10]$	$[111]$	$[11\bar{2}]$	n_1'	$\overline{\sqrt{2}}/12$	$\overline{\sqrt{2}}/6$	$\overline{\sqrt{2}}/6$	$\overline{\sqrt{2}}/12$	$\sqrt{2}/6$	$\sqrt{2}/6$	0	0	0	0
$[\bar{1}10]$	$[11\bar{2}]$	$[\bar{1}10]$	n_2'	$\sqrt{2}/4$	0	0	$\sqrt{2}/4$	0	0	0	0	0	0
$[\bar{1}10]$	$[11\bar{2}]$	$[111]$	n_3'	$\overline{\sqrt{2}}/6$	$\overline{\sqrt{2}}/6$	$\overline{\sqrt{2}}/6$	$\overline{\sqrt{2}}/6$	$\sqrt{2}/6$	$\sqrt{2}/6$	0	0	0	0
$[111]$	$[11\bar{2}]$	$[111]$	n_3'	$\overline{\sqrt{3}}/9$	$\sqrt{3}/9$	$\sqrt{3}/9$	$\sqrt{3}/9$	$\sqrt{3}/9$	$\sqrt{3}/9$	$\sqrt{3}/18$	$\sqrt{3}/18$	$\sqrt{3}/18$	$\sqrt{3}/9$
$[111]$	$[11\bar{2}]$	$[\bar{1}10]$	n_2'	$\sqrt{3}/6$	0	0	$\overline{\sqrt{3}}/6$	0	0	$\sqrt{3}/12$	$\sqrt{3}/12$	0	$\overline{\sqrt{3}}/6$
$[111]$	$[\bar{1}10]$	$[110]$	n_3^*	$\overline{\sqrt{3}}/6$	0	0	$\sqrt{3}/6$	0	0	$\sqrt{3}/12$	$\sqrt{3}/12$	0	$\sqrt{3}/6$
$[111]$	$[\bar{1}10]$	$[00\bar{1}]$	n_3	0	0	0	0	0	0	0	0	$\sqrt{3}/6$	0

B.2 Longitudinale Meßanordnung

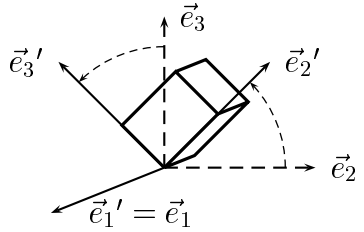
{100}, {110}-Schnitte:

$$n_1' = n_2' = \frac{1}{\sqrt{\frac{1}{2}\left(\frac{1}{n_1^2}+\frac{1}{n_2^2}\right)}}$$

$\vec{E}'\|\|$	$\vec{k}'\|\|$	Pol.$\|\|$	n_l^* / n_m^*	v_i^d Vorfaktoren der $d_{\boldsymbol{k}ij}$ mit Indizes: $\mathbf{111}=-\mathbf{122}$	$\mathbf{211}=-\mathbf{222}$	$\mathbf{333}$	v_j^r Vorfaktoren der $r_{ij\boldsymbol{k}}$ mit Indizes: $\mathbf{111}=-\mathbf{221}$	$\mathbf{112}=-\mathbf{222}$	$\mathbf{113}$	$\mathbf{223}$
					{100}-Schnitt					
[001]	[001]	[100]	n_1	0	0	1	0	0	1/2	0
[001]	[001]	[010]	n_2	0	0	1	0	0	0	1/2
[010]	[010]	[001]	n_3	0	−1	0	0	0	0	0
[010]	[010]	[100]	n_1	0	−1	0	0	1/2	0	0
[100]	[100]	[010]	n_2	1	0	0	−1/2	0	0	0
[100]	[100]	[001]	n_3	1	0	0	0	0	0	0
					{110}-Schnitt					
[001]	[001]	[100]	n_1	0	0	1	0	0	1/2	0
[001]	[001]	[010]	n_2	0	0	1	0	0	0	1/2
[110]	[110]	[$\bar{1}$10]	n_2'	$-\sqrt{2}/2$	$\sqrt{2}/2$	0	$\sqrt{2}/4$	$-\sqrt{2}/4$	0	0
[110]	[110]	[001]	n_3	$-\sqrt{2}/2$	$\sqrt{2}/2$	0	0	0	0	0
[$\bar{1}$10]	[$\bar{1}$10]	[001]	n_3	$\sqrt{2}/2$	$\sqrt{2}/2$	0	0	0	0	0
[$\bar{1}$10]	[$\bar{1}$10]	[110]	n_1'	$\sqrt{2}/2$	$\sqrt{2}/2$	0	$-\sqrt{2}/4$	$\sqrt{2}/4$	0	0

{011}-Schnitt:

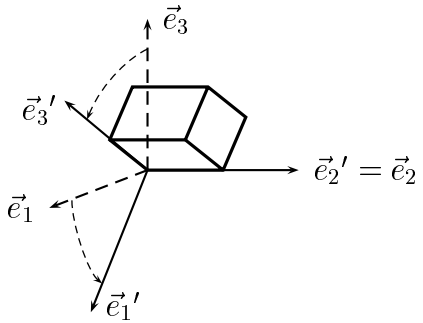
$$n_2' = n_3' = \frac{1}{\sqrt{\frac{1}{2}\left(\frac{1}{n_2^2}+\frac{1}{n_3^2}\right)}}$$



$\vec{E}'\|\|$	$\vec{k}'\|\|$	Pol.$\|\|$	n_l^* n_m^*	v_i^d Vorfaktoren der $d_{\boldsymbol{k}ij}$ mit Indizes: **1**11 = −**1**22	**2**11 = −**2**22	**2**23	**3**22	**3**33	v_j^r Vorfaktoren der $r_{ij\boldsymbol{k}}$ mit Indizes: 11**1** = −22**1**	11**2** = −22**2**	23**2**	11**3**	22**3**	33**3**
[100]	[100]	[010]	n_2	1	0	0	0	0	−1/2	0	0	0	0	0
[100]	[100]	[001]	n_3	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
[011]	[011]	[0$\bar{1}$1]	n_3'	0	$-\sqrt{2}/4$	$\sqrt{2}/2$	$\sqrt{2}/4$	$\sqrt{2}/4$	0	$-\sqrt{2}/8$	$-\sqrt{2}/4$	0	$\sqrt{2}/8$	$\sqrt{2}/8$
[011]	[011]	[100]	n_1	0	$-\sqrt{2}/4$	$\sqrt{2}/2$	$\sqrt{2}/4$	$\sqrt{2}/4$	0	$\sqrt{2}/4$	0	$\sqrt{2}/4$	0	0
[0$\bar{1}$1]	[0$\bar{1}$1]	[100]	n_1	0	$\sqrt{2}/4$	$\sqrt{2}/2$	$\sqrt{2}/4$	$\sqrt{2}/4$	0	$-\sqrt{2}/4$	0	$\sqrt{2}/4$	0	0
[0$\bar{1}$1]	[0$\bar{1}$1]	[011]	n_2'	0	$\sqrt{2}/4$	$\sqrt{2}/2$	$\sqrt{2}/4$	$\sqrt{2}/4$	0	$\sqrt{2}/8$	$-\sqrt{2}/4$	0	$\sqrt{2}/8$	$\sqrt{2}/8$

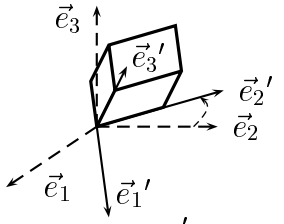
{101}-Schnitt:

$$n_1' = n_3' \;=\; \frac{1}{\sqrt{\frac{1}{2}\left(\frac{1}{n_1^2}+\frac{1}{n_3^2}\right)}}$$



$\vec{E}'\|\|$	$\vec{k}'\|\|$	Pol.$\|\|$	n_l^* / n_m^*	v_i^d Vorfaktoren der $d_{\boldsymbol{k}ij}$ mit Indizes: **1**11 = −**1**22	**1**31	**2**11 = −**2**22	**3**11	**3**33	v_j^r Vorfaktoren der $r_{ij\boldsymbol{k}}$ mit Indizes: 11**1** = −22**1**	31**1**	11**2** = −22**2**	11**3**	22**3**	33**3**
[010]	[010]	[001]	n_3	0	0	−1	0	0	0	0	0	0	0	0
[010]	[010]	[100]	n_1	0	0	−1	0	0	0	0	1/2	0	0	0
[101]	[101]	[10$\bar{1}$]	n_1'	$\sqrt{2}/4$	$\sqrt{2}/2$	0	$\sqrt{2}/4$	$\sqrt{2}/4$	$\sqrt{2}/8$	$-\sqrt{2}/4$	0	$\sqrt{2}/8$	0	$\sqrt{2}/8$
[101]	[101]	[010]	n_2	$\sqrt{2}/4$	$\sqrt{2}/2$	0	$\sqrt{2}/4$	$\sqrt{2}/4$	$-\sqrt{2}/4$	0	0	0	$\sqrt{2}/4$	0
[10$\bar{1}$]	[10$\bar{1}$]	[010]	n_2	$\sqrt{2}/4$	$-\sqrt{2}/2$	0	$-\sqrt{2}/4$	$-\sqrt{2}/4$	$-\sqrt{2}/4$	0	0	0	$-\sqrt{2}/4$	0
[10$\bar{1}$]	[10$\bar{1}$]	[101]	n_3'	$\sqrt{2}/4$	$-\sqrt{2}/2$	0	$-\sqrt{2}/4$	$-\sqrt{2}/4$	$\sqrt{2}/8$	$\sqrt{2}/4$	0	$-\sqrt{2}/8$	0	$-\sqrt{2}/8$

{111}-Schnitt



Voraussetzung: $n_1 = n_2$

$$n_1' = \frac{1}{\sqrt{\frac{1}{6}\left(\frac{1}{n_1^2}+\frac{1}{n_2^2}+\frac{4}{n_3^2}\right)}} \quad , \quad n_2' = n_3^* = \frac{1}{\sqrt{\frac{1}{2}\left(\frac{1}{n_1^2}+\frac{1}{n_2^2}\right)}} \quad , \quad n_3' = \frac{1}{\sqrt{\frac{1}{3}\left(\frac{1}{n_1^2}+\frac{1}{n_2^2}+\frac{1}{n_3^2}\right)}}$$

				v_i^d Vorfaktoren der $d_{\boldsymbol{k}ij}$ mit Indizes:									
$\vec{E}'\|\|$	$\vec{k}'\|\|$	Pol.$\|\|$	n_l^* n_m^*	$\mathbf{1}11 =$ $-\mathbf{1}22$	$\mathbf{1}31$	$\mathbf{1}23$	$\mathbf{2}11 =$ $-\mathbf{2}22$	$\mathbf{2}31$	$\mathbf{2}23$	$\mathbf{3}11$	$\mathbf{3}22$	$\mathbf{3}33$	$\mathbf{3}12$
$[11\bar{2}]$	$[11\bar{2}]$	$[\bar{1}10]$	n_2'	$-\sqrt{6}/18$	$-\sqrt{6}/9$	$-\sqrt{6}/9$	$\sqrt{6}/18$	$-\sqrt{6}/9$	$-\sqrt{6}/9$	$-\sqrt{6}/18$	$-\sqrt{6}/18$	$-\sqrt{24}/9$	$-\sqrt{6}/9$
$[11\bar{2}]$	$[11\bar{2}]$	$[111]$	n_3'										
$[\bar{1}10]$	$[\bar{1}10]$	$[110]$	n_3^*	$\sqrt{2}/2$	0	0	$\sqrt{2}/2$	0	0	0	0	0	0
$[\bar{1}10]$	$[\bar{1}10]$	$[00\bar{1}]$	n_3										
$[111]$	$[111]$	$[11\bar{2}]$	n_1'	$-\sqrt{12}/9$	$\sqrt{12}/9$	$\sqrt{12}/9$	$\sqrt{12}/9$	$\sqrt{12}/9$	$\sqrt{12}/9$	$\sqrt{3}/9$	$\sqrt{3}/9$	$\sqrt{3}/9$	$\sqrt{12}/9$
$[111]$	$[111]$	$[\bar{1}00]$	n_2'										

				v_j^r Vorfaktoren der $r_{ij\boldsymbol{k}}$ mit Indizes:									
$\vec{E}'\|\|$	$\vec{k}'\|\|$	Pol.$\|\|$	n_l^* n_m^*	$11\mathbf{1} =$ $-22\mathbf{1}$	$31\mathbf{1}$	$23\mathbf{1}$	$11\mathbf{2} =$ $-22\mathbf{2}$	$31\mathbf{2}$	$23\mathbf{2}$	$11\mathbf{3}$	$22\mathbf{3}$	$33\mathbf{3}$	$12\mathbf{3}$
$[11\bar{2}]$	$[11\bar{2}]$	$[\bar{1}10]$	n_2'	$\sqrt{6}/12$	0	0	$-\sqrt{6}/12$	0	0	$-\sqrt{6}/12$	$-\sqrt{6}/12$	0	$\sqrt{6}/6$
$[11\bar{2}]$	$[11\bar{2}]$	$[111]$	n_3'	$-\sqrt{6}/18$	$\sqrt{6}/18$	$\sqrt{6}/18$	$\sqrt{6}/18$	$\sqrt{6}/18$	$\sqrt{6}/18$	$-\sqrt{6}/18$	$-\sqrt{6}/18$	$-\sqrt{6}/18$	$-\sqrt{6}/9$
$[\bar{1}10]$	$[\bar{1}10]$	$[111]$	n_3^*	$-\sqrt{2}/4$	0	0	$-\sqrt{2}/4$	0	0	0	0	0	0
$[\bar{1}10]$	$[\bar{1}10]$	$[00\bar{1}]$	n_3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
$[111]$	$[111]$	$[11\bar{2}]$	n_1'	$-\sqrt{3}/18$	$-\sqrt{3}/9$	$-\sqrt{3}/9$	$\sqrt{3}/18$	$-\sqrt{3}/9$	$-\sqrt{3}/9$	$\sqrt{3}/36$	$\sqrt{3}/36$	$\sqrt{3}/9$	$\sqrt{3}/18$
$[111]$	$[111]$	$[\bar{1}10]$	n_2'	$\sqrt{3}/6$	0	0	$-\sqrt{3}/6$	0	0	$\sqrt{3}/12$	$\sqrt{3}/12$	0	$-\sqrt{3}/6$

Anhang C

Bezugssysteme und verwendete Symbole

C.1 Bezugssysteme

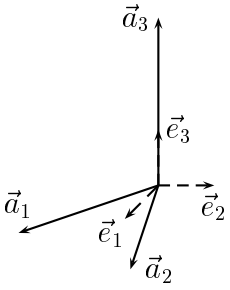
Kristallographisches System:

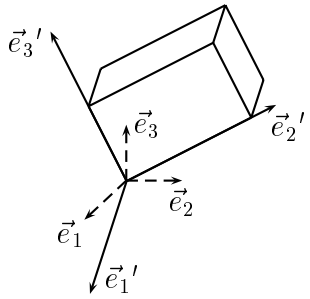
$$\{\vec{a}_i\}$$

Kristallphysikalisches System:

$$\{\vec{e}_i\}$$

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





Präparatesystem: $\{\vec{e}_i\,'\}$

Hauptrichtungen der Indikatrix:

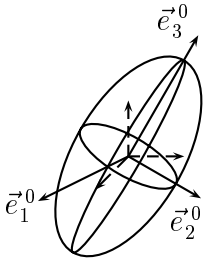
$$\{\vec{e}_i^{\,0}\}$$

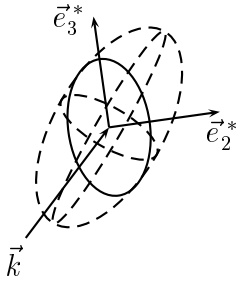
Hauptrichtungen der Schnittellipse:

$$\{\vec{e}_i^{\,*}\}$$

bestimmt durch den Wellennormalenvektor $\vec{k}$

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





C.2 Verwendete Symbole und Abkürzungen

Symbol	Bedeutung	Maßeinheit mit Größenordnung
n_i	Brechwert	–
$[\in_{ij}]$	relativer Dielektrizitätstensor $\in_{ij}=\in_{ji}$	–
$\in_0$	dielektrische Vakuumkonstante	$8.8542 \cdot 10^{-12}$C/Vm
$[a_{ij}]$	Polarisationstensor $a_{ii}^0 = (n_i^0)^{-2}$	–
$[r_{ijk}]$	linearer elektrooptischer (POCKELS-) Tensor $r_{ijk} = r_{jik}$	10^{-12}m/V
$[R_{ijkl}]$	quadratischer elektrooptischer Tensor $R_{ijkl} = R_{jilk} = \cdots$	10^{-21}m^2/V^2
$[m_{ijk}]$	linearer polarisationsoptischer Tensor	10^{-2}m^2/C
$[M_{ijkl}]$	quadratischer polarisationsoptischer Tensor	10^{-2}m^4/C^2
$[d_{ijk}]$	piezoelektrischer Tensor $d_{ijk} = d_{ikj}$	10^{-12}m/V $\equiv 10^{-12}$C/N
$[N_{ijkl}]$	Tensor der (quadratischen) Elektrostriktion $N_{ijkl} = N_{jilk} = \cdots$	10^{-21}m^2/V^2
$[\alpha_{ij}]$	Tensor der thermischen Ausdehnung $\alpha_{ij} = \alpha_{ji}$	10^{-6}1/K
$[\varepsilon_{ij}]$	Deformationstensor $\varepsilon_{ij} = \varepsilon_{ji}$	–
$[\sigma_{ij}]$	Spannungstensor $\sigma_{ij} = \sigma_{ji}$	N/m^2
E_i	elektrische Feldstärke	V/m
T	Temperatur	K
L_i	Präparatlänge	10^{-3}m
$\Delta\Gamma$	Gangunterschiedsänderung $\Gamma(E \neq 0) - \Gamma(E = 0)$	10^{-9}m

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

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

Abkürzung	Bedeutung
PSG	Punktsymmetriegruppe
Pol.	Polarisationsrichtung
NLO	nichtlineare Optik
EO	elektrooptisch
PO	polarisationsoptisch
SHG	Second Harmonic Generation
	Erzeugung der zweiten harmonischen Lichtwelle
DK	Dielektrizitätskonstante

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

Beispiel: $1,2345(12) \cdot 10^{-12}\mathrm{m/V} \equiv (1,2345 \pm 0,0012) \cdot 10^{-12}\mathrm{m/V}$

Literaturverzeichnis

[1] V. Gopalan, M. J. Kawas, M. C. Gupta, T. E. Schlesinger, D. D. Stancil: *Integrated Quasi-Phase-Matched Second-Harmonic Generator and Electrooptic Scanner on* $LiTaO_3$ *Single Crystals,* IEEE Photonics Tech. Lett. **8**(12) (1996) 1704-1706

[2] F. Pockels: *Lehrbuch der Kristalloptik,* B. G. Teubner Verlag, Leipzig · Berlin (1906) 495-508

[3] M. Born: *Optik,* Springer Verlag, Berlin · Heidelberg · New York, 2. Auflage (1965)

[4] G. Szivessy: *Kristalloptik,* Handbuch der Physik Band XX Licht als Wellenbewegung, Hrsg.: H. Geiger, K. Scheel, Springer Verlag Berlin (1928) 635-904

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

[6] L. Bergmann, C. Schaefer: *Lehrbuch der Experimentalphysik, Band III, Optik,* Walter de Gruyter Verlag, Berlin · New York, 8. Auflage (1987)

[7] G. R. Fowles: *Introduction to Modern Optics,* Dover Publications INC., New York, 2. Edition 1975 (1989)

[8] P. N. Butcher, B. Cotter: *The Elements of Nonlinear Optics,* Cambridge Studies in Modern Optics: **9** Cambridge University Press (1991)

[9] J. F. Nye: *Physical properties of crystals,* Clarendon Press, Oxford, Edition 1985 (1995)

[10] S. Haussühl: *Kristallphysik,* Taschentext, Physik-Verlag, Weinheim (1983)

[11] J. D. Jackson: *Klassische Elektrodynamik,* Walter de Gruyter Verlag, Berlin · New York, 2. Auflage (1983)

[12] Ch. Kittel: *Einführung in die Festkörperphysik,* R. Oldenbourg Verlag, München · Wien, 8. Auflage (1989)

[13] M. T. Dove: *Introduction to Lattice Dynamics,* Cambridge topics in Mineral Physics and Chemistry: **4**, Cambridge University Press (1993)

[14] J. M. Ziman: *Prinzipien der Festkörpertheorie,* Verlag Harri Deutsch, Zürich · Frankfurt a.M., 2. Auflage (1992)

[15] F. Agulló-López, J. M. Cabrera, F. Agulló-Rueda: *Electrooptics Phenomena, Materials and Applications,* Academic Press, London · San Diego · New York (1994)

Mikroskopische Theorie:

[16] J. C. Phillips: *Dielectric Definition of Electronegativity,* Phys. Rev. Lett. **20**(11) (1968) 550-553

[17] J. C. Phillips, J. A. Van Vechten: *Dielectric Classification of Crystal Structures, Ionization Potentials, and Band Structures,* Phys. Rev. Lett. **22**(14) (1969) 705-708

[18] J. A. Van Vechten: *Quantum Dielectric Theory of Electronegativity in Covalent Systems. I. Electronic Dielectric Constant,* Phys. Rev. **182**(3) (1969) 891-905

[19] J. A. Van Vechten: *Quantum Dielectric Theory of Electronegativity in Covalent Systems. II. Ionization Potentials and Interband Transition Energies,* Phys. Rev. **187**(3) (1969) 1007-1020

[20] B. F. Levine: *Electrodynamical Bond-Charge Calculation of Nonlinear Optical Susceptibilities,* Phys. Rev. Lett. **22**(15) (1969) 787-790

[21] B. F. Levine: *A New Contribution to the Nonlinear Optical Susceptibility Arising from Unequal Atomic Radii,* Phys. Rev. Lett. **25**(7) (1970) 440-443

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

[23] 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) 263-383

[24] Ch.-Ch. Shih, A. Yariv: *Quantitative Calculation of Electro-Optic Coefficients of Diatomic Crystals,* Phys. Rev. Lett. **44**(4) (1980) 281-284

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

[26] J. L. Oudar, J. Zyss: *Structural dependence of nonlinear-optical properties of methyl-(2,4-dinitrophenyl)-aminopropanoate crystals,* Phys. Rev. A **26**(4) (1982) 2016-2027

[27] J. Zyss, J. L. Oudar: *Relations between microscopic and macroscopic lowest-order optical nonlinearities of molecular crystals with one or two-dimensional units,* Phys. Rev. A **26**(4) (1982) 2027-2048

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

KDP, ADP:

[29] B. Zwicker, P. Scherrer: *Elektrooptische Eigenschaften der seignetteelektrischen Kristalle* KH_2PO_4 *und* KD_2PO_4*,* Helv. Phys. Acta **17** (1944) 346-373

[30] O. G. Blokh, L. F. Lutsiv-Shumskii: *Temperature and wavelength dependences of the electrooptical coefficient* r_{123} *in ADP crystals,* Sov. Phys.-Cryst. **12**(3) (1967) 380-382

[31] A. S. Vasilevskaya, A. S. Sonin: *Relationship between the dielectric and electro-optic properties of ferroelectric crystals of the potassium dihydrogen phosphate group in the paraelectric phase,* Sov. Phys.-Solid State **13**(6) (1971) 1299-1304

[32] N. J. Barnes, D. J. Gettemy, R. S. Adhav: *Variation of the refractive index with temperature and the tuning rate for KDP isomorphs,* J. Opt. Soc. Am. **72**(7) (1982) 895-898

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

[34] Ch. Poetsch: *private Mitteilungen* (1999)

Quarz:

[35] R. K. Cook, P. G. Weissler: *Piezoelectric constants of Alpha- and Beta-Quartz at various Temperatures,* Phys. Rev. **15** (1950) 712-716

[36] J. P. Bachheimer, G. Dolino: *Measurement of the order parameter of α-quartz by second-harmonic generation of light,* Phys. Rev. B **11**(8) (1975) 3195-3205

[37] G. R. Crane, J. G. Bergman: *Structural Mechanism from Nonlinear Optics - the α to β Phase Transition in Quartz,* J. Appl. Cryst. **9** (1976) 476-480

[38] L. Bohatý: *Der lineare elektrooptische Effekt von α-Quarz: eine Neubestimmung,* Z. Kristallogr. **161** (1982) 299-302

[39] J. Van Landuyt, G. Van Tendeloo, S. Amelinckx: *Interpretation of Dauphiné-twin-domain configuration resulting from the $\alpha - \beta$ phase transition in quartz and aluminum phosphate,* Phys. Rev. B **31**(5) (1985) 2986-2992

[40] M. B. Walker, R. J. Gooding: *Properties of Dauphiné-twin domain walls in quartz and berlinite,* Phys. Rev. B **32**(11) (1985) 7408-7411

[41] D. Mukamel, M. B. Walker: *Novel Type of Phase Transition to Incommensurate Structure in Quartz and Berlinite,* Phys. Rev. Lett. **58**(24) (1987) 2559-2562

[42] G. Dolino: *Incommensurate Phase Transitions in Quartz and Berlinite,* Structural and Magnetic Phase Transitions in Minerals, Editors: S. Ghose, J. M. D. Coey, E. Salje, Springer-Verlag, New York · Berlin · Heidelberg (1988) 17-38

[43] G. Dolino: *The α-inc-β transitions of quartz: A century of research on displacive phase transitions,* Phase Transitions **21** (1990) 59-72

[44] K. Kihara: *An X-ray study of the temperature dependence of the quartz structure,* Eur. J. Mineral. **2** (1990) 63-77

[45] M. A. Carpenter, E. K.H. Salje, A. Graeme-Barber, B. Wruck, M. T. Dove, K. S. Knight: *Calibration of excess thermodynamic properties and elastic constant variations associated with the $\alpha \leftrightarrow \beta$ phase transition in quartz,* Am. Mineral. **83** (1998) 2-22

[46] T. A. Aslanyan, T. Shigenari, K. Abe: *On the origin of the inhomogeneities and birefringence in the incommensurate phase of quartz,* J. Phys.: Condens. Matter **10** (1998) 4577-4586

[47] M. T. Dove, M. Gambhir, V. Heine: *Anatomy of a structural phase transition: theoretical analysis of the displacive phase transition in quartz and other silicates,* Phys. Chem. Minerals **26** (1999) 344-353

komplexes Thiosulfat:

[48] A. Ferrari, L. Cavalca, M. Nardelli: *Ricerche sulla struttura di alcuni composti di formula* $Me^{I}X \cdot Me^{I'}X \cdot 4(Me^{I})_2S_2O_3(Me^{I} = NH_4, K; Me^{I'} = Cu, Ag; X = Cl, Br, I)$*,* Gazz. Chim. Ital. **82** (1952) 406-412

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

[50] P. Held: *Strukturelle und kristallphysikalische Charakterisierung der komplexen Thiosulfate vom Typ* $A_9[B(S_2O_3)_4]X_2$ *mit* $A = NH_4, K, Rb$*;* $B = Cu, Ag$*;* $X = Cl, Br, I, SCN$*,* Dissertation, Köln (1994)

[51] P. Becker: *private Mitteilungen* (1998)

Strontiumbariumniobat:

[52] S. H. Wemple, M. DiDomenico, Jr.; I. Camlibel: *Relationship between linear and quadratic electro-optic coefficients in* $LiNbO_3$*,* $LiTaO_3$*, and other oxygen-octahedra ferroelectrics based on direct measurement of spontaneous polarisation,* Appl. Phys. Lett. **12** (1968) 209-211

[53] M. DiDomenico, Jr.; S. H. Wemple: *Oxygen-Octahedra Ferroelectrics. I. Theory of Electro-optical and Nonlinear optical Effects,* J. Appl. Phys. **40**(2) (1969) 720-734

[54] S. H. Wemple, M. DiDomenico, Jr.: *Oxygen-Octahedra Ferroelectrics. II. Electro-optical and Nonlinear-Optical Device Applications,* J. Appl. Phys. **40**(2) (1969) 735-752

[55] A. J. Fox: *Longitudinal electro-optic effects in barium strontium niobate* $(Ba_xSr_{1-x}Nb_2O_6)$*),* J. Appl. Phys. **44**(1) (1973) 254-262

[56] S. Ducharme, J. Feinberg, R. R. Neurgaonkar: *Electrooptic and piezoelectric measurements in photorefractive Barium Titanate and Strontium Barium Niobate,* IEEE J. Quantum Electron. **QE-23** (1987) 2116-2121

[57] T. Volk, Th. Woike, U. Doerfler, P. Pankrath, L. Ivleva, M. Woehlecke: *Ferroelectric phenomena in holographic properties of Strontium-Barium Niobate Crystals doped with rare-earth elements,* Ferroelectrics **203**, (1997) 457-470

[58] U. B. Dörfler, R. Piechatzek, Th. Woike, M. K. Imlau, V. Wirth, L. Bohatý, T. Volk, R. Pankrath, M. Wöhlecke: *A holographic method for the determination of all linear electrooptic coefficients applied to Ce-doped strontium-barium-niobate,* Appl. Phys. B **68**(5) (1999) 843-848

[59] U. Dörfler: *Die holographische Verstärkung in Strontium-Barium-Niobat dotiert mit Ce, Tm, Cr und Co,* Diplomarbeit, Köln (1997)

[60] H. Schmitz: *Ferroelektrische Untersuchungen an Strontium-Barium-Niobat dotiert mit Cer,* Diplomarbeit, Köln (1997)

[61] R. Piechatzek: *Untersuchungen des Relaxor-Ferroelektrikums* $Sr_xBa_{1-x}Nb_2O_6$ *mittels holographischer Meßmethoden,* Diplomarbeit, Köln (1999)

[62] T. Granzow: *Dynamik und Pinning der ferroelektrischen Domänen im Relaxor-Ferroelektrikum* $Sr_{0.61}Ba_{0.39}Nb_2O_6$*,* Diplomarbeit, Köln (1999)

[63] W. Kleemann, Th. Woike: *akzeptiert* in Eur. Phys. J. B (1999)

[64] H. Hellwig: *private Mitteilungen* (1999)

Phasenumwandlungen:

[65] M. J. Buerger: *Crystallographic aspects of phase transitions. In: Phase Transformation in Solids,* John Wiley & Sons, New York (1951) 183-209

[66] F. Jona, G. Shirane: *Ferroelectric Crystals,* Pergamon Press, Oxford · London · New York · Paris (1962)

[67] K. Aizu: *Possible species of "ferroelastic" crystals and of simultaneously ferroelectric and ferroelastic crystals,* J. Phys. Soc. Japan. **27** (1969a) 387-396

[68] M. J. Buerger: *Phase Transformations,* Sov. Phys.-Cryst. **16**(6) (1972) 959-968

[69] M.E. Lines, A.M. Glass: *Principles and applications of ferroelectric and related materials,* Clarendon Press, Oxford (1977)

[70] J. Fousek, J. Petzelt: *Changes of Refractive Indices of Crystals Induced by Structural Phase Transitions,* Phys. Status Solidi A **55** (1979) 11-40

[71] W. Gebhardt, U. Krey: *Phasenübergänge und kritische Phänomene,* Friedr. Vieweg & Sohn, Braunschweig · Wiesbaden (1980)

[72] K. A. Müller, H. Thomas: *Structural Phase Transitions I,* Topics in Current Physics **23**, Springer-Verlag, Berlin · Heidelberg · New York (1981)

[73] J. Fousek: *Electrooptic Effects in Crystals Induced by Phase Transitions,* Electro-optic and Photorefractive Materials, Editor P. Günter, Springer-Verlag, Berlin · Heidelberg · New York (1987) 18-34

[74] J. C. Tolédano, P. Tolédano: *The Landau Theory of Phase Transitions, Application to Structural, Incommensurate, Magnetic, and Liquid Crystal Systems,* World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., Singapore · New Jersey · Hong Kong (1987)

[75] L. E. Cross: *Relaxor ferroelectrics,* Ferroelectrics **76** (1987) 241-267

[76] E. K. H. Salje: *Phase Transitions in ferroelastic an co-elastic crystals,* Cambridge topics in Mineral Physics and Chemistry **1**, Cambridge University Press (1990)

[77] M. T. Dove: *Theory of displacive phase transitions in minerals,* Am. Mineral. **82** (1997) 213-244

Meßmethodik:

[78] T. R. Sliker: *Linear Electro-Optic Effects in Class* 32, 6, 3m, *and* $\bar{4}$3m *Crystals,* J. Opt. Soc. Am. **54**(11) (1964) 1348-1360

[79] G. I. Wood, A. M. Glazer: *Ferroelastic phase transitions in* $BiVO_4$*. I. Birefringence Measurements using the Rotating-Analyser Method,* J. Appl. Cryst. **13** (1980) 217-223

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

[81] D. Eimerl: *Crystal Symmetry and the Electrooptic Effect,* IEEE J. Quatum Electron. **QE-23**(12) (1987) 2104-2115

[82] H. Y. Zhang, X. H. He, Y. H. Shih, S. H. Tang: *A new method for measuring the electrooptic coefficients with higher sensitivity and and higher accuracy,* Opt. Comm. **86** (1991) 509-512

[83] N. G. Theofanous, M. Aillerie, M. D. Fontana, G. E. Alexakis: *A frequency doubling electro-optic modulation system for Pockels measurements: Application in* $LiNbO_3$*,* Rev. Sci. Instrum. **68**(5) (1997) 2138-2143

[84] J. Zimmers: *Elektrooptische und elektrostriktive Untersuchungen einiger komplexer Thiosulfate vom Typ* $(NH_4)_9[A(S_2O_3)_4]X_2$ *mit* $A = Cu, Ag$ *und* $X = Cl, Br, J$*,* Diplomarbeit, Köln (1994)

[85] H. Hellwig: *Optische Untersuchungen der ferroelastischen Phasenumwandlungen einiger Thiosulfate vom Typ* $A_9[B(S_2O_3)_4]X_2$ *(*$A = K$*,* NH_4*;* $B = Cu, Ag$*;* $X = Cl, Br, J$*),* Diplomarbeit, Köln (1994)

[86] M. Selbach: *Temperaturabhängige Untersuchungen der optischen Doppelbrechung in den neuen ferroischen Kristallarten* $(NH_4)_9[Cu(S_2O_3)_4]X_2$ $(X = Cl, Br, I)$*,* $Ca(NH_2S0_3)_2 \cdot 4H_2O$*,* $Sr(NH_2SO_3)_2 \cdot 4H_20$*,* $K_2MgWO_2(PO_4)_2$*,* Diplomarbeit, Köln (1995)

[87] L. Bohatý: *private Mitteilungen* (1998)

Tabellen, Auswertung:

[88] D. W. Marquardt: *An Algorithm for least-squares estimation of nonlinear parameters,* J. Soc. Indust. Appl. Math. **11.2** (1963) 431-441

[89] B. L. van der Waerden: *Mathematische Statistik,* 2. Auflage, Springer Verlag, Berlin · Heidelberg · New York (1965)

[90] Landolt-Börnstein: *Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology, New Series* Volumes III/1, III/2, III/11, III/16 a,b, III/18, Springer Verlag, Berlin · Heidelberg · New York (1982)

[91] IEEE Standards Board, American National Standards Institute: *IEEE Standard on Piezoelectricity, an American National Standard,* **Std 176-1987** (1988)

[92] S. L. Altmann, P. Herzig: *Point-Group Theory Tables,* Clarendon Press, Oxford (1994)

[93] V. G. Dmitriev, G. G. Gurzadyan, D. N. Nikogosyan: *Handbook of Nonlinear Optical Crystals,* Springer Series in Optical Sciences Volume 64, Editor: A. E. Siegman, 2. Auflage, Springer Verlag, Berlin · Heidelberg · New York (1997)

[94] Bronstein, Semendjajew, Musiol, Mühlig: *Taschenbuch der Mathematik,* CD-ROM, Verlag Harri Deutsch, Dresden (1998)

[95] Verwendete Computer-Programme:
Linux-Distribution: SuSE© 6.0
`gcc` Gnu C++-Compiler version egcs-2.91.60 19981201
(egcs-1.1.1release)
`Gnuplot` Linux version 3.5 (pre 3.6)
LaTeX2e `<1998/06/01>`, Pakete: `Babel <v3.6j>`,
`PSTricks v97 patch 9 <1998/01/07>`,
`amsmath` 1997/03/20 v1.2d AMS math features,
`epsfig` 1996/10/04 v1.7

Danksagung

Herrn Prof. Dr. L. Bohatý danke ich für die interessante Aufgabenstellung, die großen Freiräume und kontinuierliche Unterstützung die er mir beim Erstellen dieser Arbeit entgegenbrachte. Das sehr gute Kristallmaterial wurde mir dankenswerterweise von Prof. Dr. L. Bohatý, Prof. Dr. S. Haussühl und Dr. R. Pankrath zur Verfügung gestellt. Bei Herrn Prof. Dr. M. Mühlberg möchte ich mich für Anregungen und weitere interessante optische Fragestellungen bedanken. Herrn H. Schaper sei für die Anfertigung der schönen Meßzellen und diverser Halterungen gedankt.

Für die präzisen Messungen der thermischen Ausdehnung danke ich sehr herzlich Frau Dr. P. Becker und Herrn Dipl. Min. Ch. Poetsch.
Herrn Dr. H. Siegert sei für viele Ratschläge besonders im Umgang mit der Hochspannung gedankt. Mein besonderer Dank gilt Herrn Dr. H. Hellwig für die Konstruktion des rotierenden Analysators mit Meßelektronik und die vielen klärenden optischen Diskussionen. Außerdem danke ich Herrn Dipl. Min. M. Selbach für die gute Grundentwicklung des Meß- und Steuerprogramms und die Konstruktion des verwendeten Ofens. Bei den netten Zimmerkollegen Frau Dipl. Min. A. Thöne und Herrn Dr. G. Schetter bedanke ich mich für die vielen interessanten und motivierenden Gespräche. Herrn Dr. P. Held danke ich für die anregenden Diskussionen und die konstruktive Kritik der Arbeit. Herrn Dipl. Phys. J. Zimmers sei für die freundliche Bereitstellung seiner Meßprotokolle, Literatur und nützlicher Tips beim Einsatz des Michelson-Interferometers gedankt. Für die Erklärung der Bedampfungsanlage danke ich Frau Dr. E. Breidenbach. Herrn Dr. O. Müller sei für die vielen Computer Diskussionen über Linux, Latex und den Rest gedankt. Bei der ganzen Technikumscrew möchte ich mich für die schönen Teerunden mit anregenden Unterhaltungen bedanken. Bei Herrn Priv. Doz. Dr. Th. Woike, den Herrn Dipl. Physikern U. Dörfler, M. Imlau, R. Piechatzek und Th. Granzow möchte ich mich für die Überlassung der SBN-Präparate, verschiedener Meßdaten und die stete Diskussionsbereitschaft bedanken. Ich danke Herrn Dipl. Phys. D. Berben und Dr. H. Hesse für den netten Tag in Osnabrück und die dortige Diskussion mit Dr. K. Betzler. Herrn Dr. V. Angelov sei für die guten Anregungen für die Schrittmotorsteuerung gedankt.

Allen Kollegen des Instituts für Kristallographie sei für die freundliche Arbeitsatmosphäre gedankt.

Den Mitarbeitern im Graduiertenkolleg Klassifizierung von Phasenumwandlungen kristalliner Stoffe aufgrund struktureller Anomalien gilt mein Dank für die vielen interessanten Vorträge und Seminare.

Erklärung

Ich versichere, daß ich die von mir vorgelegte Dissertation selbständig angefertigt, die benutzten Quellen und Hilfsmittel vollständig angegeben und die Stellen der Arbeit - einschließlich Tabellen, Karten und Abbildungen -, die anderen Werken im Wortlaut oder dem Sinn nach entnommen sind, in jedem Einzelfall als Entlehnung kenntlich gemacht habe; daß diese Dissertation noch keiner anderen Fakultät oder Universität zur Prüfung vorgelegen hat; daß sie - abgesehen von 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:

- V. Wirth, H. Hellwig, L. Bohatý: *Apparatur zur temperaturabhängigen Messung des Pockels-Effektes,* Z. Kristallogr. Supp. **15** (1998) 101
- U. Dörfler, M. Imlau, V. Wirth, G. Schetter, L. Bohatý, Th. Woike, T. Volk, R. Pankrath, M. Wöhlecke: *Die elektrooptischen Koeffizienten und der ferroelektrische Phasenübergang des Relaxor-Ferroelektrikums Strontium-Barium-Niobat dotiert mit Cer,* Z. Kristallogr. Supp. **15** (1998) 94
- V. Wirth, H. Hellwig, L. Bohatý: *Experimental Study of the Pockels Effect and its Temperature Dependence,* Materials Structure in Chem., Bio., Phys. and Tech. **5**, sp. issue B (1998) 187-188
- V. Wirth, L. Bohatý: *Der lineare elektrooptische Effekt und seine Temperaturabhängigkeit in α-Quarz, ADP, KDP und* $(NH_4)_9[Cu(S_2O_3)_4]X_2$ *(X=Cl,Br,I),* Z. Kristallogr. Supp. **16** (1999) 110
- U. B. Dörfler, R. Piechatzek, Th. Woike, M.K. Imlau, V. Wirth, L. Bohatý, T. Volk, R. Pankrath, M. Wöhlecke: *A holographic method for the determination of all linear electrooptic coefficients applied to Ce-doped Strontium- Barium-Niobate,* Appl. Phys. B **68**(5) (1999) 843-848

Lebenslauf

Name:	Volker Gustav Wirth
Geburtsdatum:	06.11.1968
Geburtsort:	Hermülheim jetzt Hürth
Vater:	Volker Albert Wirth
Mutter:	Susanne Barbara Wirth, geb. Sommerer
Geschwister:	Ulrich Otto Wirth
Familienstand:	ledig
Staatsangehörigkeit:	deutsch

Schulausbildung:

1975-1979	Besuch der ev. Bodelschwingh-Grundschule in Hürth
1979-1988	Besuch des Gymnasiums Hürth Bonnstraße
08.06.1988	Erwerb der allgemeinen Hochschulreife

Hochschulstudium:

1988-1995	Physikstudium an der Universität zu Köln
18.02.1991	Vordiplom im Fach Physik
Juli 1994 bis Juli 1995	Diplomarbeit am Institut für Kristallographie bei Prof. Dr. L. Bohatý mit dem Titel: *Bestimmung der elastischen Konstanten piezoelektrischer Kristalle mit der RPR-Methode*
01.09.1994-31.07.95	studentische Hilfskraft am Institut für Kristallographie
25.07.1995	Diplom im Fach Physik

Promotionsstudium:

01.08.1995	Beginn der Dissertation am Institut für Kristallographie bei Prof. Dr. L. Bohatý mit dem Titel: *Temperaturabhängige elektrooptische und elektrostriktive Untersuchungen an Kristallen mit ferroischen Phasenumwandlungen*
01.08.-31.12.1995	wissenschaftliche Hilfskraft am Institut für Kristallographie
01.01.1996 bis 31.12.1998	Förderung der Arbeit im Rahmen des Graduiertenkollegs: *Klassifizierung von Phasenumwandlungen kristalliner Stoffe aufgrund struktureller und physikalischer Anomalien* an der Universität zu Köln
seit 04.01.1999	wissenschaftliche Hilfskraft am Institut für Kristallographie