

Synthese und Charakterisierung von ferroelektrischen Xerogelen

Von der Fakultät für Georessourcen und Materialtechnik der
Rheinisch -Westfälischen Technischen Hochschule Aachen

zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktors der Naturwissenschaften

genehmigte Dissertation

vorgelegt von **Dipl.-Phys.**

Susanne Lisinski

aus Leverkusen

Berichter: apl. Prof. Dr.rer.nat.habil. Lorenz Ratke

Univ.-Prof. Dr.rer.nat. Gernot Heger

Tag der mündlichen Prüfung: 15. August 2008

Diese Dissertation ist auf den Internetseiten der Hochschulbibliothek online verfügbar

Meinen Eltern

Inhaltsverzeichnis

Kurzfassung (Summary)	9
1 Einleitung	13
2 Grundlagen	15
2.1 Sol-Gel-Verfahren	15
2.1.1 Hydrolyse	16
2.1.2 Kondensation	18
2.1.3 Gelierung und Alterung	19
2.1.4 Trocknung	23
2.1.5 Metalloxidgel	27
2.1.6 Sintermechanismus	29
2.2 Nichtlineare Optik	33
2.2.1 Nichtlineare Polarisierung	33
2.2.2 Harmonischer und nichtharmonischer Oszillator	34
2.2.3 Second-harmonic generation (SHG)	37
2.2.4 Intensitätsabhängigkeit	39
2.2.5 Second-harmonic generation an ungeordneten Materialien	43
2.3 Ferroelektrische Materialien	49
2.3.1 Die Verbindung LiTaO_3 und LiNbO_3	49
2.3.2 Herstellung und Eigenschaften von LiNbO_3 und LiTaO_3	50
2.3.3 Die Verbindung KNbO_3	51
2.3.4 Herstellung und Eigenschaften von KNbO_3	51
3 Probenpräparation nach der Sol-Gel Methode	53
3.1 Lithiumtantalat	54
3.1.1 Trocknung und Sintern	55
3.1.2 Stöchiometrie	55
3.2 Lithiumniobat und Kaliumniobat	56
3.3 Mischgele: $\text{SiO}_2\text{-LiTaO}_3$ und Kaliumlithiumniobat (KLN)	58

4	Experimentelle Methoden	59
4.1	Gas-Adsorption: BET und BJH	59
4.1.1	BET-Verfahren	59
4.1.2	BJH-Verfahren	60
4.2	Thermogravimetrische Analyse	62
4.3	Rasterelektronenmikroskop	63
4.4	Optischer Aufbau (SHG-Messungen)	64
4.5	Pulverdiffraktion	65
4.5.1	Linienverbreiterung - Größe und Gitterdehnungen	67
5	Ergebnisse und Diskussion	69
5.1	Charakteristische Größen (BET, BJH)	69
5.1.1	Spezifische Oberfläche von LiTaO_3	69
5.1.2	Spezifische Oberfläche der LiNbO_3	70
5.1.3	Porengrößenverteilung von LiTaO_3	71
5.1.4	Porengrößenverteilung von LiNbO_3	73
5.2	Thermogravimetrische Analyse	74
5.2.1	Thermogravimetrische Analyse von LiTaO_3	75
5.2.2	Thermogravimetrische Analyse von LiNbO_3 - und KNbO_3	76
5.3	Korngrößen (Rasterelektronenmikroskop, REM)	77
5.3.1	Abhängigkeiten der Sinterdauer	78
5.3.2	Temperaturabhängigkeit	83
5.4	Kristallstruktur	95
5.4.1	Stöchiometrische LiTaO_3 -Xerogele	95
5.4.2	Nicht-Stöchiometrische LiTaO_3 -Xerogele	96
5.4.3	Sintertemperatur-Abhängigkeit	99
5.4.4	Stöchiometrische LiNbO_3 -Xerogele	102
5.4.5	Nicht-Stöchiometrische LiNbO_3 -Xerogele	102
5.4.6	Stöchiometrische KNbO_3 -Xerogele	103
5.5	Kristallitgrößen und Gitterdehnungen	105
5.5.1	Korngrößen von LiTaO_3 -Xerogelen	105
5.6	Ferroelektrizität	109
5.7	Second-harmonic generation an Xerogelen	111
5.7.1	Probendicken	112
5.7.2	Korngrößen	114
5.7.3	Stöchiometrie	117
5.8	Vergleich von LiNbO_3 - und LiTaO_3 -Xerogelen	121
5.8.1	Integration der Intensität mittels Hohllellipsoid	122
5.8.2	Spezialfälle	124

<i>INHALTSVERZEICHNIS</i>	7
6 Zusammenfassung	127
7 Ausblick	131
8 Anhang	133
Literatur	148
Danksagung	159

Kurzfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden ferroelektrische Monolithe aus dem Sol-Gel-Verfahren hergestellt und charakterisiert. Ein besonderes Augenmerk wurde auf die nichtlinearen optischen Eigenschaften der Materialien, speziell second-harmonic generation (SHG), gerichtet.

Der Sol-Gel-Prozess ist ein nasschemisches Verfahren zur Herstellung eines Gels aus einer wässrigen Lösung. Zur Synthese wird Wasser mit einem Alkoxid, Alkohol und einem Katalysator vermischt. Dabei bilden sich kolloidale Partikel im Bereich von einigen Nanometern, welche in Lösung dispergiert vorliegen. Diese Partikel können sich vernetzen und bilden dadurch ein dreidimensionales offenporiges Netzwerk. Durch geeignete Trocknungsverfahren kann die Flüssigkeit aus den Poren entfernt werden.

In dieser Arbeit wurden LiTaO_3 -, LiNbO_3 -, und KNbO_3 -Gele aus Lithiummethoxid, Tantaläthoxid, Niobiummethoxid und Kaliummethoxid hergestellt. Die Proben sind unter starker Schrumpfung des Gelkörpers bei 40°C - 50°C getrocknet worden. Das so erhaltene Material mit einer Restporosität von 5 %-50 % nennt sich Xerogel und wurde bei verschiedenen Temperaturen (700°C - 1150°C) und Haltezeiten (2 h-192 h) gesintert. Während des Sinterns kristallisieren, wachsen und verdichten sich die amorphen Nanopartikel. Die Größe der kristallinen Körner ist abhängig von der Sintertemperatur und Dauer. Je länger gesintert wird und je höher die Temperaturen sind, desto größer werden die Körner und desto geringer wird die Porosität (siehe REM-Aufnahmen in Abbildung 1). Es konnten Korngrößen im Bereich von 250 nm- $1\text{ }\mu\text{m}$ eingestellt werden.

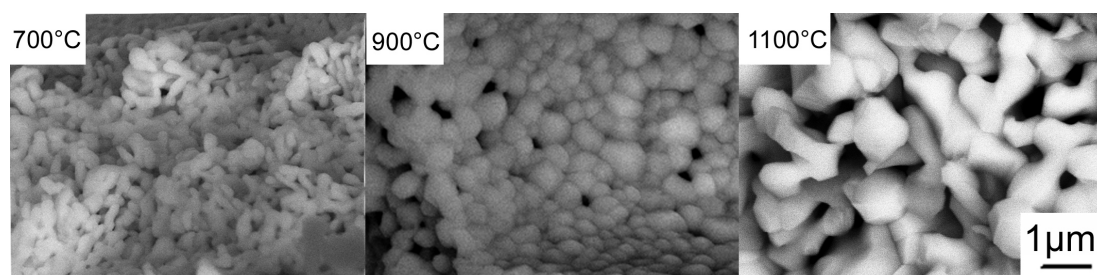


Abbildung 1: REM-Aufnahmen von LiTaO_3 -Xerogelen gesintert bei 700°C , 900°C und 1100°C für 48 h

Während der Synthese kann auch die Stöchiometrie verändert werden, indem das Verhältnis zwischen Lithiummethoxid und Tantaläthoxid verändert wird.

Die Materialien wurden mit Hilfe der Thermogravimetrie (TGA), Stickstoffadsorption (BET- und BJH-Verfahren), Röntgendiffraktometrie (XRD) und Rasterelektronenmikroskopie (REM) charakterisiert.

Die synthetisierten Materialien besitzen eine spezifische Oberfläche von $3\text{-}200\text{ m}^2/\text{g}$ und

Porengrößen im Bereich von 5-20 nm. Während des Sinterns verdampfen Wasser und organische Radikale. Aus den Röntgendiffraktogrammen konnte mit Hilfe der Rietveld-Methode nachgewiesen werden, dass die stöchiometrischen Xerogele nach dem Sintern in der ferroelektrischen Phase vorliegen. Nicht-stöchiometrische Xerogele besitzen zusätzliche nicht-ferroelektrische Phasen. Bei sehr hohen Temperaturen zersetzt sich die Oberfläche der Xerogele in weitere nicht-ferroelektrische Phasen.

Die gesinterten Xerogele wurden auf ihre frequenzverdoppelnden Eigenschaften untersucht. Dazu wurde ein gepulster infraroter Laserstrahl auf die ferroelektrischen Xerogele fokussiert. Diese Materialien emittierten die doppelte Frequenz der Anregungswelle. Die Proben erzeugen aufgrund der ungeordneten elektrischen Polarisationsrichtungen der einzelnen Körner und der Porosität eine diffuse Strahlung. Die generierten SHG-Energien der Materialien wurden in Abhängigkeit der Eingangsenergien, der Probendicken, der chemischen Zusammensetzungen und der Korngrößen gemessen. Die SHG-Energie in Abhängigkeit der Eingangsenergie besitzt ein quadratisches Verhalten mit einem linearen Anteil. Auch konnte nachgewiesen werden, dass die SHG-Energie in Abhängigkeit der Probendicke linear verläuft. Die Zunahme der SHG-Energie mit steigender Korngröße wurde für Körner zwischen $0.25\text{ }\mu\text{m}$ - $1\text{ }\mu\text{m}$ beobachtet (siehe Abbildung 2).

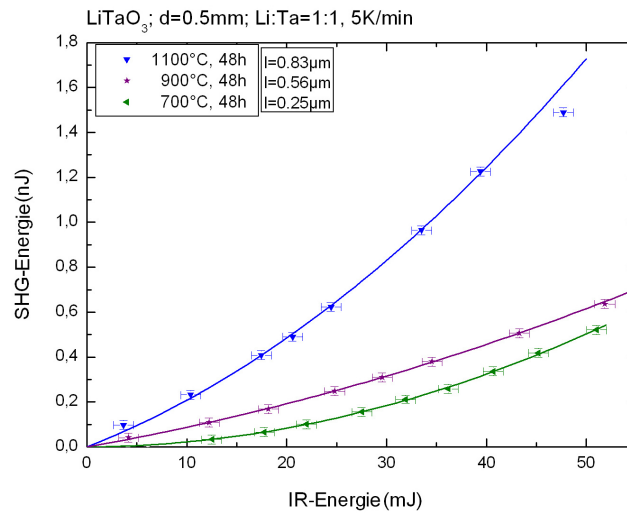


Abbildung 2: SHG-Energie in Abhängigkeit der Infrarot-Energie für verschiedene Korngrößen von LiTaO₃-Xerogelen. Die Probendicke beträgt 0.5 mm

Mit der vorliegenden Arbeit konnte gezeigt werden, dass die Sol-Gel-Methode ein geeignetes Verfahren zur Herstellung von ferroelektrischen Materialien ist. Diese Materialien weisen einen starken SHG-Effekt auf und die Effizienz kann gezielt durch die Korngrößen, die Probendicken und die Stöchiometrie eingestellt werden.

Summary

The central topic of the research presented is the synthesis and characterization of ferroelectric materials derived from the sol-gel method. Special emphasis is put on the nonlinear optical properties, especially second-harmonic generation (SHG).

The sol-gel method is a wet-chemical technique and the chemical reaction starts upon addition water to a solution of an alcoxide, alcohol and a catalyst. Colloidal nanoparticles are formed and dispersed in the solution. The particles agglomerate due to Brownian motion and establish a three dimensional open porous network. The liquid in the pores can be removed by special drying methods yielding so called xerogels or aerogels.

In this research a focus was set on the synthesis of LiTaO_3 , LiNbO_3 and KNbO_3 using lithium-, tantalum-, niobium- and potassiummethoxide as starting materials. The wet gels are dried at 40°C - 50°C . During the drying the gels shrink in volume. Since these materials exhibit a porosity between 5 %-50 % they are called xerogels. Xerogels consist of networked amorphous particles with sizes in the nanometer range. To crystallize the amorphous nanograins the materials are sintered at different temperatures (700°C - 1150°C) and for various times (2 h-192 h). During the sintering process the grains crystallize, the porosity sinks and their density increases (see fig. 1). The grain

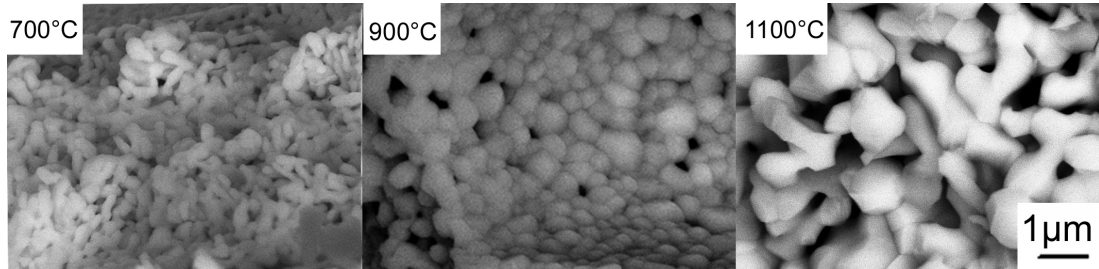


Figure 1: SEM-pictures of LiTaO_3 -xerogels sintered at 700°C , 900°C and 1100°C for 48 h

sizes vary from approximately 250 nm-1 μm . During the synthesis the chemical composition of the xerogels can be adjusted by the proportion of the ethoxides used. The samples are characterized by thermogravimetric (TGA), nitrogen adsorption (BET- and BJH-methods), x-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM).

The aero- and xerogels typically have a specific surface area as measured by BET of 3-200 m^2/g , pore sizes between 5-20 nm. During drying water and organic radicals evaporate until completion around 700°C . X-ray diffraction and evaluation by the Rietveld method shows that in stoichiometric samples the expected ferroelectric phases appear on sintering. In non-stoichiometric samples additional non-ferroelectric phases appear. At very high sintering temperatures the samples start to decompose at the surface.

For second-harmonic generation measurements a pulsed infrared laser was focused on the ferroelectric xerogels and the SHG-signal was measured in transmission. The sintered xerogels show a strong frequency doubling effect. The samples generate diffuse light because of the randomized electric polarization of each grain and the porous structure. The SHG-energy was measured as a function of the infrared energy, the sample thickness, the chemical composition and the grain sizes. The SHG-energy generated can be described by a polynomial of the incident infrared energy having a linear and a quadratic term. The linear response confirms for the first time theoretical models for the SHG effect in random media. The intensity of the generated light grows linearly with the sample thickness for constant incident energies. The SHG-efficiency increases with the grain size. Figure 2 shows the SHG-signal against the incident energy for LiTaO_3 -xerogels with three different grain sizes adjusted by different sintering temperatures.

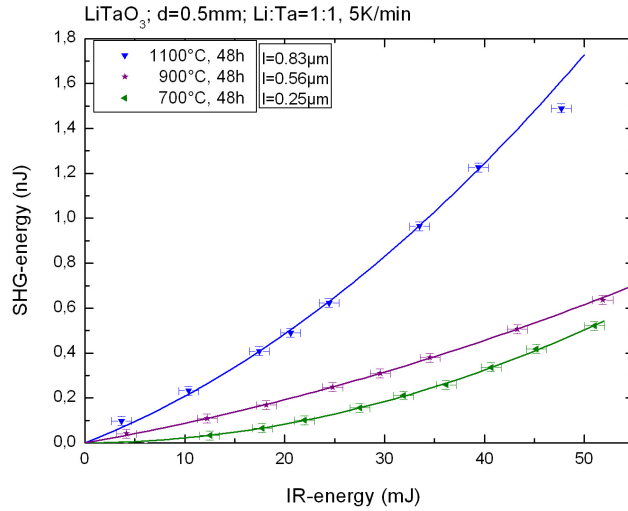


Figure 2: SHG-energy as a function of the infrared energy for LiTaO_3 -xerogels with different grain sizes. The sample thickness is 0.5 mm

In conclusion, ferroelectric xerogels can be prepared by the sol-gel method. The diameter of the ferroelectric grains can be increased by varying the sintering temperature and time. The SHG-efficiency can be adjusted by increasing the grain sizes, the sample length and the degree of stoichiometry.

Kapitel 1

Einleitung

In der modernen Optik und Lasertechnologie wird der Prozess der Frequenzverdopplung zur Erzeugung von sichtbarem Licht über einen weiten Spektralbereich verwendet. Dabei wird die Frequenz einer Welle durch ein optisch nichtlineares Medium verdoppelt bzw. die Wellenlänge halbiert [1]. Die Effektivität des optisch nichtlinearen Prozesses hängt von der exakten Einhaltung der Phasenbeziehung zwischen Anregungswelle und generierter Welle ab [2]. Wenn das optisch nichtlineare Medium phasenangepasst ist, laufen die Wellen beider Frequenzen mit gleicher Geschwindigkeit und Richtung durch das Medium. Die erzeugten Wellen können konstruktiv interferieren. Die Phasenanpassungsanforderungen ermöglichen eine leistungsstarke nichtlineare Wechselwirkung, allerdings nur für eine Wellenlänge. Dadurch ist die spektrale Bandbreite des nichtlinearen optischen Prozesses beschränkt. Im allgemeinen sind diese Materialien Einkristalle, zum Beispiel β -BaB₂O₄ [3]. Die Herstellung erfolgt über Methoden der Einkristallzüchtung.

Um eine breitbandige Frequenzkonversion zu realisieren, ist in den letzten Jahren das Interesse an ungeordneten Materialien gewachsen [4]. Stark streuende Materialien ermöglichen die Herstellung neuer Laser [5, 6] und weisen ein hohes Potential für die Entwicklung neuer Frequenzkonverter auf [7]. Die Frequenzkonversion ist für ungeordnete Materialien über einen weiten Wellenlängenbereich, aufgrund der nicht notwendigen Phasenanpassung möglich und das erzeugte Licht strahlt in alle Raumrichtungen ab [8, 9].

Es gibt mehrere Möglichkeiten ungeordnete, optisch nichtlineare Materialien herzustellen. Eine Möglichkeit ist, in eine Matrix ferroelektrische Partikel, wie BaTiO₃ und KNbO₃ einzubetten [10]. In dieser Arbeit wird der Ansatz verfolgt ferroelektrische Materialien, wie LiTaO₃ und LiNbO₃, direkt aus dem Sol-Gel-Verfahren [11] zu synthetisieren. Zur Synthese wird ein Alkoxid mit Alkohol, Wasser und einem Katalysator vermischt. Es bildet sich ein Sol aus kolloidalen Teilchen (Größen im Bereich von 1-1000 nm möglich), welche in einer Flüssigkeit dispergiert sind. Die Teilchen agglomerieren und

bilden ein Gel. Das Gel besteht aus einem schwammartigen, dreidimensionalen festen Netzwerk und die Poren sind mit einer Flüssigkeit gefüllt. Das nasse Gel wird unter starker Schrumpfung getrocknet. Der so entstandene Festkörper wird Xerogel genannt. Um aus dem amorphen Xerogel einen ferroelektrischen Körper für die nichtlineare Optik zu gewinnen, muss das Xerogel kristallisiert werden. Die Kristallisation, sowie das Wachstum von kristallinen Körnern, wird durch den Sinterprozess realisiert.

Die experimentellen Aufgaben dieser Arbeit lassen sich in drei Gebiete gliedern:

1. Herstellung von LiTaO_3 - und LiNbO_3 -Monolithen aus dem Sol-Gel-Verfahren
2. Charakterisierung der LiTaO_3 - und LiNbO_3 -Xerogele
3. Charakterisierung der frequenzverdoppelnden Eigenschaften der Xerogele

Aus den nassen Xerogelen werden durch geeignete Trocknungsverfahren rissfreie Gelkörper erzeugt. Es werden stöchiometrische, wie auch nicht-stöchiometrische Zusammensetzungen gewählt. Im Anschluss werden die trocknen Xerogele systematisch gesintert und charakterisiert durch ihre spezifische Oberfläche, Porosität und Porengrößenverteilung. Der Massenverlust während des Sinterns wird mit Hilfe der thermogravimetrischen Analyse untersucht. Rasterelektronenmikroskop-Aufnahmen werden vorgenommen, um die Korngrößen und Struktur nach dem Sintern zu bestimmen. Von den Proben wurden Röntgendiffraktogramme aufgenommen, um die Kristallstruktur zu ermitteln und eventuelle Fremdphasen festzustellen. Aus der Linienverbreiterung der Peaks in den Röntgendiffraktogrammen werden die Kristallitgrößen und Gitterdehnungen bestimmt. Abschließend wird an den Sol-Gel hergestellten Materialien Frequenzverdopplung gemessen (Second-harmonic generation, SHG). Aufgrund der ungeordneten Polarisationsrichtungen und der porösen Matrix ist die emittierte Strahlung diffus und streut in alle Raumrichtungen. Die Kristallite haben eine einstellbare mittlere Teilchengröße von 250 nm bis 2 μm . Der Einfluss der Teilchengrößen, der Probendicke und der chemischen Zusammensetzung auf die SHG-Effizienz wird experimentell untersucht und diskutiert.

Kapitel 2

Grundlagen

In diesem Kapitel werden die Grundlagen des Sol-Gel-Verfahrens und der nichtlinearen Optik behandelt. Anschließend werden ferroelektrische Materialien vorgestellt, die aus der Sol-Gel-Synthese gewonnen werden und nichtlineare optische Eigenschaften besitzen.

2.1 Sol-Gel-Verfahren

Der Sol-Gel-Prozess ist ein nasschemisches Verfahren zur Herstellung eines Gels aus einer wässrigen Lösung. In Abbildung 2.1 sind schematisch die Schritte des Sol-Gel-Prozesses dargestellt. Im ersten Schritt werden die flüssigen Ausgangsstoffe vermischt. Es bildet sich eine Dispersion aus kolloidalen Teilchen (disperse Phase), die in der Flüssigkeit verteilt sind (Dispersionsmittel). Die kolloidalen Teilchen besitzen einen einstellbaren Durchmesser von 1 nm-1 μm . Aufgrund der thermischen Bewegung der Teilchen im Dispergiermittel (Brown'sche Bewegung) kollidieren die Teilchen und agglomerieren zu einem dreidimensionalen Netzwerk. Das entstandene Gel ist offenporig und mit einer Flüssigkeit gefüllt, die beim Trocknen entfernt wird.

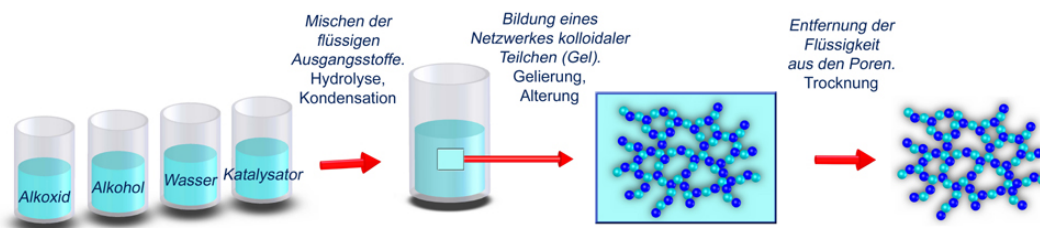


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung des Sol-Gel Prozesses

In der Regel startet man beim Sol-Gel-Prozess mit einem Metall- oder Metalloid-Element, die von Liganden umgeben sind (wobei die Liganden in der Regel keine weiteren Metall-Atome besitzen). Dieses Material ist verantwortlich für die Bildung von kolloidalen Partikeln. Die am häufigsten verwendeten Ausgangsmaterialien sind die Metallalkoxide. Sie bestehen aus einem Metall umgeben von Alkoxy-Gruppen (siehe Tabelle 2.1). Ein sehr bekanntes und viel studiertes Alkoxid ist Tetraethylorthosilikat (TEOS). Am Beispiel von TEOS wird im weiteren Verlauf das Sol-Gel-Verfahren erörtert.

Alkyl		Alkoxy	
methyl	•CH ₃	methoxy	•OCH ₃
ethyl	•CH ₂ CH ₃	ethoxy	•OCH ₂ CH ₃
		n-butoxy	•O(CH ₂) ₃ CH ₃

Tabelle 2.1: Typische Liganden. Der Punkt • markiert die Bindungsseite der Metalle oder Metalloide

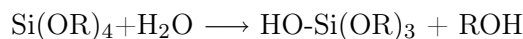
Das Sol-Gel-Verfahren gliedert sich in vier Teilschritte auf.

- Hydrolyse
- Kondensation
- Gelierung und Alterung
- Trocknung

Die Hydrolyse- und Kondensationsreaktion sind für die Bildung der kolloidalen Partikel verantwortlich. Nachdem sich die Partikel gebildet haben, agglomerieren sie zu einem Netzwerk und ein Gelkörper formt sich (Gelierung). Während des Alterns wird das Netzwerk zusätzlich gestärkt. Die Trocknung ist der abschließende Schritt, um einen trockenen Festkörper zu erhalten.

2.1.1 Hydrolyse

Ein Metallalkoxid oder Metalloidalkoxid reagiert sehr leicht mit Wasser unter Abspaltung von Alkohol. Diese Reaktion wird Hydrolyse genannt, da ein Hydroxyl-Ion an das Metall- oder Metalloid-Atom gebunden wird. Die Reaktionsgleichung eines Metallalkoxid oder Metalloidalkoxid mit Wasser ist folgende:



R repräsentiert hier einen protonierten Liganden (z.B. ein Alkyl, Tabelle 2.1). Einen Einfluss auf die Hydrolyse besitzt der Wassergehalt [12]. Wenn zu wenig Wasser in der Lösung vorhanden ist, d.h. das molare Verhältnis zwischen Wasser und dem jeweiligen Alkoxid kleiner als eins ist, können nicht alle Alkoxid-Moleküle hydrolysieren. In Abbildung 2.2 ist dieser Sachverhalt am Beispiel von Tetramethylorthosilikat (TMOS) dargestellt. Bei einem molaren Verhältnis von Wasser/TMOS=0.06 befinden sich im

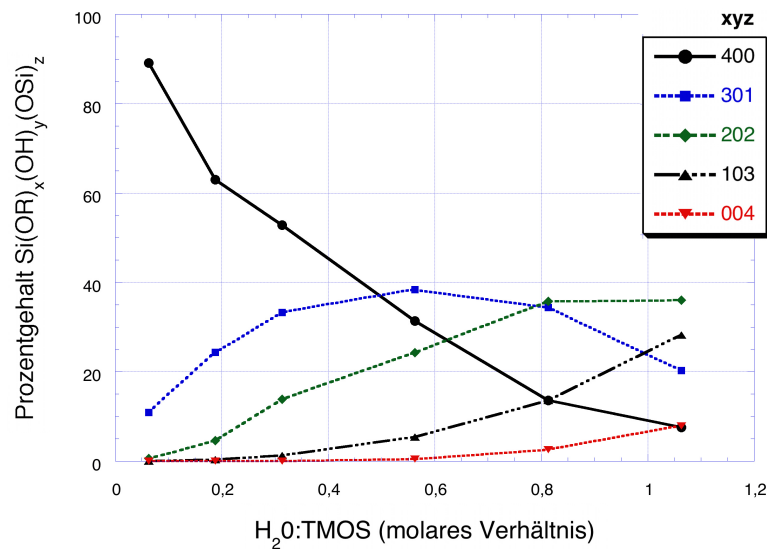


Abbildung 2.2: Prozentuale Anteile des Alkoxides, der teilhydrolysierten Alkoxide und der vollständig hydrolysierten Alkoxide in Abhängigkeit des molaren Verhältnisses zwischen Wasser und TMOS

Sol ungefähr 90 % nicht hydrolysierte Alkoxid-Moleküle ($\text{Si}(\text{OR})_4$). Steigt das molare Verhältnis auf 1.06 sinkt der Anteil von nicht hydrolysierten Alkoxid-Molekülen auf unter 10 %. Gleichzeitig sind weniger als 10 % vollständig hydrolysiert ($(\text{OSi})_4$) und mehr als 80 % sind teilhydrolysiert. Das heißt, mit wachsendem molaren Verhältnis zwischen Wasser und TMOS steigt bei fortschreitender Hydrolysereaktion der Anteil an vollständig hydrolysierten Molekülen und der Anteil an Alkoxid-Molekülen wird reduziert.

Auch die räumliche Ausbreitung der Alkoxy-Gruppe beeinflusst die Reaktionsgeschwindigkeit. Lange und verzweigte Alkoxy-Gruppen bewirken aufgrund ihrer räumlichen Ausdehnung eine langsamere Reaktion als kurze Ketten. Zum Beispiel ist die Hydrolyse von Tetramethylorthosilikat (TMOS) schneller als die von Tetraethylorthosilikat (TEOS).

Die Hydrolysereaktion kann nur starten, wenn sich das Alkoxid mit Wasser vermischt hat. Da aber Methoxy- und Ethoxy-Gruppen am TMOS und TEOS hydrophob sind, lassen sich TMOS bzw. TEOS mit Wasser nicht mischen. Deshalb wird ein Lösungsmittel

benötigt. TEOS und Wasser sind beide in Alkohol löslich. Nur ein definiertes Verhältnis zwischen TEOS, Wasser und Alkohol macht das System mischbar (siehe Abb. 2.3) [13].

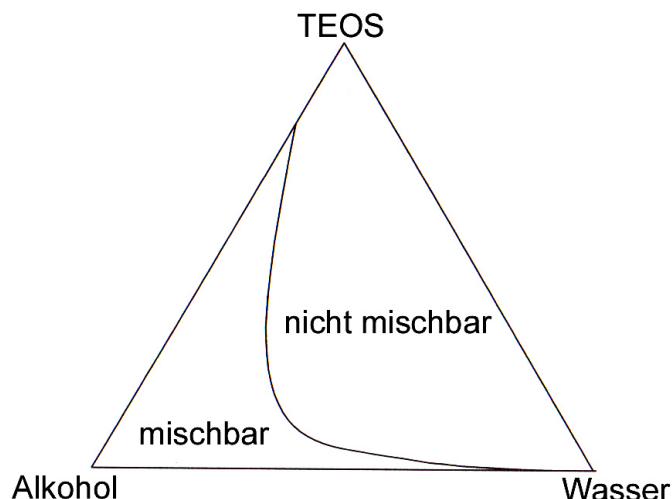
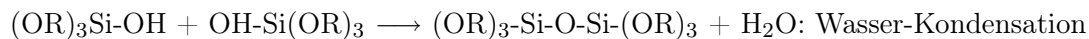
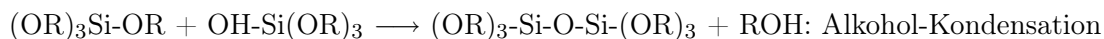


Abbildung 2.3: Phasendiagramm für TEOS/Alkohol/Wasser [14]

2.1.2 Kondensation

Der nächste Reaktionsmechanismus ist die Wasser- und Alkohol-Kondensation. Kondensation kann zwischen teilweise und vollständig hydrolysierten Molekülen stattfinden unter Abspaltung von Wasser oder Alkohol.

Kondensation tritt ein bevor alle OR-Reste hydrolysiert sind und kommt zusammen mit der Hydrolyse in allen Stadien des Sol-Gel-Prozesses vor:



Zunächst entstehen während der Kondensationsreaktion Oligomere, welche anschließend zu Sol-Partikeln wachsen. Diese Sol-Partikel bilden das dreidimensionale oxidische Netzwerk des Gels. In Abbildung 2.4 ist der Polykondensationsvorgang schematisiert [15]. Die Größe der entstandenen Partikel ist pH-Wert abhängig. Unter sauren Bedingungen bilden sich Teilchen im Bereich von 1-10 nm und unter basischen Bedingungen wachsen die Partikel deutlich über 10 nm an.

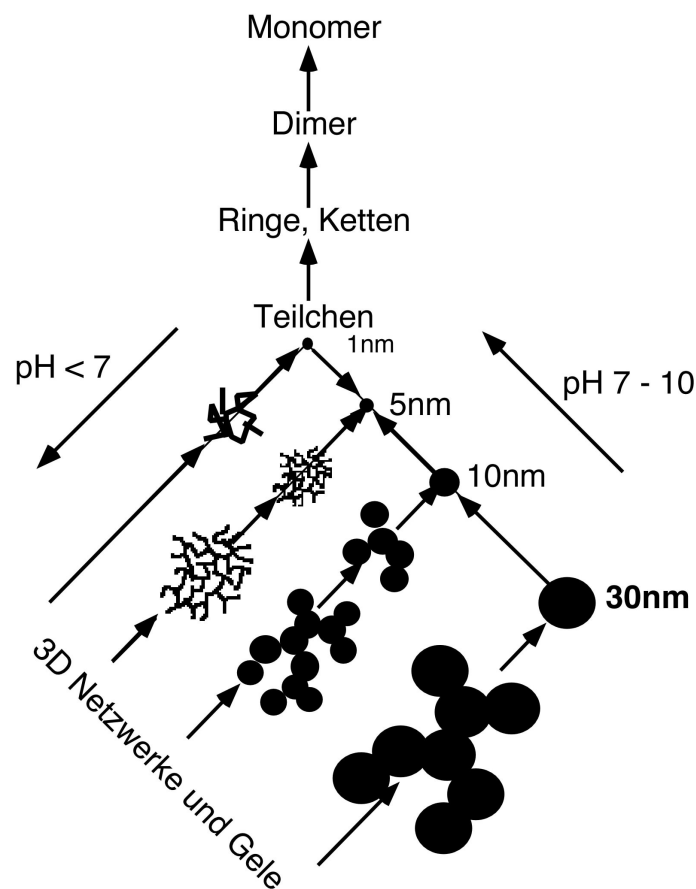


Abbildung 2.4: Polykondensations-Verhalten von wasserhaltigen Silika. In alkalischer Lösung wachsen die Partikel unter abnehmender Partikelzahl. Unter sauren Bedingungen agglomerieren die Partikel zu einem drei dimensionalen Netzwerk und bilden einen Gelkörper [16]

2.1.3 Gelierung und Alterung

Gelierung tritt ein, wenn sich die Sol-Partikel zu einem Netzwerk verbinden, welches sich über das komplette Gefäß erstreckt (perkolierendes Netzwerk) und der Gelpunkt wird durch die Verknüpfung der Teilchen zu einer makroskopischen Einheit definiert. Die Viskosität steigt während der Gelierung bis über den Gelpunkt hinaus an, indem einzelne Sol-Partikel sich weiter in das Netzwerk mit einbinden [17]. Außerdem findet am Gelpunkt weder eine exotherme noch endotherme chemische Reaktion statt. In Abbildung 2.5 (links) ist die Viskositätsänderung in Abhängigkeit der Gelierzeit für einen festen pH-Wert und verschiedenen molaren Verhältnissen (TEOS zu Wasser) aufgetragen. Für ein Verhältnis von 1:4 tritt der Sol-Gel-Übergang schneller ein, als für ein Gel mit einem vergleichbar höheren Wasseranteil (1:10, 1:16). Das heißt, dass mit

steigendem Wassergehalt der Gelierungsprozess langsamer abläuft[18, 19]. In Abbildung 2.5 (rechts) ist die Viskosität in Abhängigkeit der Gelierzeit für ein festes molares Verhältnis zwischen TEOS und Wasser von 1:10 und zwei verschiedenen pH-Werten aufgetragen. Für Silika-Gele mit einem hohen pH-Wert tritt der Gelpunkt schneller ein, als für Silika-Gele mit einem kleineren pH-Wert. Das heißt die Zeit bis der Gelpunkt eintritt, kann gezielt durch das molare Verhältnis zwischen Alkoxid und Wasser und durch den pH-Wert gesteuert werden. Lange nachdem die Gelierung eingetreten ist,

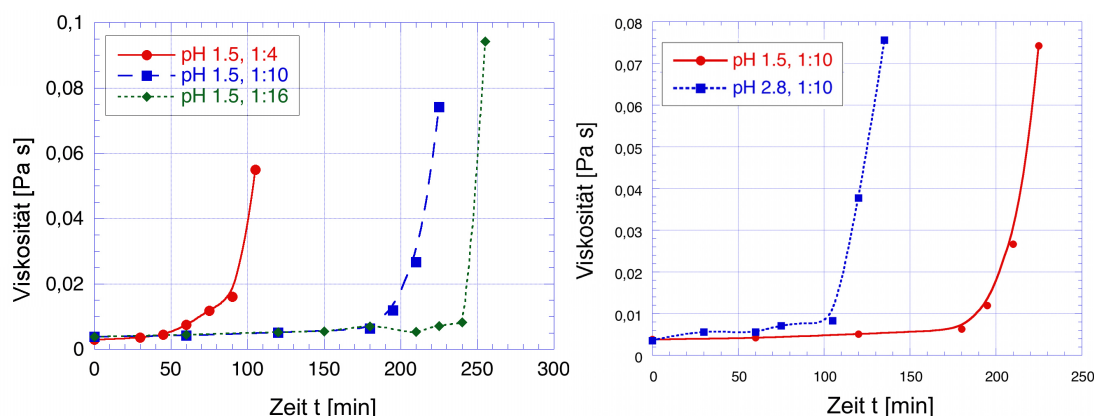


Abbildung 2.5: Viskosität in Abhängigkeit der Gelierzeit. links: Effekt der molaren Verhältnisse zwischen TEOS und Wasser auf die Viskositätsänderung. rechts: Effekt des pH-Wertes auf die Viskositätsänderung

kann weiter Kondensation in Silika-Gelen stattfinden, wegen der großen Konzentration an Hydroxyl-Gruppen. Dies kann bei Raumtemperatur einige Monate dauern bis die Kondensationsreaktion abgeschlossen ist. In Abbildung 2.6 ist dies am Beispiel der Trübung eines Silika-Gels lange nach dem Gelpunkt dargestellt. Dazu wurde die Lösung in einen He-Ne-Laserstrahl gestellt. In Transmission wurde mit einer Diode die transmittierte Intensität des Strahls in Abhängigkeit der Zeit gemessen. Der Gelpunkt des Silika-Gels bestehend aus Natriumwasserglas, Wasser und Essigsäure (molares Verhältnis 17:3:0.49) lag bei 40 Sekunden. Lange nachdem der Gelpunkt eingetreten ist, wurde das Gel immer trüber. Das lässt darauf schließen, dass die Kondensation weiter abgelaufen ist. Weil durch die langandauernde Kondensation neue Bindungen erzeugt werden, treten Schrumpfung und Versteifung des Netzwerkes auf. Die Versteifung des Netzwerkes durch die Kondensationsreaktion nach dem Gelpunkt wird Alterung genannt. Das Altern des Gels kann durch Zugabe eines Alterungsmediums, zum Beispiel Wasser, Alkoxid, Alkohol oder ein Gemisch aus den Komponenten, beeinflusst werden. So kann sich das Netzwerk weiter versteifen, indem die nachträglich zugegebenen Komponenten erneut kondensieren und sich in das Netzwerk einbauen.

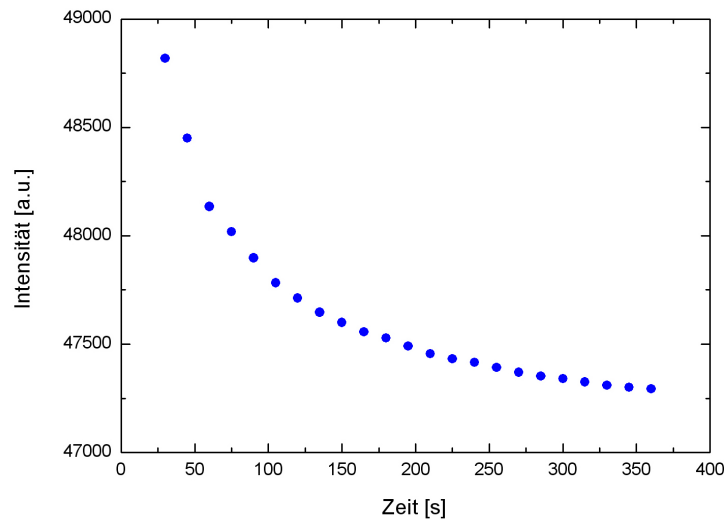


Abbildung 2.6: Absorption ($\lambda=632\text{ nm}$) eines Silika-Gels in Abhängigkeit der Zeit

Die fortlaufenden Kondensationsreaktionen zwischen benachbarten Gruppen und die neu entstandenen Bindungen führen zu einer Schrumpfung des Gels. Dadurch wird Flüssigkeit aus den Poren verdrängt. Diese Phasentrennung wird Synärese genannt. In Abbildung 2.7 ist die Schrumpfung aufgrund von Kondensation zwischen benachbarten Gruppen dargestellt. Auf der Porenoberfläche befinden sich freie OH-Gruppen, die unter Abscheidung von Wasser zu einer Sauerstoff-Brücke kondensieren. Zu erkennen ist, dass die Sauerstoff-Bindung zwischen zwei Metall- oder Metalloid-Atomen (M-O-M) weniger Platz in Anspruch nimmt, als zwei MOH-Gruppen auf den Oberflächen.

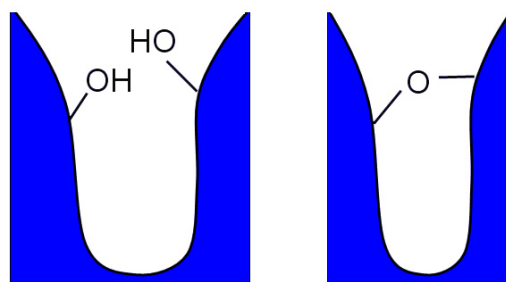


Abbildung 2.7: Schrumpfung einer Pore durch Kondensation benachbarter Gruppen

Ein anderer Prozess der während des Alterns auftritt, ist die Vergrößerung oder der Reifeprozess. Wenn zwei Partikel in Berührung kommen, löst sich Material von den Oberflächen der Partikeln und lagert sich an der Kontaktfläche in Form eines schmalen

Halses an. Es bilden sich infinitesimal schmale Krümmungsradien. Wenn zwei Partikel, die auf den Oberflächen OH-Gruppen besitzen, in Kontakt treten, bilden sich Sauerstoff-Brücken unter Abscheidung von Wasser (siehe Abb. 2.8). Anschließend scheiden sich

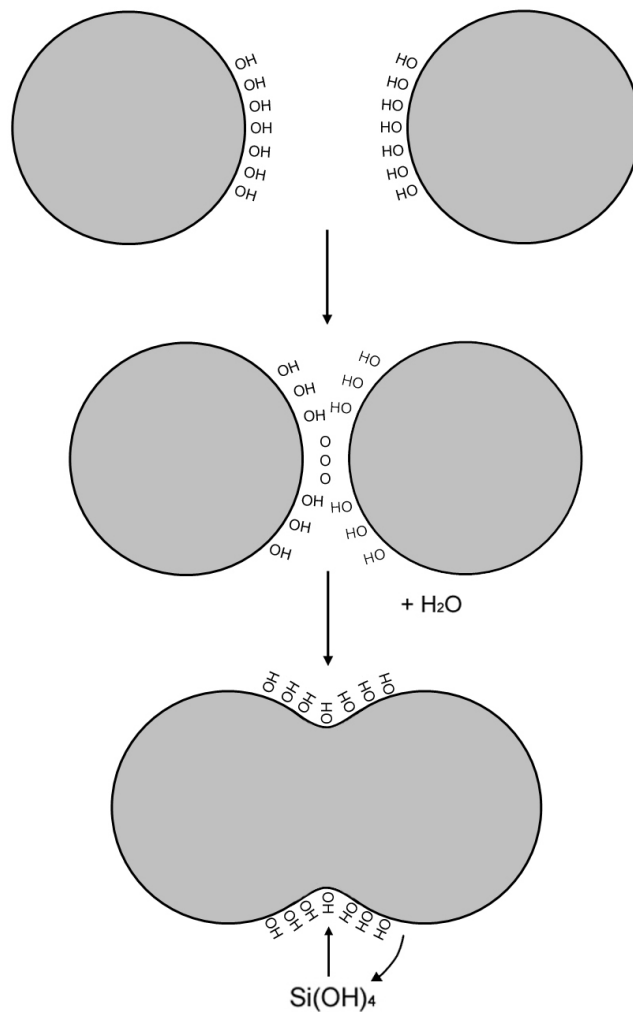


Abbildung 2.8: Bindung zwischen Silika-Partikeln

Si(OR)₄ Moleküle von den Partikel-Oberflächen in den Hälsen ab.

Je kleiner ein Partikel ist, desto größer ist seine Löslichkeit. Daher lösen sich kleine Partikel auf und das gelöste Material setzt sich auf den größeren Partikel ab (Ostwaldreifung). Die Löslichkeit S eines Festkörpers mit einer gekrümmten Oberfläche mit Krümmungsradius r und der Oberflächenspannung an der Trennungsoberfläche γ_{SL} steht in Beziehung mit der Löslichkeit einer flachen Oberfläche (S_0) durch folgende Gleichung:

$$S = S_0 e^{(2\gamma_{SL}V_m/RT r)} \quad (2.1)$$

V_m ist das molare Volumen des Festkörpers, R ist die ideale Gaskonstante und T ist die Temperatur. Die Oberfläche eines Partikels besitzt einen positiven Krümmungsradius (r_+) und der Hals zwischen den Partikeln hat einen kleineren negativen Krümmungsradius (r_-). Aus dem oben genannten ergibt sich, dass die Oberfläche mit dem negativen Krümmungsradius eine geringe Löslichkeit besitzt und daher zur Anlagerung von Material ($\text{Si}(\text{OR}_4)$) neigt.

Ein letzter Alterungs-Effekt ist die Phasenseparation. Wenn die Gelierung sehr schnell eintritt (z.B. unter basischen Bedingungen) oder wenn verschiedene Ausgangsmaterialien verwendet werden, kann es im Gel Regionen geben, wo nicht-reagierte Alkoxide vorhanden sind. Wenn diese Art von Gel in ein Wasserbad getaucht wird, wird es weiß und opak.

2.1.4 Trocknung

Sol-Gel hergestellte Materialien können auf verschiedene Weisen getrocknet werden. Die gängigsten Trocknungsverfahren sind die überkritische Trocknung und das Trocknen an Luft unter Normalbedingungen (Normaldruck und Normalatmosphäre). Das Trocknen eines offenporigen anorganischen Gels ist der schwierigste Schritt in der ganzen Sol-Gel-Synthese und ist meistens sehr zeitaufwendig. Grund dafür ist die starke Rissanfälligkeit des Gels während des Trocknens. Nach dem das Gel gebildet ist, befinden sich in den Poren Restflüssigkeiten der chemischen Komponenten, welche aus den Poren entfernt werden müssen. Verdampft die Flüssigkeit aus den offenen Poren, bilden sich Gas/Flüssigkeits-Menisken an den Porenwänden. Die Menisken erzeugen Kapillarkräfte, die das feine Porensystem zum kollabieren bringen. Die Porosität sinkt auf 5-50 %. Das Trocknen an Luft kann aber so gesteuert werden, dass das Gel gleichmäßig ohne Rissbildung schrumpft. Dies setzt meistens eine zeitaufwändige und dadurch schonende Trocknung voraus. Das so entstandene Material nennt sich Xerogel. Mit Hilfe des überkritischen Trocknens können die Gele so getrocknet werden, dass im Idealfall keine Schrumpfung während des Trocknungsprozesses auftritt. Diese Materialien mit einer Porosität von 90-99 % nennen sich Aerogele. In Abbildung 2.9 ist ein Foto eines nassen Silika-Gels, eines Silika-Aerogels und eines Silika-Xerogels dargestellt. Das Xerogel ist während der Trocknung an Luft so stark geschrumpft, dass das Material glasartig erscheint. Wie in Abbildung 2.9 zuerkennen ist, kann das Gel während der überkritischen Trocknung schrumpfen und an Transparenz verlieren. Das hochporöse Aerogel besitzt einen Blauschimmer, der durch Rayleigh-Streuung hervorgerufen wird.

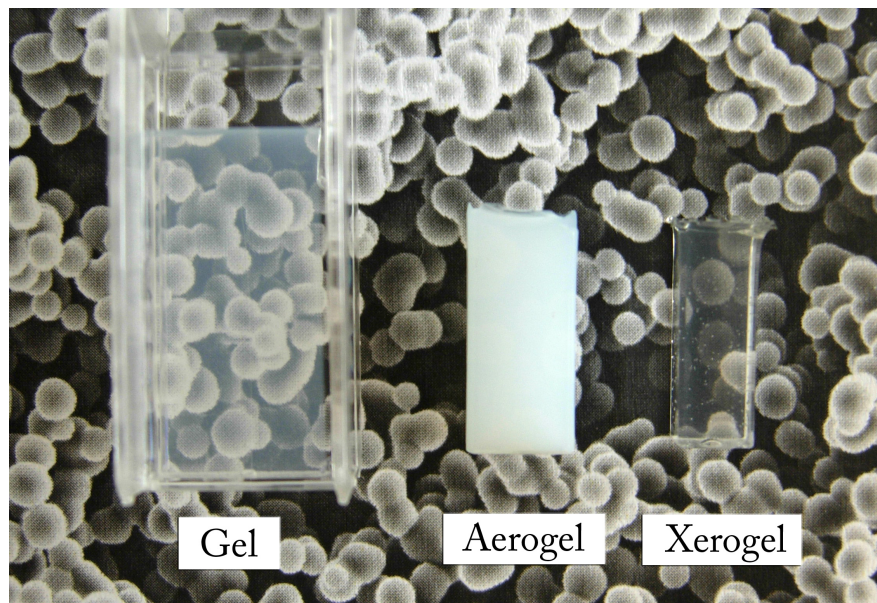


Abbildung 2.9: Foto eines nassen Silika-Gels (links), eines Silika-Aerogels (mittig) und eines Silika-Xerogels (rechts)

Im weiteren Verlauf des Kapitels wird der Prozess der Trocknung unter Normalbedingungen für makroskopische Poren und das überkritische Trocknen erläutert. Ob die Modellvorstellungen des Trocknungsprozesses an Luft auch für Nanoporen mit Größen $< 10\text{ nm}$ gelten, ist noch nicht geklärt, da das Modell Strömungen im Sinne der klassischen Strömungsmechanik für makroskopische Poren voraussetzt.

Trocknung an Luft

Wenn makro-poröse Materialien an Luft getrocknet werden, kann der Verlauf in vier Schritte aufgeteilt werden:

- Konstante Phase (the constant rate period)
- Kritischer Punkt (the critical point)
- 1. sinkende Phase (first falling-rate period)
- 2. sinkende Phase (second falling-rate period)

In Abbildung 2.10 (links) sind die vier Trocknungsschritte schematisch in einem Diagramm dargestellt. Die erste konstante Phase ist zeitunabhängig. Im kritischen Punkt ist die Rissbildung am wahrscheinlichsten. In der 1. und 2. sinkenden Phase ist der Flüssigkeitsverlust am größten bis die Probe trocken ist.

In Abbildung 2.10 (rechts) ist zur Illustration des Schemas die Trocknung für Titanoxid-Gele aufgetragen (molares Verhältnis zwischen Tetra-isopropylorthotitanat, Wasser und Propanol=1:20:3). Alle Proben wurden an Luft bei Raumtemperatur getrocknet. Die Küvetten (5 ml) in denen sich die Gele befanden, wurden mit einem Parafilm oder einem Klebestreifen (Tape) bedeckt. In zwei Küvetten wurden in den Parafilm

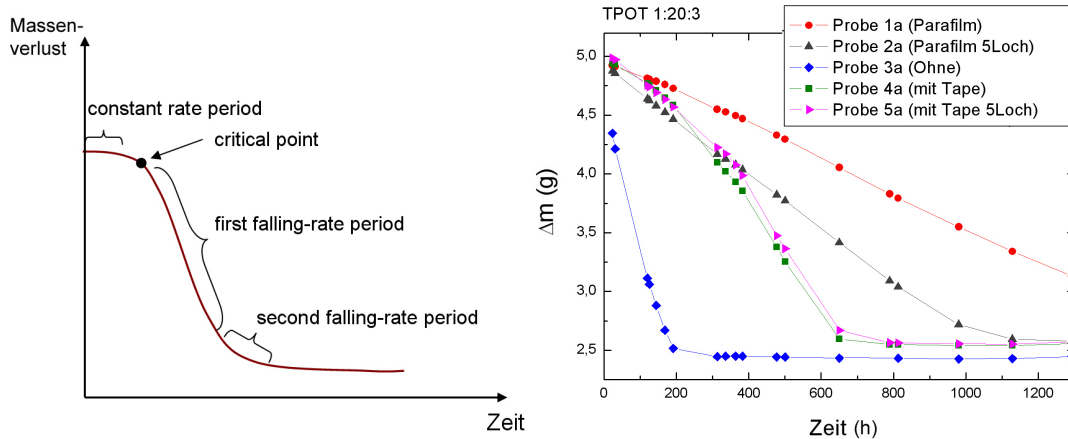


Abbildung 2.10: Trocknungsprozess von porösen Materialien. links: Schematische Darstellung des Flüssigkeitsverlustes mit der Zeit. rechts: Messkurven des Massenverlustes mit der Zeit für Titanoxid-Gele

und in den Klebestreifen fünf Löcher mit einer Nadel gestochen und ein Probe wurde ohne Abdeckung getrocknet. Der Trocknungsverlauf für die Probe ohne Abdeckung sieht analog zu dem schematischen Verlauf in 2.10 (links) aus. Die mit Klebestreifen abgedeckten Proben besitzen eine längere Trocknungsdauer, da die Gase durch den Klebestreifen diffundieren müssen. Werden die Proben mit einem sehr undurchlässigen Medium (Parafilm) abgedeckt, dauert das Trocknen sehr lange. Beschleunigen kann man das Trocknen durch zusätzliche Luftlöcher in der Folie.

Konstante Phase (the constant rate period)

Der erste Trocknungs-Schritt nennt sich die konstante Phase, weil die Menge der Verdampfung pro Flächeneinheit des Gels zeitunabhängig ist. Das Gel schrumpft um das gleiche Volumen, das die verdampfte Flüssigkeit (z.B. Wasser) eingenommen hat. Diese konstante Phase tritt nur bei sehr flexiblen Gelen auf und das Gel verformt sich [11]. Wenn das Gel schrumpft kommen sich die OH-Gruppen auf den Partikeloberflächen so nahe, dass die Oberflächen miteinander reagieren. Es entstehen weitere Si-O-Si Brücken. Mit steigender Schrumpfung werden die Proben immer kleiner und die Oberflächenspannung der Flüssigkeit innerhalb der Pore nimmt zu. Einige Gele schrumpfen schneller als Wasser verdunsten kann (wenn schnelle Vernetzungen auftreten).

Kritischer Punkt (the critical point)

Die zweite Stufe wird als kritischer Punkt bezeichnet. Der Gelkörper schrumpft in diesem Stadium nicht weiter, weil die Oberflächenspannung kleiner ist als die Festigkeit des Netzwerkes. Die Flüssigkeit sinkt in die poröse Gelstruktur. Aufgrund der kleinen Poren haben die Oberflächenspannungen zur Wirkung, dass sich sehr große Drücke entlang der gekrümmten Grenzflächen der Menisken ausbreiten. Aus diesem Grund ist zu diesem Zeitpunkt die Rissbildung am wahrscheinlichsten.

1. und 2. sinkende Phase (first and second falling-rate period)

Während der ersten sinkenden Phase befindet sich die Flüssigkeit in einem Übergangsbereich, so dass an den Porenwänden bei Makroporen Flüssigkeitsströmung möglich ist, da die Porenwände hydrophil (OH-Gruppen) sind und Kapillarkräfte wirken. Die Porenflüssigkeit verlässt die Pore nur durch Diffusion über die Gasphase.

Aus der Kelvin- (oder Gibbs-Thomson-) Gleichung¹ folgt, dass Flüssigkeit zuerst in den großen Poren verdampft. Wenn diese leer sind, sinkt der Dampfdruck und die Flüssigkeit der kleineren Poren beginnt zu verdampfen (mit steigender Kapillar-Spannung).

Solange die Benetzung mit Flüssigkeit an den Porenwänden so aufrechterhalten werden kann, wie Flüssigkeit verdampft, werden die Porenwände nicht trocken. Die zweite sinkende Phase beginnt, wenn Teile der Porenwände trocken sind.

Überkritisches Trocknen

Um ein Kollabieren der Poren während des Trocknens zu verhindern, wird die überkritische Trocknung verwendet. Bei diesem Verfahren sollen Menisken vermieden werden, indem die Flüssigkeit in den Poren mit einem Gas ausgetauscht wird. Die Flüssigkeit in den Poren muss dazu in den überkritischen Zustand überführt werden, in welchem keine Menisken existieren, da es keinen Unterschied zwischen der flüssigen und gasförmigen Phase gibt. Die Idee des überkritischen Trocknens stammt von Kistler [20, 21].

In der Praxis werden die gelierten und gealterten Gele in eine mit Alkohol gefüllten Wanne gelegt. Typischerweise ist der Alkohol Ethanol oder Isopropanol. Die Wanne mit den Gelen wird dann in einen Hochdruckbehälter gestellt, dem sogenannten Autoklaven. Der Autoklav wird unter konstanter Raumtemperatur mit gasförmigen CO₂ gefüllt. Während des Befüllens geht das gasförmige CO₂ in den flüssigen Zustand über (siehe in CO₂-Dampfdruckkurve Abbildung 2.11 von Punkt 1 nach Punkt 2). Wenn CO₂ flüssig ist, kann es sich mit dem Ethanol vermischen. Gleichzeitig diffundiert durch das Vermischen der Flüssigkeiten CO₂ in die Poren. Um nur flüssiges Kohlenstoffdioxid

¹ $p = p_0 e^{2\gamma V_A / (k_B T r)}$, Teilchen mit Radius r , p = Partialdruck, p_0 =Sättigungsdruck, k_B =Boltzmann-Konstante, V_A =Atomvolumen, γ =Oberflächenspannung der Flüssigkeit, T =Temperatur in Kelvin

im Autoklaven zu haben, muss Ethanol entfernt werden, indem ein Teil des Gemisches aus dem Autoklaven abgelassen wird und neues CO_2 hinzugeführt wird. Wird dieser Schritt einmal pro Tag über viele Tage wiederholt, so befindet sich anschließend nur noch flüssiges CO_2 im Druckbehälter und die Porenflüssigkeit ist durch Kohlenstoffdioxid ersetzt. Danach wird im Autoklaven der Druck und die Temperatur erhöht bis sich CO_2 im überkritischen Bereich befindet (siehe Abbildung 2.11 von Punkt 2 nach Punkt 3). Im überkritischen Zustand befinden sich in den Poren keine Menisken und die Poren können auch nicht kollabieren. Im Schritt 3 nach 1 (siehe Abbildung 2.11) geht man unter langsamem Ablassen des CO_2 wieder zu Normalbedingungen über. Wichtig ist, dass der gasförmige Bereich nicht verlassen wird.

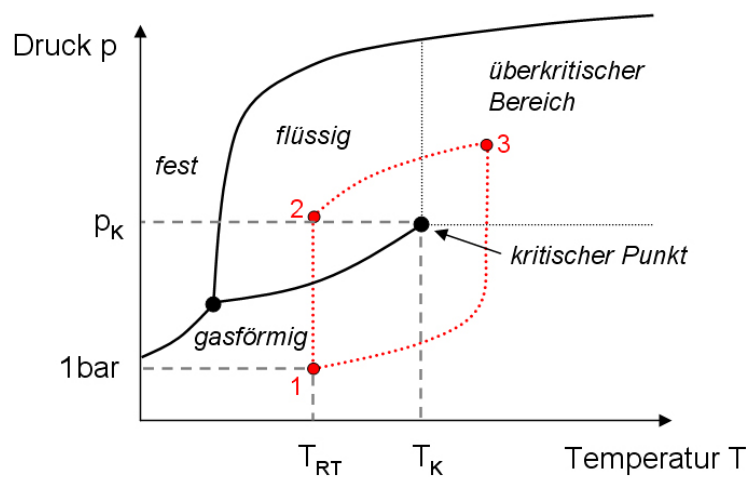


Abbildung 2.11: Dampfdruckkurve von CO_2 , $T_K=31^\circ\text{C}$, $p_K=73.75\text{ bar}$

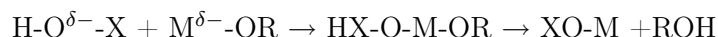
2.1.5 Metalloxidgele

Metalloxidgele können nach zwei Sol-Gel-Methoden hergestellt werden; entweder mit einer organischen Metall-Komponente oder mit einer wässrigen anorganischen Salzlösung. In beiden Fällen ist der Reaktionsmechanismus durch die große Elektropositivität der Metall-Ionen (relativ zu Silizium gesehen) gegeben. In Tabelle 2.2 sind einige Beispiele der partiellen positiven Ladung $\delta+$ der Metall-Atome aufgelistet. Der nukleo-

Ethoxide	$\text{Ti}(\text{OEt})_5$	$\text{Nb}(\text{OEt})_5$	$\text{Ta}(\text{OEt})_5$	$\text{Si}(\text{OEt})_4$
$\delta+$	+0.63	+0.53	+0.49	+0.32

Tabelle 2.2: Positive Ladungen einiger Metallethoxide. Et steht für C_2H_5

phile Angriff der negativ geladenen $\text{OH}^{\delta-}$ Gruppen auf das positiv geladene Metallalkoxid $M^{\delta+}$ hat zur Folge, dass die Koordinationszahl (Anzahl der nächsten Nachbarn eines Atoms) der Metall-Atome steigt:



Die chemische Reaktionsfähigkeit der Metallalkoxide ist hauptsächlich von der positiven Ladung $\delta+$ der Metall-Atome abhängig. Daher ist der Reaktionsmechanismus für Silizium-Alkoxide viel langsamer als z.B. für Titandioxid-Alkoxide.

Herstellung von ABO_3 -Xerogelen mittels der Sol-Gel Methode

Auch Ferroelektrika können mittels des Sol-Gel-Prozesses hergestellt werden. Ferroelektrika sind polare Materialien, welche ohne Anlegen eines äußeren elektrischen Feldes eine Polarisierung aufweisen. Ausführlich werden die Ferroelektrika in Kapitel 2.3 beschrieben. Der Reaktionsmechanismus des Sol-Gel-Prozesses ist der gleiche wie bei SiO_2 -Gelen (siehe Kapitel (2.1.1, 2.1.2, 2.1.3, 2.1.4)). Es findet die Hydrolyse, Kondensation, Gelierung und Trocknung statt. Für die Herstellung von Ferroelektrika wird ein Alkalimetallalkoxid, ein Übergangsmetallalkoxid, Wasser zur Hydrolyse, Alkohol als Lösungsmittel und ein Katalysator benötigt. In Tabelle 2.3 ist der Sol-Gel-Prozess am Beispiel von LiTaO_3 dargestellt. Hier finden zwei Hydrolyse-Reaktionen statt. Das Lithium-Alkoxid reagiert mit Wasser zu Lithiumhydroxid unter Abscheidung von Alkohol ROH. Analog hydrolysiert das Tantal-Alkoxid zu Tantalhydroxid. Die hydrolysierten Hydroxide können untereinander oder mit den Ausgangsmaterialien (Alkoxiden) zu Lithium-Tantal-Ketten reagieren, welche durch Sauerstoffbrücken in Wechselwirkung treten (Li-O-Ta). Während der Kondensation wird Wasser und Alkohol abgeschieden.

Hydrolyse:		
$\text{LiOR} + \text{H}_2\text{O}$	$\longrightarrow$	$\text{LiOH} + \text{ROH}$
$\text{Ta(OR)}_5 + 5\text{H}_2\text{O}$	$\longrightarrow$	$\text{Ta(OH)}_5 + 5\text{ROH}$
Kondensation:		
$\text{LiOR} + \text{Ta(OH)}_5$	$\longrightarrow$	$\text{Li-O-Ta-(OH)}_4 + \text{ROH}$
$\text{LiOH} + \text{Ta(OH)}_5$	$\longrightarrow$	$\text{Li-O-Ta-(OH)}_4 + \text{H}_2\text{O}$
$\text{LiOH} + \text{Ta(OR)}_5$	$\longrightarrow$	$\text{Li-O-Ta-(R)}_4 + \text{ROH}$

Tabelle 2.3: Hydrolyse und Kondensation Reaktion zur Herstellung von LiTaO_3 . R steht für C_nH_{n+1}

Analog kann Lithiumniobat (LiNbO_3) hergestellt werden, indem anstelle von einem Tantal-Alkoxid (Ta(OR)_5) ein Niobium-Alkoxid (Nb(OR)_5) als Ausgangsmaterial ver-

wendet wird. Auch Kaliumniobat (KNbO_3) kann nach dem gleichen Prinzip hergestellt werden. Dazu werden KOR und Nb(OR)_5 als Ausgangsmaterialien gewählt.

2.1.6 Sintermechanismus

Sintern ist ein Prozess, durch den ein Material mit einer hohen spezifischen Oberfläche, wie zum Beispiel Pulver oder poröse Materialien, in ein Material mit einer minimierten Oberfläche übergeht. Dabei wird das Material hohen Temperaturen ausgesetzt ohne den Schmelzpunkt des Materials zu erreichen [22]. Während des Sintern können folgende Effekte auftreten:

- Schrumpfung des Materials (Minimieren der spezifischen Oberfläche)
- Bildung und Wachstum von Körnern (im Feststoff) und Partikeln (im Pulver)
- Kristallisation

Diese drei Effekte spielen im Entwerfen der Sol-Gel hergestellten Materialien eine wichtige Rolle. So kann durch das Sintern die Dichte und Porosität eingestellt werden, da das Material während des Sintern schrumpft. Auch die Korngrößen können je nach Sinterzeit und Sinterdauer beeinflusst werden. Mit zunehmender Temperatur und Haltezeit wachsen Körner von einigen Nanometern auf Mikrometer Größe. In einige Fällen kristallisieren amorphe Materialien während sie hohen Temperaturen ausgesetzt sind. Dadurch kann der Grad der Kristallinität und in einigen Fällen auch die Kristallstruktur gezielt eingestellt werden.

Generell verkleinern sich die Poren des Materials während des Sinterns (Verkleinerung der Oberfläche). Die Oberfläche der Poren besitzt eine Oberflächenenergie pro Flächeneinheit. Die spezifische Oberflächenenergie stammt von den Atomen, welche sich auf der freien Oberfläche der Partikel befinden. Die Verringerung der freien Oberfläche bewirkt eine Verkleinerung der Oberflächenenergie. Der Sinterprozess kann in drei Schritte auf-

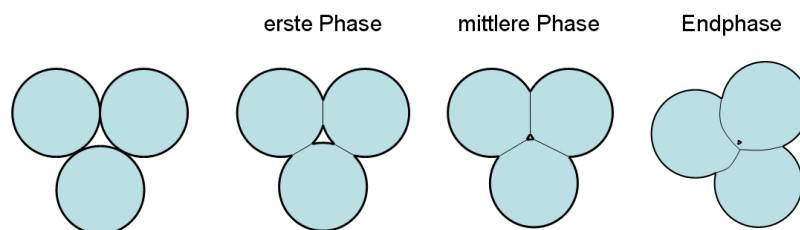


Abbildung 2.12: Schematische Darstellung der Verdichtung von drei Partikeln während des Sinterns [23]

geteilt werden: die erste Phase (First Stage), die mittlere Phase (Intermediate Stage) und die Endphase (Final Stage) (siehe Abbildung 2.12). In der ersten Phase wachsen Hälse zwischen den Kontaktflächen der Körner und die Porosität sinkt. In der mittleren Phase werden die Hälse größer und die Poren besitzen eine sphäroidische Form. Offene Poren verschwinden im Laufe des Sinterns und geschlossene Poren treten auf. In der Endphase findet zwischen den Kornbindungen Oberflächendiffusion statt, so dass eine vereinzelte Pore zwischen den Körnern eingeschlossen ist. Die Oberflächendiffusion kommt durch die Differenz der freien Energien zwischen der Hals-Oberfläche und der Oberfläche der Partikel zustande. Die geringe freie Energie der Hälse ist auf die negativen Krümmungsradien zurückzuführen. Zusätzlich findet beim Sintern einkristalliner Körner auch Rotation statt. Das System ist bestrebt die Kontaktkorngrenzenenergie zu minimieren und dies führt zu einer Änderung der Orientierungsbeziehungen der einkristallinen Körner.

Während des Sinterns treten sieben Diffusionsmechanismen gleichzeitig auf (siehe Tabelle 2.4), die die Geometrie zwischen zwei Partikeln ändern können. Diese sieben Diffusi-

Nr.	Mechanismus	Diffusionsquelle	Diffusionsziel	Verdichtung
1	Oberflächendiffusion	Oberfläche	Hals	Nein
2	Volumendiffusion	Oberfläche	Hals	Nein
3	Verdampfung-Kondensation	Oberfläche	Hals	Nein
4	Korngrenzendiffusion	Kontaktfläche	Hals	Ja
5	Volumendiffusion	Kontaktfläche	Hals	Ja
6	Volumendiffusion	Versetzungen	Hals	Ja
7	Viskoses Fließen	Volumen	Hals	Ja

Tabelle 2.4: Diffusionsmechanismen während des Sinterns

onsmechanismen können in zwei Klassen aufgeteilt werden. Die ersten drei Mechanismen führen nicht zu einer Verdichtung des Materials und die Atome auf den Partikeloberflächen sind die Diffusionsquellen. Die Atome diffundieren in die Kontaktfläche der beiden Partikel und bilden den Hals aus. Die letzten vier Diffusionsmechanismen erhöhen die Dichte. Der Transportmechanismus löst Atome aus der Kontaktzone zwischen den Partikeln oder aus dem Volumen und die Atome diffundieren auf die Oberfläche der Hälse. In Abbildung 2.13 ist der Sinterprozess zwischen zwei Partikeln schematisch aufgetragen. X ist der Kontakthalsabstand zur Mittelachse, Y die durchdringende Tiefe, r der Partikelradius und ρ der Radius des Halses. Während des Sinterns findet Diffusion von den Oberflächen und aus dem Volumen der Partikel zum Hals statt (siehe Abbildung 2.13 Mechanismus 1 und 2). Zusätzlich findet von den Partikeloberflächen Verdampfung

statt, welche wieder auf den Halsoberflächen kondensiert (Mechanismus 3). In Mechanismus 4 diffundieren Atome die Korngrenze entlang zum Hals und in Mechanismus 5 diffundieren die Atome aus dem Volumen der Korngrenze. In Mechanismus 6 findet Diffusion entlang von Versetzungen statt und der letzte aufgelistete Massentransport Nr. 7 ist viskoses Fließen, welches bei Gläsern auftreten kann. Durch diese sieben möglichen Massentransporte wachsen die Hälse und der Sinterprozess schreitet fort. Die einzelnen Sintermechanismen starten bei verschiedenen Temperaturen. Korngrenzendiffusion kann im Vergleich zur Volumen- oder Oberflächendiffusion schon bei deutlich niedrigeren Temperaturen auftreten [24, 25]. Die Oberflächen- und Volumendiffusion, wie auch

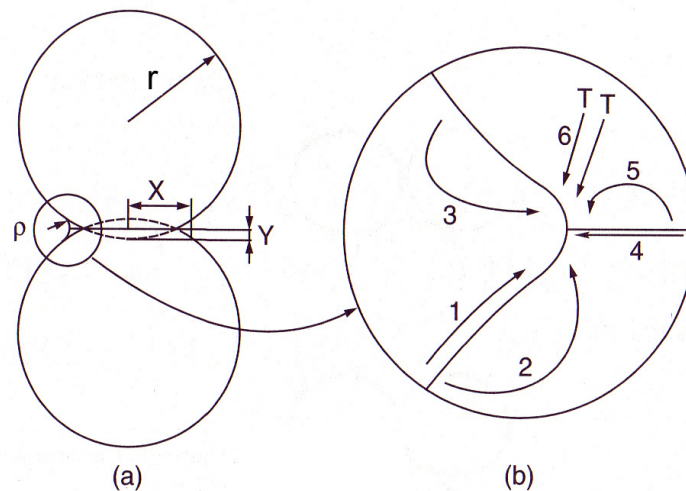


Abbildung 2.13: Sintermodell zwischen zwei Partikeln [23]. In Tabelle 2.4 sind die Sintermechanismen 1-6 aufgelistet

der Verdampfung-Kondensation-Prozess bewirken keine Verdichtung des Materials (die Distanz zwischen den beiden Partikeln verändert sich nicht während dieser Prozesse). Der Abstand zwischen den Partikeln verringert sich, wenn Material aus der Korngrenze und aus dem Volumen der Kontaktflächen oder Versetzungen zu den Hälse wandert. Die Kinetik des Sinterprozesses sowie das Halswachstum und die lineare Schrumpfung werden durch Gleichung (2.2)-(2.4) beschrieben [26]. Gleichung (2.2) beschreibt den Materialtransport über Volumendiffusion, Gleichung (2.3) den Materialtransport mittels Oberflächendiffusion und Gleichung (2.4) den Transport des Materials durch die

Kontaktgrenze.

$$\frac{X^5}{r^2} = \frac{K_{2,5}\gamma\delta^3 D_V}{k_B T} \cdot t \quad (2.2)$$

$$\frac{X^7}{r^3} = \frac{K_1\gamma\delta^3 D_S a_G}{k_B T} \cdot t \quad (2.3)$$

$$\frac{X^6}{r^2} = \frac{K_4\gamma\delta^3 D_G w}{k_B T} \cdot t \quad (2.4)$$

mit Kontakthalsabstand X zum Zeitpunkt t . γ ist die Oberflächenenergie pro Flächeneinheit, r ist der Partikelradius, δ^3 ist das Atomvolumen, D_i ist der Diffusionskoeffizient (D_V Volumendiffusionskoeffizient, D_S Oberflächendiffusionskoeffizient, D_G Korngrenzendiffusionskoeffizient), k_B die Boltzmann-Konstante und T ist die Temperatur. Die Konstanten K_j sind abhängig von den unterschiedlichen Diffusionsmechanismen (Tabelle 2.4) und der Geometrie des Partikelkontaktes. w ist die wirksame Breite der Korngrenze als Diffusionsweg. a_G ist die Gitterkonstante.

In Abbildung 2.14 ist ein Beispiel eines Sinterprozesses zwischen zwei Glaspartikeln dargestellt. Der Abstand zwischen den Partikeln verringert sich im mit zunehmender Sinterzeit und das Halswachstum schreitet durchs viskoses Fließen mit der Zeit fort.

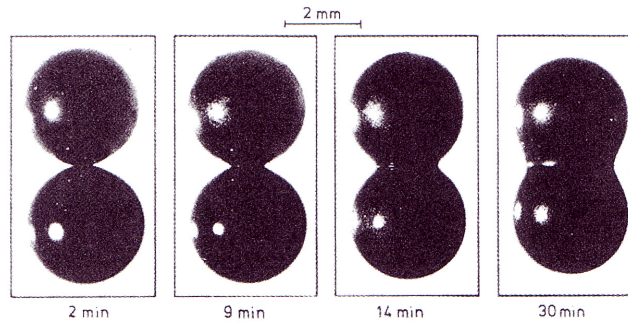


Abbildung 2.14: Der Hals zwischen zwei Glaspartikeln wird während des Sinterprozesses breiter und der Abstand zwischen den Partikeln schrumpft [27]

2.2 Nichtlineare Optik

Die nichtlineare Optik betrachtet Licht das mit dem durchstrahlenden Medium eine nichtlineare Wechselwirkung eingeht. In diesem Abschnitt werden einige für diese Arbeit wichtige Grundlagen der nichtlinearen Optik, insbesondere der Frequenzverdopplung, behandelt.

2.2.1 Nichtlineare Polarisation

Im optisch linearen Medium ist der Zusammenhang zwischen der Polarisation und dem elektrischen Feld linear. Das heißt, wenn Licht auf ein optisch transparentes Material fällt, dann wird das gleiche Licht mit der gleichen Wellenlänge emittiert, wenn man von Stokes und Antistokes Streuung absieht. Bei starken elektrischen Feldern ist die Polarisation eine Funktion der Feldstärke und sie kann in eine Taylor-Reihe entwickelt werden (2.5).

$$\mathbf{P} = \epsilon_0(\chi \mathbf{E} + \chi' \mathbf{E}^2 + \chi'' \mathbf{E}^3 + \dots) \quad (2.5)$$

ϵ_0 ist die elektrische Feldkonstante und χ ist die elektrische Suszeptibilität.

Aus Gleichung (2.5) folgt, dass in optisch nichtlinearen Materialien Oberwellen erzeugt werden können, welche die doppelte, dreifache, vierfache usw. Frequenz der einfallenden Welle besitzen (bei hohen Feldstärke). Allerdings können optisch nichtlineare Effekte nur beobachtet werden, wenn die nichtlineare Suszeptibilität (χ' , χ'' ...) hinreichend groß ist oder die einfallende Welle hohe Feldstärken besitzt. Quarz besitzt beispielsweise folgende Werte für die Suszeptibilitäten: $\chi=4$, $\chi'=4.2 \cdot 10^{-12}$ m/V und $\chi''=6.8 \cdot 10^{-23}$ m/V. Da χ' und χ'' sehr klein sind, werden hohe Feldstärken benötigt, um optisch nichtlineare Effekte zu beobachten.

Bei anisotropen Medien wird die Polarisation $\mathbf{P}$ richtungsabhängig und $\mathbf{P}$ schließt mit $\mathbf{E}$ einen Winkel ein. In Gleichung (2.6) ist der Zusammenhang zwischen den Komponenten P_i von $\mathbf{P}$ und denen des Feldes E allgemein dargestellt mit, $P_{0,i}$ als spontaner Polarisation.

$$P_i = P_{0,i} + \epsilon_0(\chi_{ij}^{(1)} E_j + \chi_{ijk}^{(2)} E_j E_k + \chi_{ijkl}^{(3)} E_j E_k E_l + \dots) \quad (2.6)$$

Im allgemeinen sind deshalb die Suszeptibilitäten χ , χ' , χ'' ... keine Skalare sondern Tensoren, da $\mathbf{P}$ und $\mathbf{E}$ Vektoren sind und jede der drei Komponenten von $\mathbf{P}$ hängt von jeder der drei Komponenten von $\mathbf{E}$ ab. Im linearen Fall benötigt man also 9 Konstanten (χ_{ij} , i,j=1-3) zur Beschreibung, des Zusammenhanges von P und E . Der Suszeptibilitätstensor χ_{ijk} vor dem quadratischen Anteil des elektrischen Feldes hat 27 Konstanten (χ_{ijk} , i,j,k=1-3). In Tabelle 2.5 ist der Zusammenhang zwischen Polarisation und dem linearen und quadratischen Anteil des E-Feldes dargestellt.

$\mathbf{P}_x = \epsilon_0(\chi_{11}\mathbf{E}_x + \chi_{12}\mathbf{E}_y + \chi_{13}\mathbf{E}_z)$	$+ \epsilon_0(\chi_{111}\mathbf{E}_x\mathbf{E}_x + \chi_{112}\mathbf{E}_x\mathbf{E}_y + \chi_{113}\mathbf{E}_x\mathbf{E}_z$ $+ \chi_{121}\mathbf{E}_y\mathbf{E}_x + \chi_{122}\mathbf{E}_y\mathbf{E}_y + \chi_{123}\mathbf{E}_y\mathbf{E}_z$ $+ \chi_{131}\mathbf{E}_z\mathbf{E}_x + \chi_{132}\mathbf{E}_z\mathbf{E}_y + \chi_{133}\mathbf{E}_z\mathbf{E}_z)$
$\mathbf{P}_y = \epsilon_0(\chi_{21}\mathbf{E}_x + \chi_{22}\mathbf{E}_y + \chi_{23}\mathbf{E}_z)$	$+ \epsilon_0(\chi_{211}\mathbf{E}_x\mathbf{E}_x + \chi_{212}\mathbf{E}_x\mathbf{E}_y + \chi_{213}\mathbf{E}_x\mathbf{E}_z$ $+ \chi_{221}\mathbf{E}_y\mathbf{E}_x + \chi_{222}\mathbf{E}_y\mathbf{E}_y + \chi_{223}\mathbf{E}_y\mathbf{E}_z$ $+ \chi_{231}\mathbf{E}_z\mathbf{E}_x + \chi_{232}\mathbf{E}_z\mathbf{E}_y + \chi_{233}\mathbf{E}_z\mathbf{E}_z)$
$\mathbf{P}_z = \epsilon_0(\chi_{31}\mathbf{E}_x + \chi_{32}\mathbf{E}_y + \chi_{33}\mathbf{E}_z)$	$+ \epsilon_0(\chi_{311}\mathbf{E}_x\mathbf{E}_x + \chi_{312}\mathbf{E}_x\mathbf{E}_y + \chi_{313}\mathbf{E}_x\mathbf{E}_z$ $+ \chi_{321}\mathbf{E}_y\mathbf{E}_x + \chi_{322}\mathbf{E}_y\mathbf{E}_y + \chi_{323}\mathbf{E}_y\mathbf{E}_z$ $+ \chi_{331}\mathbf{E}_z\mathbf{E}_x + \chi_{332}\mathbf{E}_z\mathbf{E}_y + \chi_{333}\mathbf{E}_z\mathbf{E}_z)$

Tabelle 2.5: Mathematische Formulierung der Beziehung zwischen der Polarisierung und der linearen und quadratischen Feldstärke

Aus Kristallsymmetriegründen sind 3 der 9 χ -Konstanten unabhängig voneinander. Für χ' sind mindestens 18 Komponenten voneinander unabhängig. Es können aber auch durch höhere Kristallsymmetrien weitere Komponenten gleich Null sein. Tabelle 2.6 zeigt Werte für nicht verschwindende χ' -Komponenten von LiNbO₃ und BaTiO₃.

Kristall	χ_{ijk}	r
LiNbO ₃	$\chi_{322} = \chi_{232} =$	12
	$\chi_{11} = \chi_{212} = -\chi_{211} = \chi_{222} =$	6
	χ_{333}	107
BaTiO ₃	$\chi_{333} =$	14
	$\chi_{311} =$	32
	$\chi_{133} =$	35

Tabelle 2.6: Angabe der nicht verschwindenden χ' -Komponenten. Für Wellenlänge 1.064 μm und $r = \chi_{ijk} / \chi_{312, KDP}$ mit $\chi_{312, KDP} = 0.46 \cdot 10^{-10} \text{ cm/V}$ [28]

Für die Suszeptibilität wird in der Literatur auch das Symbol d_{ijk} verwendet und es gilt folgende Beziehung [1]:

$$\chi_{ijk} = 2d_{ijk}. \quad (2.7)$$

2.2.2 Harmonischer und nichtharmonischer Oszillator

Um zu verstehen, woher die nichtlinearen Polarisationsanteile in Gleichung (2.5) stammen, wird ein einfaches Modell der Polarisierung P betrachtet, bei dem die Auslenkung x der Elektronen aus ihrer Ruhelage diese erzeugt. Dann gilt für die Polarisierung die

Beziehung $P = -Nqx$ mit q als Ladung und N als Anzahl der Elektronen. Im klassischen Lorentz Modell wird ein Atom durch ein bewegliches Elektron und einen ortsfesten Kern beschrieben. Wenn ein elektrisches Feld angelegt wird, verändert sich die Distanz zwischen Elektron und Kern. Dadurch wird eine Polarisation induziert. Wenn das elektrische Feld alterniert wechselt die Polarisation mit der gleichen Frequenz wie das Feld. Dadurch entsteht ein oszillierender Dipol. Die Amplitude der Welle wird durch die Rückstellkraft zwischen dem Kern und dem Elektron bestimmt. Betrachtet man alle N Atome eines Kristalls als ein Ensemble aus Elektronen und Kernen, die unabhängig voneinander sind, dann kann die oszillierende Bewegung Elektronen mit folgender Bewegungsgleichung beschrieben werden:

$$\frac{d^2x_L}{dt^2} + 2\gamma\frac{dx_L}{dt} + \omega_0^2x_L = -\frac{q}{m}E \quad (2.8)$$

x_L ist die Verschiebung des Elektrons um die Ruhelage, q ist die Elektronenladung, m ist die Masse, ω_0 ist die Kreisfrequenz, γ ist die Dämpfungskonstante, E ist das angelegte Feld.

Die Differentialgleichung (2.8) mit einer monochromatischen Welle der Frequenz ω und den Wellenvektor $\vec{k}$ als Anregung

$$E = \frac{1}{2}E_0e^{i(\omega t - \vec{k}\vec{r})} \quad (2.9)$$

hat als Lösung

$$x_L = \frac{1}{2}\tilde{x}_Le^{i(\omega t - \vec{k}\vec{r})} + c.c. \quad (2.10)$$

$$\tilde{x}_L = \frac{q}{m} \frac{E_0}{\omega_0^2 - \omega^2 + i\omega 2\gamma}. \quad (2.11)$$

Mit $P_L = -Nqx_L$ bedeutet (etwas vereinfacht)

$$P_L = -Nq \frac{E}{E_0} \tilde{x}_L \quad (2.12)$$

und damit, das anregende Welle und Polarisationswelle die gleiche Frequenz haben. Das heißt der gekoppelte harmonische Oszillator in Gleichung (2.8) beschreibt ein linear optisches Materialverhalten.

Zur modellmäßigen Beschreibung des nichtlinearen Verhaltens wird im selben Modell der harmonische Oszillator um einen anharmonischen Term erweitert. Die Bewegungsgleichung für einen nichtlinear schwingenden Oszillator ist:

$$\frac{d^2x}{dt^2} + 2\gamma\frac{dx}{dt} + \omega_0^2x - \xi x^2 = -\frac{q}{m}E \quad (2.13)$$

ξx^2 ist der nichtharmonische Term. Die nichtlineare Gleichung wird mit Hilfe der Störungsrechnung gelöst. Dazu wird die Lösung der linearen Gleichung verwendet und der

nichtlineare Term wird als Störung angenommen:

$$|\xi x^2| \ll |\omega^2 x| \quad (2.14)$$

Die Lösung der nichtharmonischen Gleichung (2.13) wird zerlegt in

$$x = x_L + x_{NL}. \quad (2.15)$$

wobei x_L die Lösung der linearen Gleichung (2.8) ist und x_{NL} die nichtlineare Störung ist mit

$$|x_{NL}| \ll |x_L|. \quad (2.16)$$

Setzt man Ansatz (2.15) in Gleichung (2.13) ein und berücksichtigt Annahmen (2.14) und (2.16) erhält man eine lineare Gleichung:

$$\frac{d^2 x_{NL}}{dt^2} + 2\gamma \frac{dx_{NL}}{dt} + \omega_0^2 x_{NL} = \xi x_L^2. \quad (2.17)$$

Folgender Ansatz wird gemacht

$$x_{NL} = \frac{1}{4} x_2 e^{i(2\omega t - 2\vec{k}\vec{r})} + \frac{1}{2} |x_L|^2 + c.c. \quad (2.18)$$

Damit erhält man die nichtlinearen Korrekturen:

$$x_0 = \frac{\xi}{2\omega_0^2} |x_L|^2, x_2 = \frac{\xi}{2(\omega_0^2 - 4\omega^2 + 4i\omega\gamma)} \tilde{x}_L^2. \quad (2.19)$$

Da die Auslenkung x_L der Elektronen aus der Ruhelage proportional zur Polarisations P ist, können die ermittelten Gleichungen auf die Polarisations übertragen werden. Daraus folgt, dass die Polarisations eine Summe aus einem linearen und einem nichtlinearen Anteil ist.

$$P = P_L + P_{NL} \quad (2.20)$$

$$\begin{aligned} P_L &= -Nq x_L = -\frac{1}{2} Nq \tilde{x}_L e^{i\omega t - \vec{k}\vec{r}} = -\frac{Nq^2 E_0}{2m(\omega_0^2 - \omega^2 + 2i\omega\gamma)} e^{i(\omega t - \vec{k}\vec{r})} \\ &= -\frac{1}{2} \chi_1 E_0 e^{i(\omega t - \vec{k}\vec{r})} \\ &= -\frac{1}{2} \chi_1 E \end{aligned} \quad (2.21)$$

$$\text{mit } \chi_1 = \frac{Nq^2}{m} \frac{1}{(\omega_0^2 - \omega^2 + 2i\omega\gamma)} \quad (2.22)$$

$$\begin{aligned} P_{NL} &= -Nq x_{NL} = -\frac{Nq x_2}{4} e^{i(2\omega t - 2\vec{k}\vec{r})} - \frac{Nq |x_L|^2}{2} \\ &= -\frac{1}{4} \chi_2 E_0^2 e^{i(2\omega t - 2\vec{k}\vec{r})} - \frac{1}{2Nq} \chi_1^2 E_0^2 e^{i(2\omega t - 2\vec{k}\vec{r})} \\ &= -\frac{1}{4} \chi_2 E^2 - \frac{1}{2Nq} \chi_1^2 E^2 \end{aligned} \quad (2.23)$$

$$\text{mit } \chi_2 = \chi_1^2 \frac{1}{Nq} \frac{1}{2(\omega_0^2 - 4\omega^2 + 4i\omega\gamma)} \quad (2.24)$$

Aus den Gleichungen (2.21) und (2.23) folgt, dass ein nichtlineares Material drei Komponenten enthält:

- einen konstanten Anteil
- einen linearen Anteil (gleiche Frequenz, wie die einfallende Welle)
- einen Anteil mit der doppelten Frequenz (siehe Abb. 2.15, Oberwelle)

In Abbildung 2.15 ist die Zerlegung der Polarisationswelle in die drei oben genannten Anteile schematisch dargestellt.

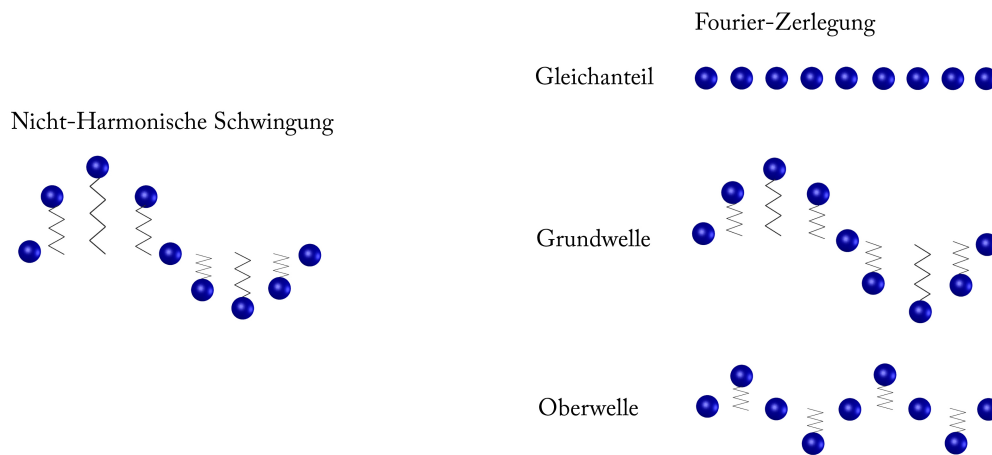


Abbildung 2.15: Zerlegung der Polarisationswelle in drei Anteile: konstanter (Gleichanteil), linearer (Grundwelle) und nichtlinearer (Oberwelle) Anteil. Das Potential wird durch Federn dargestellt.

2.2.3 Second-harmonic generation (SHG)

Einer der wichtigsten nichtlinearen optischen Effekte ist die Erzeugung von Oberwellen aus Laserlicht. Die Bildung der ersten Oberwelle wird Second-harmonic generation (SHG, Frequenzverdopplung) genannt und war der erste beobachtete nichtlineare optische Effekt [2]. In Abbildung 2.16 ist die Erzeugung der ersten Oberwelle für eine Eingangswellenlänge von 1064 nm dargestellt. Im Idealfall wird das komplette einfallende Laserlicht in die Oberwelle umgewandelt. Im ersten SHG-Experiment wurde das intensive Licht eines Rubin-Q-switch Laser ($\lambda=694.3$ nm) auf Quarz fokussiert und die erste Oberwelle ($\lambda=347.2$ nm) wurde detektiert. Die Effizienz des SHG-Effektes scheint zunächst sehr gering zu sein, da das Verhältnis der Polarisierungen zwischen einfallender

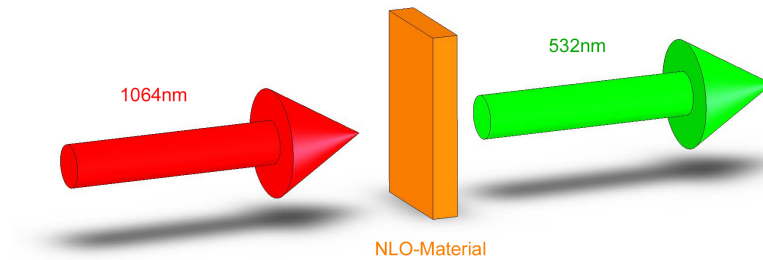


Abbildung 2.16: Schematische Darstellung der Frequenzverdopplung an einem optisch nichtlinearen (NLO) Material mit Eingangswellenlänge 1064 nm und erzeugter Wellenlänge 532 nm

Welle und erzeugte Welle sehr klein ist: $P_{NL}/P_L \approx 10^{-4}$. Durch konstruktive Interferenz läßt sich aber das Ausgangssignal "verstärken". Die generierten Wellen mit der doppelten Frequenz der einfallenden Welle können nämlich konstruktiv interferieren. Dazu muss die Bedingung erfüllt sein, dass die atomaren Oszillatoren in Phase schwingen und somit auch in Phase abstrahlen. Das ist der Fall wenn die Geschwindigkeit der einfallenden Welle gleich der Geschwindigkeit der erzeugten Welle ist ($v(\omega)=v(2\omega)$). Dann wächst die SHG-Intensität quadratisch mit der Kristalllänge (siehe Abschnitt Intensitätsabhängigkeit). So könnte die gesamte einfallende Welle umgewandelt werden. Die Beziehung

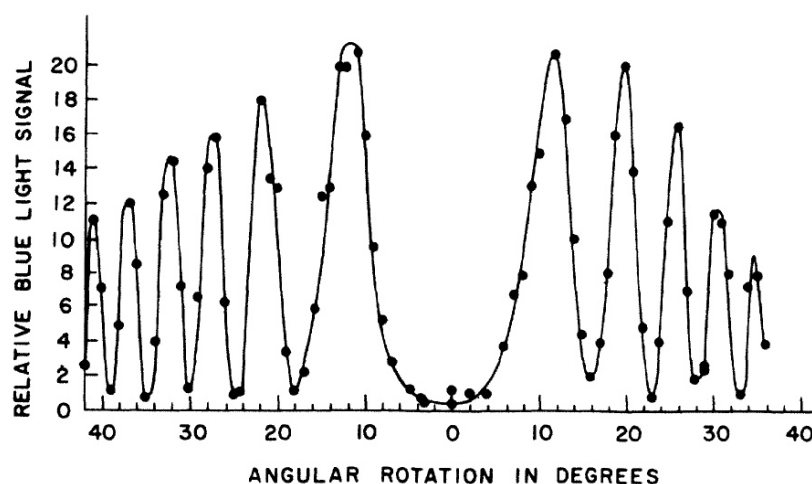


Abbildung 2.17: Oberwellenleistung in Abhängigkeit des Winkels und der Quarzplattendicke [29]

$v(\omega)=v(2\omega)$ nennt sich Phasenanpassung (siehe Abschnitt Phasenanpassung). Wenn die Geschwindigkeiten nicht gleich sind, kann es zu einer kompletten Auslöschung der SHG-Intensität kommen (destruktive Interferenz). Dazu wurde in einem Experiment von Maker [29] ein Rubin-Laser auf eine Quarzplatte fokussiert. Die Quarzplatte erzeugte blaues Licht und wurde um kleine Winkel gedreht. Beobachtet wurde, dass die erzeugte Strahlung periodisch ab- und zunahm, aufgrund der veränderten Probendicke und der destruktiven Interferenz (siehe Abbildung 2.17). Das Experiment zeigt, dass die verschiedenen Geschwindigkeiten der Grund- und Oberwelle sich gegenseitig stören und den SHG-Effekt verhindern können.

2.2.4 Intensitätsabhängigkeit

In diesem Kapitel wird die SHG-Intensität hergeleitet. Für nicht magnetische Materialien kann aus den Maxwell'schen Gleichungen (siehe Anhang 8) folgende Beziehung abgeleitet werden [1]:

$$\nabla^2 \mathbf{E} = \frac{\partial^2}{\partial t^2} \left(\frac{\epsilon}{c^2} \mathbf{E} \right) + \frac{4\pi}{c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{P}}{\partial t^2} \quad (2.25)$$

c ist die Lichtgeschwindigkeit und ϵ ist die dielektrische Konstante. $\mathbf{P}$ ist hier die Polarisation. Zur Berechnung der SHG-Intensität wird das System auf eine Dimension reduziert $\partial/\partial y = \partial/\partial x = 0$ und angenommen, dass die Ausbreitung des Lichtes nur in z -Richtung stattfindet. Tritt eine Wellen mit elektrischem Feld $E_1(z, t)$ und Frequenz ω_1 auf ein nichtlinear optisches Medium, erzeugt die Welle eine Polarisation $P_2(z, t)$ mit Frequenz $\omega_1 + \omega_1 = \omega_2$. Diese ist Quelle einer neuen Welle mit elektrischem Feld $E_2(z, t)$ und Wellenvektor k_2 :

$$E_1(z, t) = E_1(z) e^{-i(\omega_1 t - k_1 z)} \quad (2.26)$$

$$\begin{aligned} P_2(z, t) &= \chi E_1(z) E_1(z) e^{-i(2\omega_1 t - 2k_1 z)} \\ &= \chi E_1^2(z) e^{-2i(\omega_1 t - k_1 z)} \end{aligned} \quad (2.27)$$

$$E_2(z, t) = E_2(z) e^{-i(\omega_2 t - k_2 z)} \quad (2.28)$$

Berechnet man die Terme in Gleichung (2.25) mit den Ausdrücken der Gleichung (2.26)-(2.28) erhält man:

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 E_2(z, t)}{\partial z^2} &= \frac{d^2 E_2(z)}{dz^2} e^{-i(\omega_2 t - k_2 z)} + ik_2 \frac{dE_2(z)}{dz} e^{-i(\omega_2 t - k_2 z)} \\ &\quad + ik_2 \frac{dE_2(z)}{dz} e^{-i(\omega_2 t - k_2 z)} - k_2^2 E_2(z) e^{-i(\omega_2 t - k_2 z)} \\ &= 2ik_2 \frac{dE_2(z)}{dz} e^{-i(\omega_2 t - k_2 z)} - k_2^2 E_2(z) e^{-i(\omega_2 t - k_2 z)} \end{aligned} \quad (2.29)$$

$$\frac{\partial^2 E_2(z, t)}{\partial t^2} = -\omega_2^2 E_2(z) e^{-i(\omega_2 t - k_2 z)} \quad (2.30)$$

$$\frac{\partial^2 P(z, t)}{\partial t^2} = 4\omega_1^2 \chi E_1^2(z) e^{-i(2\omega_1 t - 2k_1 z)}. \quad (2.31)$$

Setzt man Gleichungen (2.29-2.31) in Gleichung (2.25) ein und verwendet man $kdE/dz \gg d^2E/d^2z$ für kleine z in Gleichung (2.29), erhält man:

$$\begin{aligned}\frac{dE_2(z)}{dz} &= \frac{i2\pi\omega_1^2}{k_2c^2}\chi E_1^2(z)e^{-i(2\omega_1t-2k_1z)+i(\omega_2t-k_2z)} \\ &= \frac{i2\pi\omega_1^2}{k_2c^2}\chi E_1^2(z)e^{i(2k_1-k_2)z} \\ &= \frac{i2\pi\omega_1^2}{k_2c^2}\chi E_1^2(z)e^{i\Delta kz}\end{aligned}\quad (2.32)$$

mit $\epsilon\omega_2^2/c^2 = k_2^2$, $\omega_1 + \omega_1 = \omega_2$ und $\Delta k = 2k_1 - k_2$. Integriert man Gleichung (2.32) über die Länge L des Kristalls und unter der Annahme, dass $E_1(z)=E_1$ konstant ist, erhält man:

$$E_2 = \frac{i2\pi\omega_1^2}{k_2c^2}\chi E_1^2 \int_0^L e^{i\Delta kz} dz \quad (2.33)$$

$$= \frac{2\pi\omega_1^2}{k_2c^2\Delta k}\chi E_1^2(e^{i\Delta kL} - 1). \quad (2.34)$$

Mit $\omega_2 = 2\pi c/\lambda_2$ und $k_2 = 2\pi n_2/\lambda_2$ folgt:

$$E_2 = \frac{4\pi^2}{n_2\lambda_2\Delta k}\chi E_1^2(e^{i\Delta kL} - 1). \quad (2.35)$$

n_2 ist der Brechungsindex des optisch nichtlinearen Materials bei der Frequenz 2ω und λ_2 ist die Wellenlänge der erzeugten Welle mit Frequenz 2ω .

Die Leistung pro Flächeneinheit in einem Material mit Brechungsindex n_2 berechnet sich aus der Feldstärke E_2 und der komplex konjugierten Form E_2^* zu:

$$\begin{aligned}S_2(2\omega) &= \frac{cn_2}{2\pi}E_2E_2^* \\ &= \frac{cn_216\pi^4}{2\pi n_2^2\lambda_2^2\Delta k^2}\chi^2 E_1^4 4\sin^2\left(\frac{\Delta kL}{2}\right) \\ &= \frac{cn_216\pi^4}{2\pi n_2^2\lambda_2^2}\chi^2 E_1^4 \left(\frac{\sin(\Delta kL/2)}{\Delta kL/2}\right)^2 L^2 \\ &= \frac{cn_216\pi^4L^2\chi^2 S_1^2(2\pi)^2}{2\pi n_2^2\lambda_2^2(cn_1)^2} \left(\frac{\sin(\Delta kL/2)}{\Delta kL/2}\right)^2 \\ \text{mit } S_1(\omega) &= \frac{cn_1}{2\pi}E_1(z,t)E_1^*(z,t) = \frac{cn_1}{2\pi}E_1^2(z) \text{ und } E_1(z) = E_1 \\ S_2(2\omega) &= \frac{32\pi^5L^2\chi^2 S_1^2(\omega)}{cn_2(\omega)n_1^2(2\omega)\lambda_2^2} \left(\frac{\sin(\Delta kL/2)}{\Delta kL/2}\right)^2\end{aligned}\quad (2.37)$$

Aus der ermittelten Leistung pro Flächeneinheit S_2 lässt sich die Intensität I_2 wie folgt bestimmen:

$$I_2 = \langle S_2 \rangle_t \quad (2.38)$$

Die Intensität ist das zeitliche Mittel von S_2 . Gleichung (2.37) weist einige Eigenschaften auf, welche typisch für Frequenzverdopplung an Kristallen sind:

1. Wenn $\Delta k \neq 0$ verhält sich Ausgangsleistung wie $(\sin(\Delta k L/2)/\Delta k L/2)^2$
2. Wenn $\Delta k = 0$ ist die Ausgangsleistung proportional zum Quadrat der Kristalldicke
3. Die Ausgangsleistung ist proportional zum Quadrat der Eingangsleistung

Fälle 1 und 2 sind in Abbildung 2.18 für verschiedene Δk dargestellt.

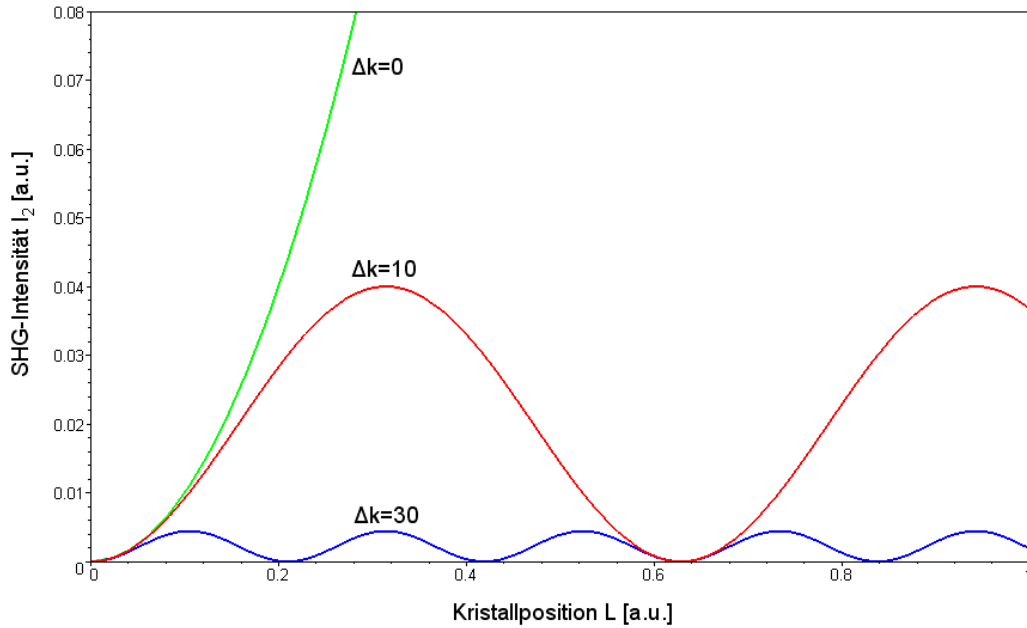


Abbildung 2.18: SHG-Leistung in Abhängigkeit der Kristallposition für verschiedene Δk

Phasenanpassung

Wie im Kapitel 2.2.3 erwähnt, kann mit Hilfe der Phasenanpassung eine hohe Effizienz des SHG-Effektes gewonnen werden. Der Effekt der Phasenanpassung wurde zum ersten mal durch Maker und Mitarbeiter 1962 entdeckt [29]. Notwendige Bedingung ist

$$\begin{aligned} \Delta k &= 2k_1 - k_2 = 2\frac{2\pi}{\lambda_1}n(\omega_1) - \frac{2\pi}{\lambda_2}n(\omega_2) = \frac{4\pi}{\lambda_1}(n(\omega_1) - n(\omega_2)) \\ &= 0 \end{aligned} \tag{2.39}$$

mit $\lambda_2 = \lambda_1/2$. Für gewöhnlich ist die Bedingung, dass die Brechzahl der einfallenden Welle gleich der Brechzahl der erzeugten Welle ist, nicht erfüllt. Aufgrund der Dispersion steigt die Brechzahl in Kristallen mit der Frequenz. Für doppelbrechende Kristalle kann es aber trotzdem möglich sein Bedingung (2.39) zu erfüllen.

Am Beispiel von KDP (Kaliumdihydrogenphosphat) wird die Methode erläutert. KDP ist ein optisch negativer einachsiger Kristall, welcher durch zwei Brechzahlen beschrieben werden kann (siehe Abbildung 2.19). Die Brechungsindizes sind die ordentliche und die richtungsabhängige außerordentliche Brechzahl. Der ordentliche Brechungsindex ist größer als der außerordentliche Brechungsindex. Für die Phasenanpassung muss der Brechungsindex der verdoppelten Welle gleich dem Brechungsindex der einfallenden Welle sein. In Abbildung 2.19 ist das Dispersions-Diagramm von KDP abgebildet.

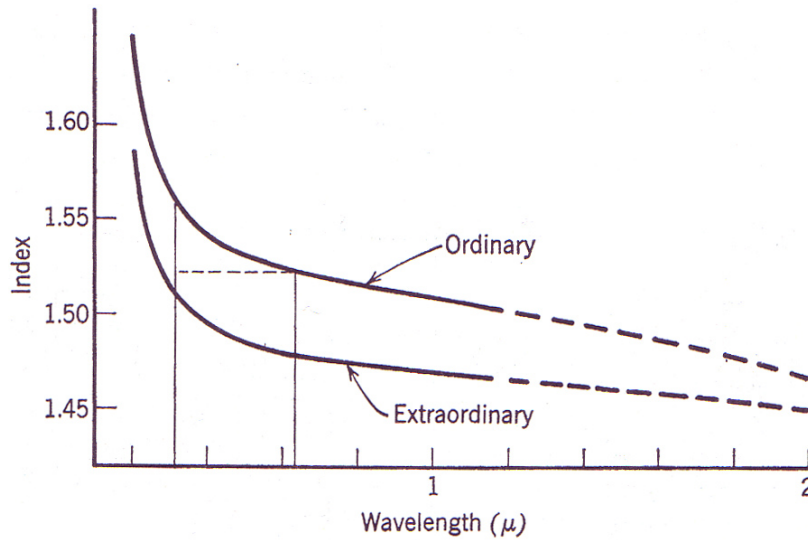


Abbildung 2.19: Dispersion von KDP. Der außerordentliche Brechungsindex ist kleiner bei $0.3164\mu\text{m}$ als der ordentliche Index bei $0.6328\mu\text{m}$ [1]

Zu erkennen ist, dass der außerordentliche Brechungsindex kleiner ist bei $0.3164\mu\text{m}$ als der ordentliche Index bei $0.6328\mu\text{m}$. Der außerordentliche Brechungsindex kann allerdings durch Veränderung des Winkels (Ausbreitungsrichtung $\mathbf{k}$ zur optischen Achse) eingestellt werden, wobei der ordentliche Index konstant bleibt. Der Brechungsindex des harmonischen Strahls ist eine Funktion des Winkels:

$$\frac{1}{n^2(\Theta)} = \frac{\cos^2(\Theta)}{n_0^2} + \frac{\sin^2(\Theta)}{n_a^2} \quad (2.40)$$

mit Θ als Phasenanpassungswinkel. n_a ist der Brechungsindex des außerordentlichen SHG-Strahls und n_0 ist der Brechungsindex des ordentlichen SHG-Strahls (siehe Abbildung 2.20 (a),(b)). Daher ist es möglich die Welle in einem Winkel Θ zur optischen Achse auszusenden, so dass der Index der eingestrahnten Welle gleich dem Brechungsindex der SHG-Welle ist (siehe Abbildung 2.20 (c)).

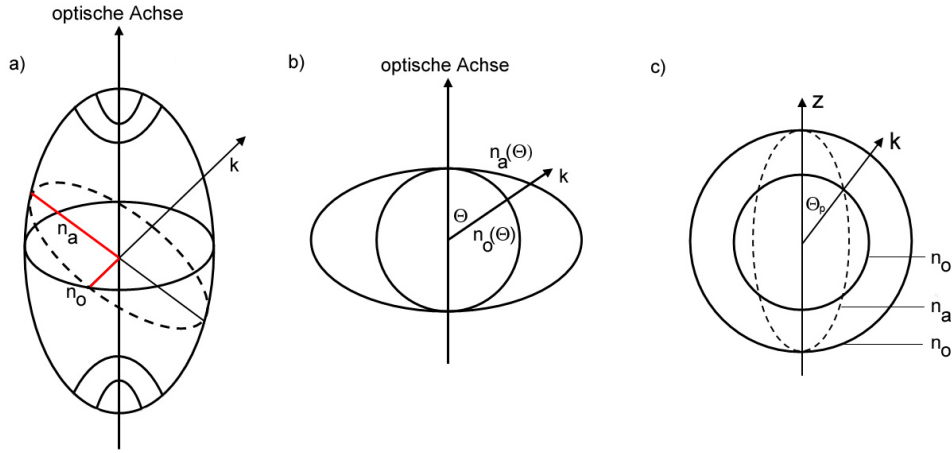


Abbildung 2.20: Index-Ellipsoid (a), Brechungsindizes eines einachsigen doppelbrechenden Kristalls (b) und Phasenanpassung in einem optisch einachsigen Kristall (c) [30]

2.2.5 Second-harmonic generation an ungeordneten Materialien

Wie schon beschrieben sind die nichtlinearen optischen Prozesse von den Phasenanpassungsbedingungen abhängig. Die Phasenanpassung ermöglicht es, eine gute Effizienz, zum Beispiel bei der Frequenzverdopplung, zu erzielen. Aber sie beschränkt die spektrale Bandbreite der nichtlinearen optischen Prozesse. So ist Frequenzumwandlung nur möglich für eine feste Eingangswellenlänge. Es wurde gezeigt, dass ungeordnete Materialien die Phasenanpassung über einen weiten spektralen Bereich erlauben [8, 9, 31, 32]. Die Phasenanpassung für ungeordnete Materialien (z.B. Polykristalle) wird zufällige Quasi-Phasenanpassung (random quasi-phase-matching) genannt. Ferroelektrische Materialien mit antiparallelen, periodisch angeordneten Domänen sind quasi-angepasst. Die antiparallelen Domänen verhindern das destruktive Interferieren. An Bariumtitanat wurde die Quasi-Phasenanpassung von Miller [33] nachgewiesen. Eine wichtige Größe für die Quasi-Phasenanpassung ist die sogenannte Kohärenzlänge l_c . Sie beschreibt bis zu welcher Distanz zwei Wellen mit verschiedener Wellenlänge im Kristall sich zusammen in Phase ausbreiten.

$$l_c = \frac{\pi}{\Delta k}. \quad (2.41)$$

Daher sind quasi-phasenangepasste Materialien periodisch gepolt mit der Periode l_c . Die Erzeugung von Oberwellen in Pulvern, d.h. an ungeordneten Materialien, wurde zum erstenmal durch Kurtz [34] beschrieben. Aufbauend auf die Veröffentlichung von Kurtz konnte in einer Arbeit von Baudrier-Raybaut [8] gezeigt werden, dass das erzeugte Signal im Polykristall nicht Null werden kann und das System folgt einer “random”

Quasi-Phasenanpassung.

Um die gesamte Intensität eines Materials mit verschieden orientierten Körnern zu ermitteln muss über die Einzelintensitäten der Körner summiert werden. Dazu wird vorausgesetzt, dass ein Polykristall aus mehreren kleinen Kristallen (Kristallite) besteht, die durch Korngrenzen voneinander getrennt sind. Wenn die Kristallite polarisiert sind, sind die Polarisationsrichtungen in der Regel im Polykristall unterschiedlich ausgerichtet. Außerdem wird zur Berechnung der Intensität angenommen, dass innerhalb der einzelnen Körner ein Teil der anregenden und erzeugten Welle abgeschwächt wird (der komplexe Abschwächungskoeffizient des Materials für die einfallende Welle ist hier $\alpha(\omega)$ und für die erzeugte Welle $\alpha(2\omega)$). Die Abschwächungen können durch Absorption und Streuung beschrieben werden. In Abbildung 2.21 ist der Verlauf der Wellen vereinfacht dargestellt.

Der einfallende Strahl (Frequenz ω) trifft auf das erste Korn mit einer Dicke X_1 und

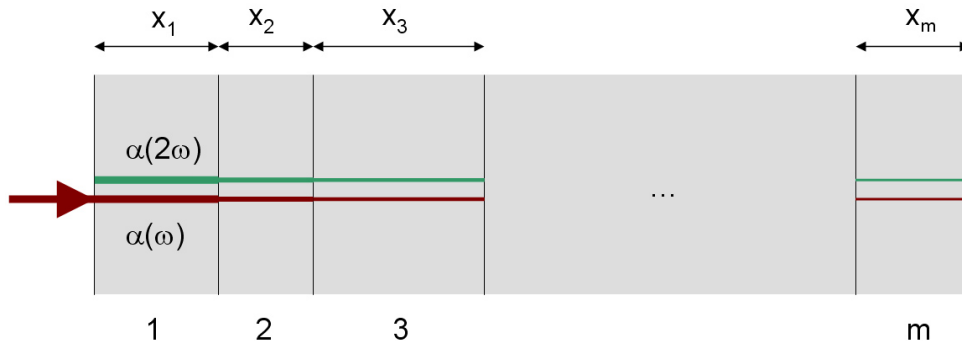


Abbildung 2.21: Schematische Darstellung der Strahlenverläufe durch m Körner

erzeugt eine Welle mit der doppelten Frequenz. Im zweiten Korn erzeugt der abgeschwächte einfallende Strahl (abgeschwächt durch Absorption oder Streuungen in Korn 1) erneut eine Welle. Die Welle die in Korn 1 erzeugt wurde wird im Korn 2 abgeschwächt durch Absorption oder Streuungen. Dieser Vorgang ist in jedem Korn identisch. In Gleichung (2.42) ist das elektrische Feld für ein Korn aufgestellt (siehe Kapitel 2.2.4).

$$\begin{aligned} E_2^n &= \frac{4\pi^2}{n_2 \lambda_2 \Delta k} \chi_n E_1^2 (e^{i\Delta k X_n} - 1) \\ &= C \chi_n E_1^2 (e^{i\Delta k X_n} - 1), \quad C = \text{Konstante} \end{aligned} \quad (2.42)$$

Unter Berücksichtigung, dass die Abschwächungsterme der einfallenden und erzeugten Welle im Medium durch Gleichungen (2.43) und (2.44) beschrieben werden können, wird am Punkt m das elektrische Feld (2.45) erzeugt (indem über alle elektrischen Felder der

erzeugten Wellen summiert wird).

$$A_m(\omega) = e^{-\alpha(\omega)X_m} \quad (2.43)$$

$$A_m(2\omega) = e^{-\alpha(2\omega)X_m} \quad (2.44)$$

$$E_2^m = \sum_{n=1}^m E_2^n \quad (2.45)$$

$$\begin{aligned}
&= C\chi_1 E_1^2(e^{i\Delta k X_1} - 1)e^{-\alpha(2\omega)\sum_{n=1}^{m-1} X_n} \\
&+ C\chi_2 E_1^2(e^{i\Delta k X_2} - 1)e^{-\alpha(\omega)X_1}e^{-\alpha(2\omega)\sum_{n=2}^{m-1} X_n} \\
&+ C\chi_3 E_1^2(e^{i\Delta k X_3} - 1)e^{-\alpha(\omega)X_1+X_2}e^{-\alpha(2\omega)\sum_{n=3}^{m-1} X_n} \\
&+ \dots + C\chi_n E_1^2(e^{i\Delta k X_n} - 1)e^{-\alpha(\omega)\sum_{n=1}^{m-1} X_n} \\
&= CE_1^2 \sum_{l=1}^m \chi_l (e^{i\Delta k X_l} - 1)e^{-\alpha(\omega)\sum_{i=1}^{l-1} X_i}e^{-\alpha(2\omega)\sum_{n=l}^{m-1} X_l} \quad (2.46)
\end{aligned}$$

$$= \frac{4\pi^2}{n_2\lambda_2\Delta k} E_1^2 \sum_{l=1}^m \chi_l (e^{i\Delta k X_l} - 1) e^{-\alpha \sum_{n=1}^{m-1} X_n} \quad (2.47)$$

$$= \frac{4\pi^2}{n_2\lambda_2} E_1^2 \sum_{l=1}^m i_{\chi l} e^{i\Delta k X_l/2} \frac{\sin(\frac{\Delta k \cdot X_l}{2})}{\frac{\Delta k}{2}} e^{-\alpha \sum_{n=1}^{m-1} X_n} \quad (2.48)$$

In Gleichung (2.47) ist das gesamte erzeugte elektrische Feld E_2^m berechnet unter der Annahme, dass die Abschwächung der elektrischen Felder für beide Wellenlängen gleich ist: $\alpha(\omega) = \alpha(2\omega)$. Das berechnete elektrische Feld stimmt mit der Theorie von Baudrier [8] überein. Außerdem hat Baudrier simuliert, dass der Term in Gleichung (2.49) die zufälligen Ausbreitungsrichtungen der Wellen in jedem Korn wiedergibt. Abschwächungen durch Absorptionen wurden vernachlässigt. Das heißt α repräsentiert die Streuung und damit die Differenz der Wellenvektoren ($\alpha = i\Delta k = i(2k_1 - k_2)$).

$$e^{-\alpha \sum_{n=1}^{m-1} X_n} = e^{-i\Delta k \sum_{n=1}^{m-1} X_n} \quad (2.49)$$

Setzt man Gleichung (2.49) in Gleichung (2.48) ein folgt für das erzeugte elektrische Feld:

$$E_2^m = \frac{4\pi^2}{n_2\lambda_2} E_1^2 \sum_{l=1}^m i\chi_l e^{i\Delta k X_l/2} \frac{\sin(\frac{\Delta k \cdot X_l}{2})}{\frac{\Delta k}{2}} e^{-i\Delta k \sum_{n=1}^{m-1} X_n} \quad (2.50)$$

Die SHG-Leistung pro Flächeneinheit S_2 berechnet sich aus dem Produkt der Gleichung (2.50) mit dem komplex konjugierten Term der Gleichung (2.50) (vergleiche Gleichung

chung (2.36), Seite 40):

$$S_2 = \frac{cn_2}{2\pi} E_2^m \cdot E_2^{m*} \quad (2.51)$$

$$\begin{aligned} &= \left(\frac{2c\pi}{\lambda_2} E_1^2 \sum_{l=1}^m i\chi_l e^{i\Delta k X_l/2} \frac{\sin(\frac{\Delta k \cdot X_l}{2})}{\frac{\Delta k}{2}} e^{-i\Delta k \sum_{n=1}^{m-1} X_n} \right) \\ &\cdot \left(\frac{4\pi^2}{n_2 \lambda_2} E_1^2 \sum_{l=1}^m (-i\chi_l e^{-i\Delta k X_l/2} \frac{\sin(\frac{\Delta k \cdot X_l}{2})}{\frac{\Delta k}{2}} e^{i\Delta k \sum_{n=1}^{m-1} X_n}) \right) \\ &= \frac{8c\pi^3}{n_2 \lambda_2^2} E_1^4 \left(\sum_{l=1}^m \chi_l e^{i\Delta k X_l/2} \frac{\sin(\frac{\Delta k \cdot X_l}{2})}{\frac{\Delta k}{2}} \right) \cdot \left(\sum_{l=1}^m (\chi_l e^{-i\Delta k X_l/2} \frac{\sin(\frac{\Delta k \cdot X_l}{2})}{\frac{\Delta k}{2}}) \right) \quad (2.52) \end{aligned}$$

$$= \frac{8c\pi^3}{n_2 \lambda_2^2} E_1^4 \sum_{l=1}^m \sum_{\hat{l}=1}^m \chi_l \chi_{\hat{l}} e^{i\Delta k (X_l - X_{\hat{l}})/2} \frac{\sin(\frac{\Delta k \cdot X_l}{2})}{\frac{\Delta k}{2}} \frac{\sin(\frac{\Delta k \cdot X_{\hat{l}}}{2})}{\frac{\Delta k}{2}} \quad (2.53)$$

Im nächsten Schritt wird angenommen, dass Δk konstant für alle Körner mit einem Korndurchmesser kleiner als die Kohärenzlänge ist. Außerdem werden für χ_l und X_l in Gleichung (2.52) die Mittelwerte berechnet. Für χ_l wird eine Gauß-Verteilung als Dichtefunktion der Kornorientierung (mit σ_χ , σ_θ Standardabweichungen und χ_m , θ_m Erwartungswerte) und für X_l eine Gauß-Verteilung als Dichtefunktion der Korndicke (mit σ_X Standardabweichung und X_m Erwartungswert) gewählt. Mit $X_l \rightarrow X$ und $\chi_l \rightarrow \chi$ folgt:

$$\langle e^{i\Delta k X/2} \cdot \frac{\sin(\Delta k X)}{\Delta k/2} \rangle = \int_0^\infty \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma_X^2} e^{\frac{i\Delta k X}{2}} \frac{\sin(\Delta k X)}{\Delta k/2} e^{-\frac{(X-X_m)^2}{2\sigma_X^2}} dX \quad (2.54)$$

$$\langle \chi \rangle = \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} \frac{1}{2\pi\sigma_\phi\sigma_\theta} \chi e^{\frac{-(\phi-\phi_m)^2}{2\sigma_\phi^2}} \cdot e^{\frac{-(\theta-\theta_m)^2}{2\sigma_\theta^2}} d\phi d\theta \quad (2.55)$$

$\langle \chi \rangle$ ist der nichtlineare optische Koeffizient gemittelt über alle Orientierungsmöglichkeiten der Körner (θ und φ sind die Eulerschen Koordinaten der Körner). Im nächsten Schritt wird angenommen, dass die Mischterme in Gleichung (2.53) Null sind und nur Terme $l = \hat{l}$ einen Beitrag liefern.

$$S_2 = \frac{8c\pi^3}{n_2 \lambda_2^2} E_1^4 \sum_{l=1}^m \chi_l^2 \frac{\sin^2(\Delta k X_l/2)}{(\Delta k/2)^2}$$

Mit Gleichungen (2.54), (2.55) und $X_l \rightarrow X$, $\chi_l \rightarrow \chi$ folgt:

$$\begin{aligned} S_2 &= \frac{8c\pi^3}{n_2 \lambda_2^2} E_1^4 \langle \chi^2 \rangle \langle \frac{\sin^2(\Delta k X/2)}{(\Delta k/2)^2} \rangle \sum_{l=1}^m 1 \\ &= \frac{8c\pi^3}{n_2 \lambda_2^2} E_1^4 \langle \chi^2 \rangle \langle \frac{\sin^2(\Delta k X/2)}{(\Delta k/2)^2} \rangle m \quad (2.56) \end{aligned}$$

$$= \frac{32\pi^5}{cn_2 n_1^2 \lambda_2^2} S_1^2 \langle \chi^2 \rangle \langle \frac{\sin^2(\Delta k X/2)}{(\Delta k/2)^2} \rangle m \quad (2.57)$$

mit $S_1 = cn_1/(2\pi)E_1E_1$ der Leistung der einfallenden Welle. Die Intensität I_2 der erzeugten Welle lässt sich aus Gleichung (2.38) ($I_2 = \langle S_2 \rangle_t$) berechnen. Da S_2 keine Funktion der Zeit ist gilt:

$$I_2 = S_2 \quad (2.58)$$

Aus Gleichung (2.56) ist ersichtlich, dass die SHG-Intensität immer proportional zur Länge L des Kristalls ist ($L = mX$, mit X =Mittelwert der Teilchengröße). Die Längenabhängigkeit beim Einkristall ist abhängig von der Phasenbeziehung der einfallenden und erzeugten Welle.

Die Intensität der zweiten Harmonischen I_2 für ungeordnete Materialien ist nach Gleichung (2.56) proportional zum Quadrat der Eingangsintensität I_1 (wie bei Einkristallen). In einer Arbeit von Morozov [32] wurde allerdings theoretisch ermittelt, dass bei ungeordneten 180° Domänen und kleinen Eingangsintensitäten, die erzeugte Intensität proportional zur Eingangsintensität ist. In Abbildung 2.22 ist der Exponent η von $I_2 \sim I_1^\eta$ gegen die Eingangsintensität I_1 aufgetragen.

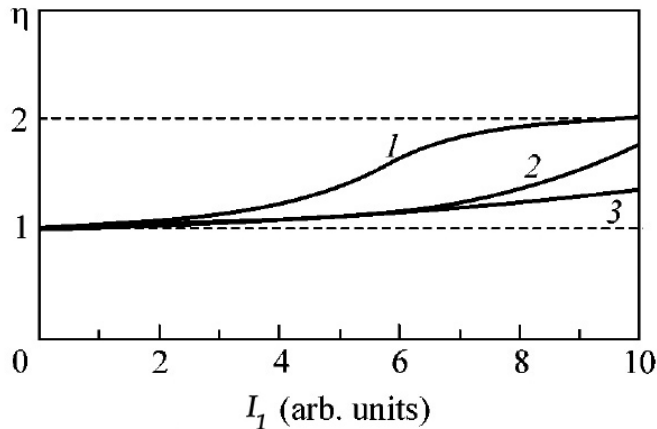


Abbildung 2.22: Der Exponent charakterisiert die Abhängigkeit der SHG-Intensität von der Eingangsintensität für ungeordnete 180° Domänen

Bei kleinen Eingangsintensitäten ist I_2 proportional zu I_1 . Mit steigender Intensität wächst der Exponent bis η gegen 2 konvergiert und die Intensitäten besitzen eine quadratische Beziehung zueinander.

Zusammenfassend können folgende Punkte aufgelistet werden, welche charakteristisch für die Frequenzverdopplung an ungeordneten Materialien sind:

- Die erzeugte Intensität ist proportional zur Materiallänge und ist unabhängig von den Phasenbeziehungen, welche im ungeordneten Material statistisch verteilt sind

- Die erzeugte Intensität ist proportional zum Quadrat der Eingangsintensität für große Eingangsintensitäten. Bei kleinen Eingangsintensitäten kann diese linear verlaufen.
- Die erzeugte Intensität ist proportional zur Anzahl der Körner

2.3 Ferroelektrische Materialien

Ferroelektrische Materialien sind eine Untergruppe der polaren Materialien. Sie zeichnen sich durch ihre spontane elektrische Polarisierung aus und die Polarisationsrichtung kann durch ein externes Feld verändert werden. Grund für die spontane Polarisierung ist eine Verschiebung der verschiedenen geladenen Ionen im Kristallgitter. Typische und sehr gut studierte Ferroelektrika sind Lithiumtantalat LiTaO_3 mit einer spontanen Polarisierung P_s von $1.7 \cdot 10^3 \mu\text{Cm}^{-2}$ und Lithiumniobat LiNbO_3 mit $P_s = 5 \cdot 10^5 \mu\text{Cm}^{-2}$ [35]. Die Ferroelektrika sind aufgrund ihrer ausgeprägten nichtlinearen optischen Eigenschaften und vielfältigen Anwendungsmöglichkeiten ein wichtiges Forschungsgebiet.

2.3.1 Die Verbindung LiTaO_3 und LiNbO_3

In der ferroelektrischen Phase hat der einachsige Lithiumtantalat-Kristall zehn Atome in der rhomboedrischen Elementarzelle. Das Kristallsystem ist trigonal mit der Raumgruppe $R3c$. Jedes Tantal-Atom ist aus dem Zentrum des Sauerstoff-Oktaeders entlang der trigonalen Achse versetzt. Der darauf folgende Oktaeder entlang der trigonalen Achse ist leer und der nächste Oktaeder ist besetzt mit einem verschobenen Lithium-Atom. D.h. in den Oktaeder-Lücken befinden sich, in jeweils drei aufeinander folgenden Oktaedern Ta^{5+} , eine Leerstelle und Li^+ . Die Position dieser Kationen ist außerhalb

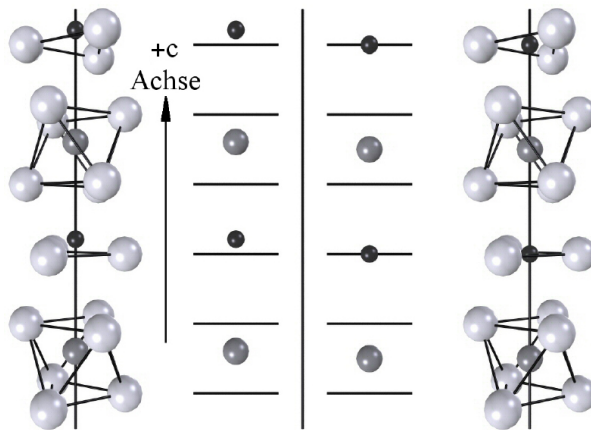


Abbildung 2.23: Darstellung der Lithiumtantalat Struktur in Analogie zu LiNbO_3 [36, 37]. links: ferroelektrische Phase. Die Kationen sind aus dem Oktaeder-Zentrum verschoben. rechts: paraelektrische Phase. Die Kationen liegen im Zentrum der Oktaeder

des Oktaeder-Zentrums. Bei Lithium ist die Symmetrie so stark azentrisch, dass die Lithium-Kationen nur durch drei O^{2-} koordiniert sind (siehe Abbildung 2.23 links). Ein Phasenübergang zweiter Ordnung von der paraelektrischen in die ferroelektrische Phase tritt je nach Zusammensetzung bei 890 K-950 K auf [38–40]. In der paraelektrischen Phase besitzt LiTaO_3 die Raumgruppe $R\bar{3}c$. Im paraelektrischen Zustand sind die Ta-Atome im Zentrum der Oktaeder und die Lithium-Atome sind zwischen zwei aufeinander folgenden Oktaedern (siehe Abbildung 2.23 rechts). Die Struktur von Lithium-

niobat ist sehr ähnlich zu der Struktur von Lithiumtantalat, so dass auf eine detaillierte Beschreibung verzichtet werden kann.

2.3.2 Herstellung und Eigenschaften von LiNbO_3 und LiTaO_3

Lithiumniobat/-tantalat-Kristalle wurden zum ersten Mal 1949 von Matthias und Reineka hergestellt [41, 42]. Sie züchteten die Kristalle mit dem Czochralski-Verfahren. Die ersten “perfekten” Einkristalle, welche Anwendung in der Quantenelektronik finden und reproduzierbar hergestellt worden sind, wurden 1965 von Hiordmaine und Miller synthetisiert [43]. Ein einfacheres Verfahren zur Herstellung von Lithiumniobat/-tantalat ist das oben beschriebene Sol-Gel-Verfahren (Kapitel 2.1.5). Im Vergleich zu den Einkristallen besitzen Lithiumniobate und -tantalate, aus dem Sol-Gel-Verfahren hergestellt, eine ungeordnete Struktur. Zuerst bilden sich aus der Lösung kolloidale Teilchen, welche zu einem dreidimensionalen Netzwerk agglomerieren. Das so entstandene Gel kann an Luft, unter Kollabieren der Poren, getrocknet werden (wie in Kapitel 2.1.4 beschrieben). Dadurch entsteht ein poröses Material mit einer Porosität von weniger als 50 %. Anschließend wird das trockene, poröse Lithiumniobat/-tantalat gesintert. Während des Sinterns schrumpft das Material und Kristallite bilden sich. Je länger und höher die Temperatur, desto größer werden die Kristallite (siehe Kapitel 2.1.6). Die ersten aus dem Sol-Gel-Verfahren gewonnenen Lithiumniobate- und tantalate wurden 1987 mit Hilfe von Metall-Alkoxiden synthetisiert [44–46]. Eine ausführliche Beschreibung zur Herstel-

	LiTaO_3	LiNbO_3
Zelle	trigonal	trigonal
Raumgruppe	$R3c$	$R3c$
a (Å)	5.154	5.148
b (Å)	5.154	5.148
c (Å)	13.783	13.863
α (°)	90	90
Curie-Temperatur	890-950K [38–40]	1480K [35]
Brechungsindizes	$n_o=2.177$ $n_a=2.174$ bei $\lambda=633$ nm [47]	$n_o=2.286$ $n_a=2.220$ bei $\lambda=623$ nm [35]
Nichtlinear optische Koeffizienten d_{eff}	8.9 pmV^{-1}	16 pmV^{-1}

Tabelle 2.7: Gitterparameter von LiTaO_3 und LiNbO_3 nach Hsu [48]. Nichtlineare optische Koeffizienten gemessen mit $\lambda=1.064 \mu\text{m}$ und referiert mit $d_{11}(\text{Quarz})=0.3 \text{ pmV}^{-1}$. $d_{eff}=(2/\pi)d_{33}$ [49]. n_o und n_a sind die Brechungsindizes für den ordentlichen und außerordentlichen Strahl.

lung von LiNbO_3 und LiTaO_3 nach der Sol-Gel-Methode wird in Kapitel 3 vorgestellt. Viele Eigenschaften von Lithiumniobat und -tantalat wurden schon gründlich untersucht. Tabelle 2.7 stellt einige Eigenschaften dar.

2.3.3 Die Verbindung KNbO_3

Kaliumniobat ist ebenfalls ein sehr gut untersuchtes ferroelektrisches Material und gehört aufgrund seiner nichtlinearen optischen Eigenschaften zu den interessanten Perovskiten. Bei sehr hohen Temperaturen ist KNbO_3 paraelektrisch mit kubischer Kristallstruktur. Während des Abkühlens durchläuft das Material mehrere Phasenübergänge erster Ordnung. Bei Raumtemperatur liegt es stabil in der orthorhombischen Form vor und die Raumgruppe ist $Amm2$ [50, 51]. Die NbO_5 Oktaeder sind regelmäßig angeordnet und das Niob-Atom ist um $0.17 \text{ \AA}$ aus dem Zentrum verschoben. Die Oktaeder sind alle parallel angeordnet und der KNbO_3 -Kristall ist ferroelektrisch. Die drei Phasen, die Kaliumniobat beim Abkühlen durchläuft, sind in Tabelle 2.8 aufgelistet.

2.3.4 Herstellung und Eigenschaften von KNbO_3

Für gewöhnlich wird Kaliumniobat mit NbO_5 und K_2CO_3 als Ausgangsmaterial aus der Schmelze gewonnen [52]. Ein weiteres Verfahren ist die Sol-Gel-Synthese. Die Herstellung verläuft analog zu LiTaO_3 und LiNbO_3 (siehe Abschnitt 2.3.2). In Kapitel 3.2 ist die Herstellung von porösen Kaliumniobaten mit Kaliummethoxid und Niobiummethoxid als Ausgangsmaterialien beschrieben.

Zelle	kubisch	tetragonal	orthorhombisch	rhomboedrisch
Raumgruppe	$Pm3m$	$P4mm$	$Amm2$	$Rm3$
a (Å)	4.023	3.997	5.697	4.016
b (Å)			3.971	
c (Å)		4.063	5.721	
α				89.83°
T (°C)	450	270	22	-43
T_U (°C)	>435	435 bis 225	258 bis -10	<-10
Brechungsindizes	$n_o=2.32$ $n_a=2.15$ [53]			
NLO				
Koeffizienten d_{eff}	12.4 pmV^{-1}			

Tabelle 2.8: Gitterparameter von KNbO_3 nach Katz [50]. Nichtlineare optische (NLO) Koeffizienten gemessen mit $\lambda=1.064 \mu\text{m}$ und referiert mit $d_{11}(\text{Quarz})=0.3 \text{ pmV}^{-1}$. $d_{eff}=(2/\pi)d_{33}$ [49]. T_U ist die jeweilige Phasenübergangstemperatur.

Kapitel 3

Probenpräparation nach der Sol-Gel Methode

In Abbildung 3.1 ist die Herstellung von LiNbO_3 und LiTaO_3 nach dem Standard Sol-Gel-Verfahren dargestellt [17, 54–56]. Ein oder mehrere Alkoxide werden mit Alkohol, Wasser und einem Katalystor vermischt und bilden nano- bis submikrometer große, kolloidale Teilchen (je nach pH-Wert-Bedingungen). Diese agglomerieren und bilden ein dreidimensionales Netzwerk. Das Netzwerk ist offenporig und die Poren sind mit einem Flüssigkeitsgemisch gefüllt. Das so entstandene nasse Gel wird anschließend getrocknet und gesintert. Während des Sinterns bilden sich ferroelektrische Nano- und Mikrokristalle. In dieser Arbeit wurden synthetisierte Gele entweder unter Normalbedingungen oder überkritisch getrocknet.

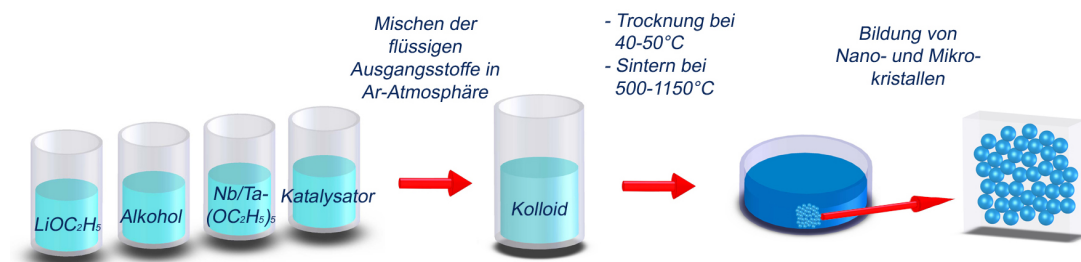


Abbildung 3.1: Herstellung von LiTaO_3 - und LiNbO_3 -Xerogelen nach der Sol-Gel-Methode

3.1 Lithiumtantalat

Für stöchiometrische Lithiumtantalat-Xerogele werden als Ausgangsmaterialien Lithiumethoxid ($\text{Li}(\text{C}_2\text{H}_5)$) und Tantalethoxid ($\text{Ta}(\text{C}_2\text{H}_5)_5$) verwendet. Zu 0.5 g Lithiumethoxid (95%) von Sigma Aldrich wurden 3.9 g Tantalethoxid (purum) von Fluka, 1 g Ethanol von VWR und ein Katalysator gemischt. In Tabelle 3.1 sind alle verwendeten Katalysatoren aufgelistet.

Nr.	$\text{Li}(\text{C}_2\text{H}_5)$ (g)	$\text{Ta}(\text{C}_2\text{H}_5)_5$ (g)	Katalysator (g)	Ethanol (g)
LTOa	0.2	1.58	2.3 Essigsäure	0.1
LTOb	0.2	1.58	2.3 Salpetersäure	0.1
LTOc	0.2	1.58	2.3 Milchsäure	0.1
LTOd	0.2	1.58	5.0 Essigsäure	0.1
LTOd	0.2	1.58	2.3 Citronensäure	0.1
LTOe	0.2	1.58	2.3 Schwefelsäure	0.1
LTOd	0.58	4.50	6.63 Natronlauge (1 mol/l)	1.15

Tabelle 3.1: Einwaage zur Herstellung von LiTaO_3 mit verschiedenen Katalysatoren

Der im weiteren Verlauf verwendete Katalysator war Essigsäure (alle anderen Katalysatoren erwiesen sich als unbrauchbar). Die Lösung aus Lithiumethoxid, Tantalethoxid, Ethanol und Essigsäure wurde in einer Glovebox mit Ar-Schutzatmosphäre angesetzt und eine Stunde gerührt. Anschließend wurde die Lösung aus der Glovebox entfernt und in einen Trockenschrank bei 50°C gehalten. Nach einem Tag im Trockenschrank bildeten sich Gelkörper (siehe Kapitel 2.1). Dabei befanden sich die Gele in einem Glasbehälter abgedeckt mit einem Parafilm. Der Parafilm hat mehrere Funktionen. Erstens verhindert er ein Abdampfen der volatilen Komponenten der Lösung und zweitens bewirkt seine geringe Permeabilität für Gase ein kontrolliertes langsames Trocknen der Gelkörper. In Polysyrolbehältern hat sich das nasse Gel mit den Behälterwänden verbunden und war nicht mehr nutzbar. In Abbildung 3.2 links ist ein nasses Lithiumtantalat-Gel abgebildet.

Die angesetzten Lösungen wurden mit unterschiedlichen Anteilen auf mehrere Behälter verteilt, um verschiedene Probendicken einzustellen. Die hergestellten Probendicken lagen zwischen 0.2 mm und 3 mm. Bei sehr dicken Xerogelen war die Rissanfälligkeit besonders stark ausgeprägt.

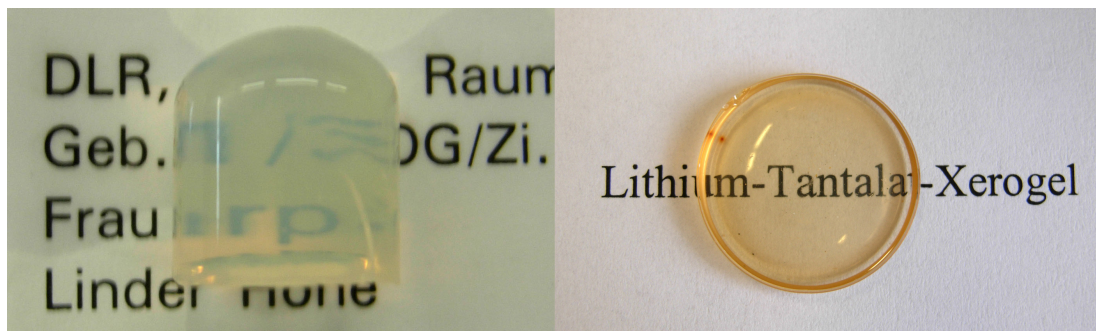


Abbildung 3.2: Foto eines nassen LiTaO_3 -Gels (links) und rechts Foto eines trockenen LiTaO_3 -Xerogels

3.1.1 Trocknung und Sintern

Die gelierten Proben wurden auf zwei Arten getrocknet. Zum einen wurden die Proben im Trockenschrank für zwei Wochen unter gleichen Bedingungen getrocknet und es entstanden Xerogele (siehe Abbildung 3.2 rechts). Zum anderen wurden die Proben



Abbildung 3.3: Foto eines gesinterten LiTaO_3 -Xerogels. links: LTOa gesintert bei 1100°C für 48 h. rechts: LTOa gesintert bei 1100°C für 192 h

in Ethanol oder 2-Propanol eingelegt und überkritisch getrocknet. So sind Aerogele hergestellt worden, welche aber sehr rissbehaftet waren. Die entstandenen Xerogele wurden bei Temperaturen zwischen 700°C - 1150°C und verschiedenen Haltezeiten 2h-192 h gesintert (siehe Tabelle 3.2). Während des Sinterns wurden die Xerogele opak (siehe Abbildung 3.3 links). Bei sehr hohen Temperaturen von 1100°C - 1150°C mit langen Sinterzeiten sind die Proben leicht grünlich geworden (siehe Abbildung 3.3 rechts).

3.1.2 Stöchiometrie

Es wurden auch Proben mit nicht-stöchiometrischer Zusammensetzung hergestellt. Die Herstellung verlief analog zu stöchiometrischen Proben, nur mit dem Unterschied, dass das Verhältnis zwischen Lithiumethoxid und Tantalathoxid nicht mehr 1:1 war. Der

No	Material	T (°C)	t (h)	dt/dT (K/min)
1	LTO	700	48	0.25
2	LTO	800	24	15
3	LTO	900	48	5
4	LTO	1000	2	5
5	LTO	1000	48	5
6	LTO	1100	2	5
7	LTO	1100	48	5
8	LTO	1100	96	5
9	LTO	1100	192	5
10	LTO	1150	48	5
11	LTO	1150	1 Woche	5

Tabelle 3.2: Sintertemperaturen und -zeiten für LiTaO_3 (LTO). dT/dt ist die Aufheizrate des Ofens

Anteil an Tantalethoxid wurde in der Einwaage erhöht. In Tabelle 3.3 sind die Einwaagen für stöchiometrisches (LTO1) und nicht-stöchiometrisches Lithiumtantalat (LTO2) dargestellt. Alle Proben aus Tabelle 3.3 wurden auch bei 700° für 48 h mit einer Aufheizrate von 0.25 K/min gesintert.

No.	$\text{Li}(\text{C}_2\text{H}_5)$ (g)	$\text{Ta}(\text{C}_2\text{H}_5)_5$ (g)	Essigsäure (g)	Ethanol (g)	LiEt:TaEt mV
LTO1	0.5	3.9	5.75	1	1:1
LTO2	0.21	2.5	2.46	0.43	1:1.5
LTO3	0.21	3.1	2.46	0.43	1:1.9
LTO4	0.21	4.0	2.46	0.43	1:2.4

Tabelle 3.3: Einwaage der Chemikalien zur Herstellung von LiTaO_3 . LiEt=Lithiumethoxid und TaEt=Tantalethoxid. molares Verhältnis=mV

3.2 Lithiumniobat und Kaliumniobat

Analog zur Herstellung von LiTaO_3 wurden auch stöchiometrische und nicht-stöchiometrische LiNbO_3 Xerogele hergestellt. Als Ausgangsmaterial wurde Niobiumethoxid ($\text{Nb}(\text{C}_2\text{H}_5)_5$) verwendet. In Tabelle 3.4 sind die Einwaagen so wie die molaren

Verhältnisse zwischen Lithiummethoxid und Niobiummethoxid aufgelistet.

Stöchiometrische und nicht-stöchiometrische Kaliumniobate wurden nach der gleichen Methode wie Lithiumtantalat und Lithiumniobat hergestellt. Kaliummethoxid $\text{K}(\text{C}_2\text{H}_5)$ und Niobiummethoxid $\text{Nb}(\text{C}_2\text{H}_5)_5$ waren zur Herstellung von KNbO_3 die Ausgangsmaterialien (Einwaage siehe Tabelle 3.4).

No.	$\text{Li}(\text{C}_2\text{H}_5)$ (g)	$\text{Nb}(\text{C}_2\text{H}_5)_5$ (g)	Essigsäure (g)	EtOH (g)	mV LiEt:NbEt
LNO1	0.5	3.06	5.75	1	1:1
LNO2	0.07	0.6	0.79	0.14	1:1.4
LNO3	0.07	0.8	0.79	0.14	1:1.9
LNO4	0.07	1.0	0.79	0.14	1:2.4
LNO5	0.07	0.1	0.79	0.14	1:0.2
LNO6	0.07	0.3	0.79	0.14	1:0.7
No.	$\text{K}(\text{C}_2\text{H}_5)$ (g)	$\text{Nb}(\text{C}_2\text{H}_5)_5$ (g)	Essigsäure (g)	EtOH (g)	mV KEt:NbEt
KNO1	0.5	1.89	5.75	1	1:1
KNO2	0.07	0.1	0.79	0.14	1:0.38
KNO3	0.07	0.377	0.79	0.14	1:1.45
KNO4	0.07	0.5	0.79	0.14	1:1.9

Tabelle 3.4: Einwaage der Chemikalien für LiNbO_3 und KNbO_3 . KEt=Kaliummethoxid und NbEt=Niobiummethoxid. EtOH=Ethanol. molares Verhältnis=mV

Stöchiometrische Lithiumniobate (LNO1) wurden bei unterschiedlichen Temperaturen T von 700-1150 °C und Haltezeiten t gesintert. In Tabelle 3.5 sind alle gesinterten Proben aufgelistet.

No	Material	T (°C)	t (h)	dT/dt (K/min)
1	LNO	700	48	0.25
2	LNO	900	48	5
3	LNO	1000	96	5
4	LNO	1100	2	5
5	LNO	1100	48	5
6	LNO	1100	96	5
7	LNO	1150	1 Woche	5
1	KNO	700	48	0.25

Tabelle 3.5: Sintertemperaturen und -zeiten für LiNbO_3 (LNO1) und KNbO_3 (KNO1). dT/dt ist die Aufheizrate des Ofens

3.3 Mischgele: $\text{SiO}_2\text{-LiTaO}_3$ und Kaliumlithiumniobat (KLN)

Um die Rissanfälligkeit der reinen Lithiumtantalat-Xerogele zu unterdrücken und eine höhere Transparenz nach dem Sintern zu gewährleisten, wurde zu der Lithiumtantalat-Lösung eine Siliziumdioxid Lösung gerührt. Die Siliziumlösung bestand aus Tetraethylorthosilikat (TEOS) und Ethanol mit einem molaren Verhältnis von 1:5 und Salzsäure (32% HCl); alle von VWR. In Tabelle 3.6 sind die Mengenangaben der hergestellten Mischgele aufgelistet.

No.	LTO1 (ml)	SiO_2 -Lösung (ml)	32% Salzsäure (ml)
Si-LTO1	0.1	0.5	0.2
Si-LTO2	0.2	0.5	0.2
Si-LTO3	0.5	0.5	0.2
Si-LTO4	0.5	0.5	
Si-LTO5	0.5	0.5	0.1

Tabelle 3.6: Einwaage der Chemikalien zur Herstellung von LiTaO_3 mit Magnesiumoxid

Mischgele, welche aus Lithiummethoxid, Kaliummethoxid und Niobiummethoxid hergestellt werden, nennt man Kaliumlithiumniobate (KLN) [57, 58]. Die KLN-Gele haben durch den hohen Kaliummethoxid-Anteil eine sehr starke rötliche Färbung. In Tabelle 3.7 sind die hergestellten Kaliumlithiummethoxide dargestellt. Während des Trocknens der mit Parafilm abgedeckten KLN-Gele bei 50°C im Trockenschrank sind die rötlichen Gele zunächst homogen geschrumpft. Damit die Trocknung beschleunigt wird, wurde in den Parafilm ein Lüftungsloch gestochen. Bei LiTaO_3 erwies sich das Lüftungsloch als große Zeitersparnis während der Trocknung. Bei KLN verursachte es ein komplettes Zerreißen der ganzen Probe.

No.	$\text{Li}(\text{C}_2\text{H}_5)$ (g)	$\text{K}(\text{C}_2\text{H}_5)$ (g)	$\text{Nb}(\text{C}_2\text{H}_5)_5$ (g)	Essigsäure (g)	Ethanol (g)	LiEt:KEt:NbEt mV
KLN1	0.5	0.81	3.06	5.75	1	1:1:1
KLN2	0.5	1.62	3.06	5.75	4	1:2:1

Tabelle 3.7: Einwaage der Chemikalien zur Herstellung von KLN; mV=molares Verhältnis

Kapitel 4

Experimentelle Methoden

Zur Charakterisierung der Proben wurden die spezifischen Oberflächen und Porengrößen mit Hilfe der Gas-Adsorption gemessen. Die Kristallinität und Struktur konnten mit Röntgendiffraktometrie ermittelt werden. Mit Hilfe der Rasterelektronenmikroskopie wurden die Teilchengrößen ermittelt.

4.1 Gas-Adsorption: BET und BJH

Die Gas-Adsorptions-Methode wird verwendet, um spezifische Oberflächen, Porengrößen und Porengrößenverteilungen von porösen Materialien zu messen [59–62]. Die Menge an adsorbiertem Gas auf den Oberflächen der Poren ist abhängig von Porenstruktur, Druck und Temperatur. Aus der Adsorptions-Isotherme (welche aus der adsorbierten Gasmenge besteht, als Funktion des Gasdruckes bei konstanter Temperatur) kann auf die Porenstruktur rückgeschlossen werden.

4.1.1 BET-Verfahren

Die BET-Messmethode ist ein Analyseverfahren zur Bestimmung von Oberflächen poröser Materialien mit Hilfe der Gasadsorption. BET steht für die Namen der Erfinder S. Brunauer, P.H. Emmett und E. Teller.

Zur Untersuchung wird Stickstoff oder ein anderes Inertgas mit bekannter Molekülgröße über das poröse Material geleitet. Die Probe, welche sich in einem Probenbehälter befindet, wird zur Kühlung (-196°C) in einem flüssigen Stickstoffbad gehalten. Während des Kühlens schwingen die Gasmoleküle weniger und mehr Moleküle können adsorbiert werden. Dies hat eine Druckverringerung zur Folge. Wird die Probe anschließend wieder erwärmt, löst sich ein Teil des adsorbierten Gases von der Oberfläche. Aus dem Kühlungs- und Heizvorgang kann man die Adsorptions- und Desorptions-Isotherme ermitteln. Die Menge der adsorbierten und desorbierten Moleküle ist proportional zur

Oberfläche des Materials. Folgende Beziehung zwischen der adsorbierten Gasmenge ν bei Partialdruck p und dem relativen Druck p/p_0 (p_0 =Sättigungsdampfdruck) wird beobachtet:

$$\frac{p/p_0}{\nu(1-p/p_0)} = \frac{1}{c\nu_m} + \frac{(c-1)}{c\nu_m} \frac{p}{p_0} \quad (4.1)$$

ν_m ist die Gasmenge die für die vollständige Bedeckung der Adsorbatoberfläche mit einer Monolage benötigt wird und $c = \exp((q_1 - q_2)/RT)$ ist die BET-Konstante mit q_1 =Adsorptionswärme, q_2 =Kondensationswärme, R ideale Gaskonstante und T =absolute Temperatur. Trägt man $(p/p_0)/\nu(1-p/p_0)$ gegen p/p_0 auf, erhält man als Achsenabschnitt $b = 1/c\nu_m$ und $(c-1)/c\nu_m$ als Steigung m . Die Konstante c berechnet sich aus dem Quotienten der Steigung und des Achsenabschnittes summiert mit eins: $c = (b/m) + 1$. Aus diesen Angaben kann $\nu_m = 1/(m + b)$ ermittelt werden. In Abbildung 5.1 ist die Geradengleichung (4.1) schematisch dargestellt.

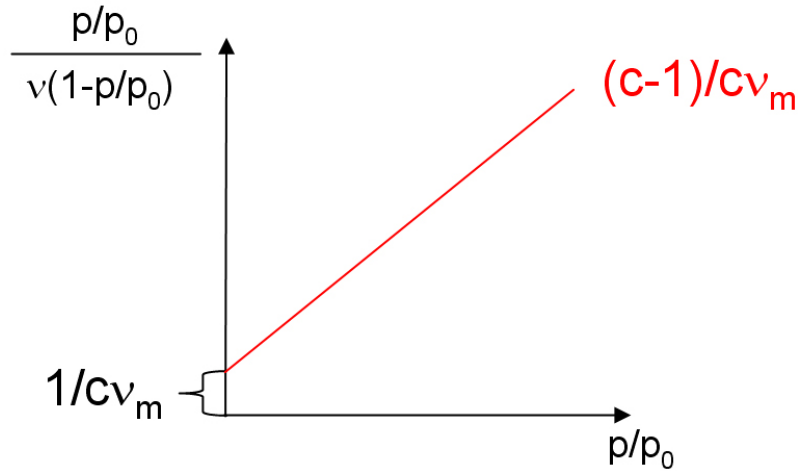


Abbildung 4.1: Schematische Darstellung der BET-Messkurve

Die spezifische Oberfläche kann mit ν_m durch Gleichung (4.2) ermittelt werden.

$$s_s = a_m \frac{\nu_m}{V_m} N_a \quad (4.2)$$

mit Avogadrozahl N_a und dem molaren Volumen V_m von idealen Gasen im Normzustand ($p=1013,25$ mbar, $T=273,15$ K z.B. 22.4 l/mol). $a_m=0,16$ nm² ist die Fläche, die von einem Stickstoffmolekül eingenommen wird.

4.1.2 BJH-Verfahren

Die Porengrößenverteilung von porösen Materialien kann durch die BJH-Methode ermittelt werden. BJH steht für die Erfinder Barret, Joyner und Halenda. Wenn Kapil-

larkondensation in Poren bei gegebenen Gasdruck und Temperatur eintritt, kann die Porengröße aus der Kelvin-Gleichung gewonnen werden. Da der Sättigungsdampfdruck p einer Flüssigkeit von deren Oberflächenkrümmung abhängt, ist der gesättigte Dampfdruck mit Oberflächenradius r bei Druck p gegeben durch:

$$\ln \frac{p}{p_0} = -\frac{2\gamma V_m}{rRT} \cos \theta \quad (4.3)$$

mit dem molaren Volumen V_m des Stickstoffes, R ideale Gaskonstante, γ Oberflächenspannung und T die absolute Temperatur des Stickstoffes und p_0 der Sättigungsdampfdruck über einer ebenen Fläche. In Abbildung 4.2 ist der Einfluss des Meniskus mit Radius r auf die Flüssigkeitsform dargestellt. Ist der Winkel θ gleich 180° , dann folgt der Porenradius aus:

$$\ln \frac{p}{p_0} = \frac{2\gamma V_m}{rRT} \Leftrightarrow r = \frac{2\gamma V_m}{\ln \frac{p}{p_0} RT} \quad (4.4)$$

Da die Porenwände einen adsorbierten Stickstoffilm besitzen, muss dieser zum Porenradius r addiert werden. Die Dicke des Stickstoffilms kann durch die von De Boer und Dollimore [63, 64] experimentell bestimmten Gleichung (4.5) berechnet werden [15]. Daraus ergibt sich die gesamte Porengröße r_{ges} in Gleichung (4.6).

$$t = 3.54 \left(\frac{-5}{\ln p/p_0} \right)^{1/3} \quad (4.5)$$

$$r_{ges} = r + t \quad (4.6)$$

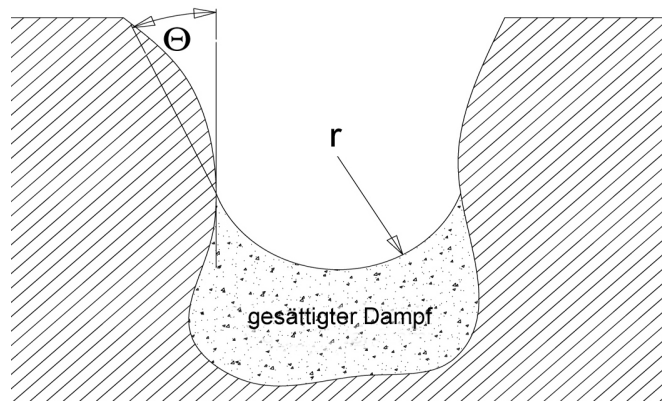


Abbildung 4.2: Schematische Darstellung des Einflusses eines Meniskus auf die Flüssigkeitsform

4.2 Thermogravimetrische Analyse

Die Thermogravimetrische Analyse (TGA) ist eine Methode, um die Massenänderung eines Materials in Abhängigkeit der Zeit und Temperatur zu ermitteln. Die Probe wird in einem kleinen Tiegel (z.B. aus Aluminiumoxid) im Ofen auf Temperaturen bis zu 1000°C erhitzt. Der Probenraum wird während der Messung mit Stickstoff gespült, um Oxidationen zu verhindern. Während des Heizens verdampfen oder zersetzen sich Bestandteile des Materials. Aus der Massenänderung kann anschließend auf die verflüchtigten Komponenten geschlossen werden.

Die Messungen in dieser Arbeit wurden mit dem Gerät TG 209 F1 Iris von Netzsch durchgeführt. In Abbildung 4.3 ist das Funktionsprinzip schematisch dargestellt.

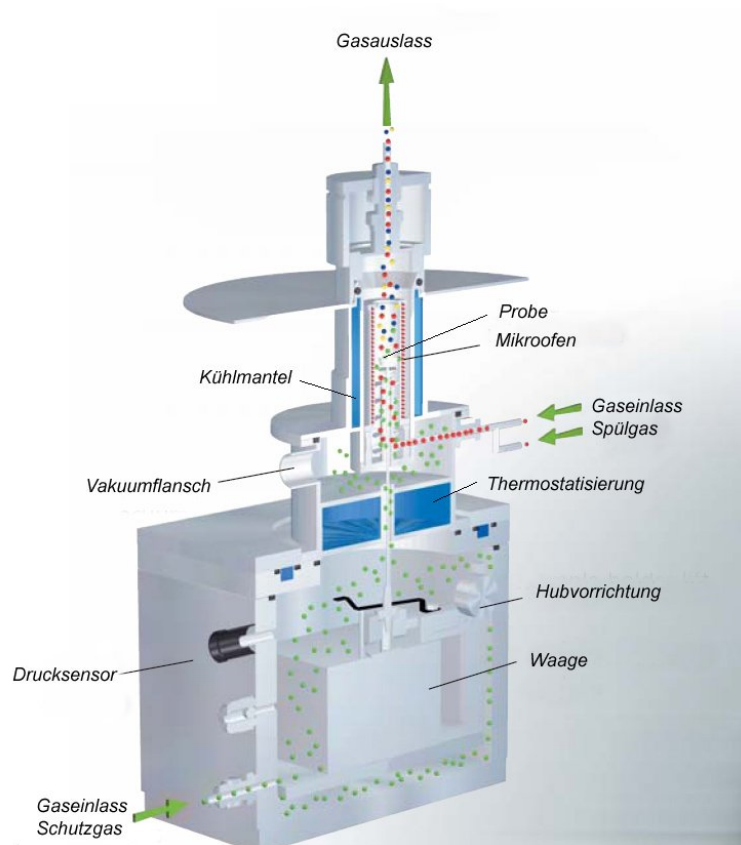


Abbildung 4.3: Schematische Darstellung des TGA Gerätes TG 209 F1 Iris [65]

Wägesystem

Die Mikrowaage arbeitet nach dem Prinzip der elektromagnetischen Kompensation. Der Waagebalken wird mit Hilfe von elektromagnetischen Spulen auf der gleichen Po-

sition gehalten. Die Auslenkung der Waage aus der Ruheposition wird durch einen photoelektrischen Sensor erfaßt und durch die Spannung der Magnetspulen zurück zur Ausgangsposition geregelt. Die Massenänderung ist linear zur Spannungsänderung und kann durch diese Beziehung ermittelt werden. Das Waagegehäuse ist auf der Oberseite thermostatisiert, um Temperatureinflüsse zu vermeiden. Der Probenträger ist mit der Waage über eine Probenträgeraufnahme verbunden (siehe Abbildung 4.3).

Ofen

Durch einen Mikroofen, welcher mit einem Kühlmantel umgeben ist, wird die Probe aufgeheizt (siehe Abbildung 4.3). Als Kühlmittel wird Wasser verwendet, damit Abkühlzeiten von 15 min (von 1000 °C bis Raumtemperatur) realisiert werden können. Heizraten von 0.001 K/min bis 80 K/min können eingestellt werden.

Durch einen Strahlungsschutz und einer Thermostatisierung wird verhindert, dass die Wärmestrahlung des Ofens das Wägesystem stört.

4.3 Rasterelektronenmikroskop

Die Rasterelektronenmikroskopie wird verwendet, um eine Probe optisch zu vergrößern. Aus den enthaltenen Bildern, können die Oberflächenbeschaffenheiten (z.B. Korngrößen) der Proben bestimmt werden. Das Rasterelektronenmikroskop (REM) basiert auf einen Elektronenstrahl, welcher in einer Elektronenquelle erzeugt wird. Die Elektronenquelle kann aus einem Draht (z.B. aus Wolfram oder Lanthanhexaborid) bestehen oder die Technik der Feldemission (Wolframkristallspitze) wird verwendet. Im zweiten Fall werden aus der Feldemissionskathode durch anlegen hoher elektrischer Felder Elektronen aus der Spitze herausgetunnelt. Die Beschleunigungsspannungen können zwischen 0.1-30 kV eingestellt werden.

Wenn Elektronen auf das Medium treffen, können verschiedene Wechselwirkungen stattfinden. Dabei können vier Strahlenarten emittiert und detektiert werden.

- Primärelektronenstrahl
- Sekundärelektronen (MPSE)
- Rückstreuelektronen (QBSD)
- Röntgenstrahlen

In dieser Arbeit wurde das Rasterelektronenmikroskop LEO 1530 VP mit INCA EDX-Analyse und HKL EBSD-System verwendet. Es besitzt folgende technische Daten:

Hochvakuum (HV)	variabler Druck (VP)
1.0 nm bei 20 kV 2.1 nm bei 1 kV	2 nm bei 30 kV
Beschleunigungsspannung:	100 V bis 30 kV
Strahlstrom:	8 pA bis 3 nA
Strahlemitter:	thermische Feldemissionskathode

Tabelle 4.1: Technische Daten und Bildauflösung des LEO 1530 VP Rasterelektronenmikroskopes

4.4 Optischer Aufbau (SHG-Messungen)

Für die second-harmonic generation Messungen wurde ein gepulster Nd:YAG Laser (Coherent Infinity) mit einer Wellenlänge von 1064 nm verwendet. Die Halbwertsbreite des Einzelpulses beträgt 6 ns und der Strahldurchmesser 5 mm. Die Ausgangsleistung kann zwischen 0-500 mJ eingestellt werden. Innerhalb des Laser sind Spiegel und Glasschei-

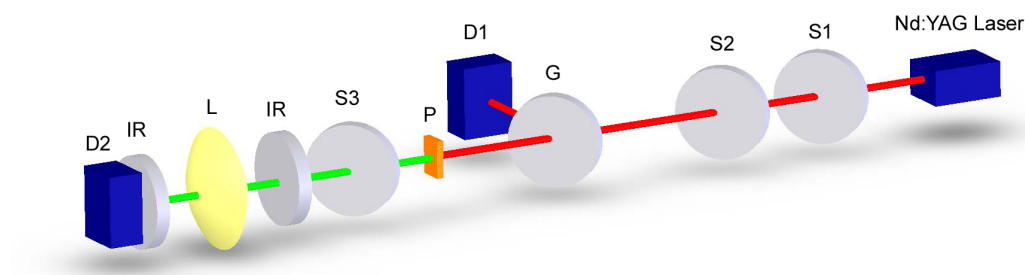


Abbildung 4.4: Schematischer Aufbau zur Messung von SHG. Der Abstand zwischen Probe und Diode beträgt ca. 20 cm. Abkürzungen: S1, S2=grün Spiegel, S3=infrarot Spiegel, G=Glasplatte, P=Probe, D1=Triggerdiode, D2=Siliziumdiode, L=Linse, IR=Bandpassfilter

ben aus Siliziumdioxid aufgebaut, welche ein schwaches SHG-Signal erzeugen (siehe Abbildung 4.4). Daher wurden am Laserausgang zwei pulsfeste Grünspiegel (S1, S2) angebracht, die das SHG-Signal in einen Beamdump reflektieren. Eine darauffolgende Glasplatte G reflektiert ca. 8 % des infraroten Signals (1064 nm) und führt dieses weiter zu einer Triggerdiode D1. Die Triggerdiode ist angeschlossen an einem digitalen Oszilloskop mit einer Bandbreite von 2 GHz. Zur Kalibrierung wurden jeweils zehn Pulse für

fünf eingestellte Ausgangsenergien von der Triggerdiode und einem Energiezähler (Field-Master von Coherent), welcher sich hinter der Glasplatte G befand und einen durch eine Linse aufgeweiteten Strahl detektierte, aufgenommen. Aus dieser Messung wurde das Triggersignal in Volt in Abhängigkeit der aufgenommenen Energien in Millijoule geplottet. Aus der resultierenden Gerade konnte für alle Messungen zu jedem Triggersignal die entsprechende Energie abgelesen werden. Nach der Glasplatte G wurde die Probe P angeordnet. Die Messungen der SHG-Signale wurden alle in Transmission aufgenommen. Hinter der Probe ist ein Infrarot-Spiegel S3, welcher den transmittierten Laserpuls herausfilterte, damit dieser nicht als falsches SHG-Signal detektiert werden konnte. Die nachfolgenden Optikkomponenten befanden sich alle in einer lichtundurchlässigen Box. Die Box hatte als Eingang ein Loch, in dem sich ein Bandpassfilter (Semrock: >95 % Transmission zwischen 510 und 550 nm und $2.3 \cdot 10^{-5}$ Transmission bei 1064 nm) befand. Die erzeugte SHG-Strahlung wurde mit einer Linse L auf eine Silizium-Diode D2 der Firma Femto mit einer Zeitauflösung von 5 ns fokussiert. Die Detektionsfläche der Diode beträgt 0.5 mm^2 . Vor der Fläche wurde ein zweiter Bandpassfilter angebracht, um sicher zu Stellen, dass nur 532 nm detektiert wird.

4.5 Pulverdiffraktion

Zur Bestimmung der Kristallstrukturen von Pulvermaterialien wird die Methode der Pulverdiffraktion (Röntgendiffraktion) verwendet. Röntgendiffraktion basiert auf der Wechselwirkung zwischen Röntgenstrahlung und Elektronen der Atome im Kristallgitter. Konstruktive Interferenz kann zwischen den Röntgenstrahlen stattfinden, wenn der Gangunterschied zwischen den gestreuten Röntgenstrahlen ein Vielfaches der Wellenlänge ist. Dies wird durch das Bragg Gesetz ausgedrückt:

$$2d_H \sin \Theta_H = n\lambda \quad (4.7)$$

λ ist die Wellenlänge, d_H ist der Netzebenenabstand, und Θ_H ist der Bragg-Winkel. H beschreibt die Millerschen Indizes hkl der verschiedenen Gitterebenen.

Pulverdiffraktogramme können auf zwei Arten analysiert werden, der *Rietveld-Methode* [66, 67] oder der *Two Stage method*, die von Will entwickelt worden ist [68–70]. In dieser Arbeit wird die Rietveld-Methode zur Analyse von Pulverdiffraktogramm verwendet. In der Rietveld-Analyse wird an die Bragg-Peaks eine Peakform gefittet, welche wahlweise eine Gauß-, Lorentz- oder Pseudo-Voigt-Form besitzen kann. Die Pseudo-Voigt-Funktion ist eine Kombination aus der Gaußschen und der Lorentz-Funktion (siehe

Gleichung (4.8)-(4.10)).

$$G = I_0 \exp \left(- \ln 2 \left(\frac{2\theta - 2\theta_0}{\omega} \right)^2 \right) \quad (4.8)$$

$$L = I_0 \left(1 + \left(\frac{2\theta - 2\theta_0}{\omega} \right)^2 \right)^{-n} \quad n = 1; 1.5; 2 \quad (4.9)$$

$$V = \eta L + (1 - \eta)G \text{ für alle } 0 \leq \eta \leq 1 \quad (4.10)$$

$2\theta_0$ ist die Peak-Position, I_0 ist die Peak-Intensität und 2ω beschreibt die Halbwertbreite des Peaks. Wenn eine Funktion an das Spektrum angefitet worden ist, muss noch die Güte des Fits überprüft werden. Die beste Methode zur Überprüfung der Güte der Verfeinerung ist die Differenz zwischen der Kurve der gemessenen Daten und der kalkulierten Kurve zu ermitteln. Die Güte kann durch ein Differenzdiagramm oder numerisch anhand von Koeffizienten (Residuen=R-Werte) beurteilt werden. In Gleichungen (4.11)-(4.14) sind die R-Faktoren definiert, welche Indikatoren für die Güte des kalkulierten Fits sind. Die R-Werte multipliziert mit 100 ergeben die mittlere Abweichung in Prozent (%). R_{wp} ist der gewichtete Index und ein Maß für die Richtigkeit des verwendeten mathematischen Modells und damit die Güte des gesamten Fits. R_p ist der ungewichtete R-Wert und ist ein Maß für die Richtigkeit des kristallographischen Strukturmodells. R_{exp} ist der erwartete Wert und repräsentiert die Qualität der Daten. R_{exp} sollte sich für eine gute Anpassung nicht von R_{wp} unterscheiden. χ^2 ist das Verhältnis aus $(R_{wp}:R_{exp})^2$ und gibt die Güte der Anpassung an [71].

$$R_{wp}^2 = \frac{\sum_i w_i |Y_i - YC_i|^2}{\sum_i w_i Y_i^2} \quad (4.11)$$

$$R_{exp}^2 = \frac{N - P + C}{\sum_i w_i Y_i^2} \quad (4.12)$$

$$R_p = \frac{\sum_i |Y_i - YC_i|}{\sum_i Y_i} \quad (4.13)$$

$$\chi^2 = \left(\frac{R_{wp}}{R_{exp}} \right)^2 \quad (4.14)$$

i : Summation über alle Messpunkte des Diffraktogrammes

Y_i : gemessene Intensität am Punkt i

YC_i : gerechnete Intensität für Punkt i

N : Anzahl der Punkte im Diffraktogramm

P : Anzahl der verfeinerten Parameter

C : Anzahl der Nebenbedingungen für die verfeinerten Parameter

w_i : Gewichtung der einzelnen Messpunkte. $w_i = \frac{1}{Y_i}$

4.5.1 Linienverbreiterung - Größe und Gitterdehnungen

In diesem Abschnitt wird erklärt wie man aus der Linienverbreiterung der Bragg-Peaks im Röntgendiffraktogramm die Größen der streuenden Bereiche bestimmen kann. Dabei kann ein Bereich ein Kristallkorn im Festkörper, Partikel im Pulver, Korn im Xerogel oder eine ferroelektrische Domäne sein. Ein Pulverkorn oder Korn im Xerogel kann aus mehreren Kristalliten bestehen, die durch Korngrenzen (z.B. Kleinwinkel- oder Großwinkelkorngrenzen) voneinander getrennt sind. Außerdem kann ein Korn auch mehrere Domänen besitzen. Ferroelektrische Domänenwände sind nur wenige Nanometer breit und besitzen einen geringfügig anderen Brechungsindex als die Domänen selbst [72]. Im weiteren Verlauf wird meist vereinfachend der Begriff Kristallit für die verschiedenen Möglichkeiten verwendet, die zur Linienverbreiterung der Bragg-Peaks führen. Jedoch muss die experimentell bestimmte Größe jeweils individuell interpretiert werden¹.

Um scharfe Beugungsmaxima zu erhalten, müssen die Kristallite hinreichend groß sein. Es werden viele Netzebenen benötigt, damit die reflektierte Strahlung destruktiv interferieren kann. Gebeugte Strahlen an direkt benachbarten Ebenen sind immer nur gering außer Phase. Wenn Proben kleine Körner besitzen, d.h. mit wenigen beugenden Netzebenen, dann kann eine kleine Abweichung vom Bragg-Winkel nicht zur totalen destruktiven Interferenz führen. Stattdessen führt die Winkel-Abweichung zu einer Linienverbreiterung [75, 76]. Scherrer 1918 [77] war der erste, der aus einer Linienverbreiterung der Peaks im Röntgendiffraktogramm die Kristallitgröße ermittelt hat. Die Scherrer-Formel setzt die Kristallitgröße D_V mit der Breite β_S eines Reflexes in Beziehung:

$$D_V = \frac{K\lambda}{\beta_S \cos \theta} \quad (4.15)$$

Hiermit ist K die Scherrer-Konstante. Sie hat einen Wert zwischen 0.87 und 1. λ ist die Wellenlänge der Strahlung und β_S ist die Breite eines Reflexes an der Stelle 2θ .

Die Gitterdehnungen in einem Material erzeugen Deformationen. Ist der Netzebenenabstand ohne Deformation d_0 , dann kann vereinfacht die Deformation beschrieben werden

¹Aus der allgemeinen metallkundlichen oder pulvermetallurgischen Literatur kann man folgende Begrifflichkeiten entnehmen [73, 74]: Der Begriff *Korn oder spezifischer Kristallkorn* bezeichnet ein Volumenelement eines Festkörpers mit gleicher Kristallorientierung, das Punkt- und Liniendefekte enthalten kann. Ein Korn wird abgegrenzt zu seinen Nachbarn durch Korngrenzen. Der Begriff *Pulverkorn* bezeichnet ein Teilchen in einem Pulver. Seine Begrenzung ist eine freie Oberfläche, d.h. eine Grenzfläche zu einem Gas oder Vakuum. Dies steht im Gegensatz zu einem Korn in einem Festkörper, das von anderen kristallinen Körnern oder auch einer amorphen Matrix eingegrenzt ist, also selbst von einem Festkörper umgeben ist. Die Bezeichnung *Korn oder Teilchen* in einem *Xerogel* betrachtet ein Volumenelement, das Grenzflächen zu Nachbarn und Grenzflächen zum umgebenden Gas oder Vakuum hat. Die Grenzflächen zu Nachbarkörnern können Korngrenzen sein, wenn die Nachbarn selbst kristallin sind, ansonsten sind es Festkörpergrenzflächen ohne spezielle Namensgebung.

als $\Delta d/d_0$, mit Δd als lokale Änderung des Netzebenenabstandes. Es gibt zwei Arten von Verformung, gleichmäßige und ungleichmäßige. Die gleichmäßige Verformung wird durch ein isotropes Ausdehnen oder Zusammenziehen der Elementarzelle verursacht. Dadurch verändern sich die Gitterparameter und die Peakpositionen im Differaktogramm verschieben sich. Nichtgleichmäßige Verformungen haben als Ursache eine Verschiebung der Atome und erzeugen eine Peakverbreiterung. Das kann durch Punktdefekte (Zwischengitteratome, Leerstellen...), plastische Deformation (Versetzungen) oder geringe Kristallinität hervorgerufen werden. Stokes und Wilson 1944 [78] haben als erste beobachtet, dass deformierte und nicht perfekte Kristalle eine Linienverbreiterung besitzen, die beschrieben werden kann durch

$$\epsilon_{str} = \frac{\beta_D}{4 \tan \theta} \quad (4.16)$$

ϵ_{str} ist die gewichtete mittlere Dehnung und β_D ist die Breite eines Reflexes. Größen- und Dehnungsverbreiterungen besitzen ein unterschiedliches θ Verhalten, so dass beide Effekte separiert werden können. Williamson und Hall 1953 [79] haben eine Methode entwickelt mit welcher sie die Größen- und Dehnungsverbreiterungen gesondert ermitteln können. Dazu haben Sie die Summe aus den Reflexbreiten β_S und β_D gebildet (Gleichung (4.17)).

$$\beta = \beta_S + \beta_D \quad (4.17)$$

$$= \frac{K\lambda}{D_V \cos \theta} + 4\epsilon_{str} \tan \theta \quad (4.18)$$

$$\beta \cos \theta = \frac{K\lambda}{D_V} + 2\epsilon_{str} \sin \theta. \quad (4.19)$$

Für die sogenannte Williamson-Hall-Auftragung ist $\beta \cos \theta = \beta^*$ die y-Achse und $2 \sin \theta = d^*$ die x-Achse. Durch diese Auftragung erhält man eine Gerade, welche die y-Achse schneidet. Dieser Achsenabschnitt entspricht der mittleren Kristallitgröße und die Steigung der Geraden der Dehnung.

Kapitel 5

Ergebnisse und Diskussion

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der Struktur- und SHG-Charakterisierung der nach dem Sol-Gel hergestellten ferroelektrischen Xerogelege dargestellt.

5.1 Charakteristische Größen (BET, BJH)

5.1.1 Spezifische Oberfläche von LiTaO_3

Wie im Kapitel 4.1.1 beschrieben handelt es sich bei der BET-Messung um eine Methode zur Bestimmung von spezifischen Oberflächen. Das verwendete BET-Messgerät war ein CoulterTM SA 3100TM Series Surface Area and Pore Size Analyzers [80]. Das Gerät hat eine Auflösung von $>0.01 \text{ m}^2/\text{g}$ und die Porengrößen können in einem Bereich von 3 bis 200 nm bestimmt werden. Die gemessenen Proben sind unterschiedlich getrocknete LiTaO_3 -Xerogelege (LTO1, siehe Kapitel 3.1.2, Tabelle 3.3, Seite 56).

Nr.	Material	Alterungsmedium	Trocknungsmethode	BET-Oberfläche (m^2/g)
1	LTO	Isopropanol	ÜT	166
2	LTO	Ethanol	ÜT	162
3	LTO	-	LT 50 °C	6.3
4	LTO	-	LT 50 °C $\rightarrow$ 700 °C	3.5

Tabelle 5.1: Abhängigkeit der spezifischen Oberfläche von der Trocknungsmethode. ÜT = überkritische Trocknung und LT 50 °C = Lufttrocknung bei 50 °C. Probe 4 wurde nach der Trocknung noch bei 700 °C für 48 h gesintert

In Tabelle 5.1 sind die Proben aufgelistet. Probe 1 und 2 wurden separat überkritisch getrocknet, da Probe 1 in einem Isopropanolbad für eine Woche gealtert ist und Probe 2 in einem Ethanolbad. Das Alterungsmedium war auch gleichzeitig das Alkoholbad im

Autoklaven und wurde während der überkritischen Trocknung durch CO_2 ausgetauscht. Probe 3 wurde unter Normaldruck und bei 50°C im Wärmeschrank getrocknet ohne vorher einem Alterungsmedium ausgesetzt worden zu sein. Probe 4 wurde analog zur Probe 3 getrocknet, nur mit dem Unterschied, dass Probe 4 anschließend bei 700°C für 48 h gesintert worden ist.

In Abbildung 5.1 sind exemplarisch zwei Isotherme für Probe 1 (links) und Probe 4 (rechts) dargestellt. Aufgetragen ist das absorbierte Volumen in Abhängigkeit des Druckes. p ist der Probendruck und p_0 ist der Sättigungsdruck. Beide Kurven besitzen bei kleinen Drücken einen steilen Anstieg, welcher bei höher werdenden Drücken in ein Sättigungsverhalten übergeht. Die Steigungen der Messkurven ergeben die spezifische Oberfläche. Der Unterschied zwischen den Kurven liegt deutlich in der Menge

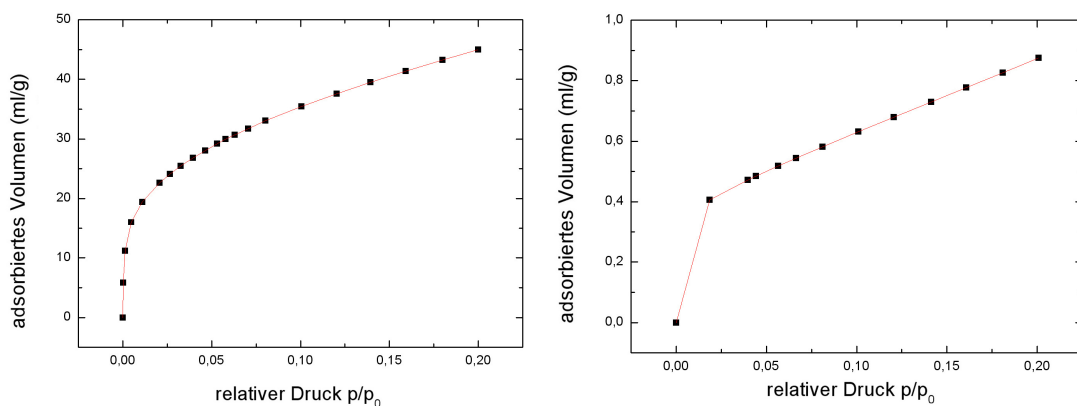


Abbildung 5.1: links: aufgenommene Isotherme der Probe 1. rechts: aufgenommene Isotherme der Probe 4

des absorbierten Volumens. Bei Probe 1 steigt der Wert des absorbierten Volumens auf fast 45 ml/g und bei Probe 4 liegt der maximale Wert bei $0,9\text{ ml/g}$. In Tabelle 5.1 sind die BET-Oberflächen aufgetragen. Überkritisch getrocknete LiTaO_3 -Proben besitzen eine deutlich größere spezifische Oberfläche als an Luft getrocknete Xerogele. Die Aerogel-Proben (Probe 1 und 2) besitzen ähnliche spezifische Oberflächen von ca. $160\text{ m}^2/\text{g}$, obwohl zwei unterschiedliche Alterungsmedien verwendet worden sind. Wird das LiTaO_3 -Xerogel (Probe 3) gesintert, dann schrumpft die Probe und Körner wachsen, so dass die Oberfläche reduziert wird. Daher besitzt Probe 3 eine größere spezifische Oberfläche als Probe 4.

5.1.2 Spezifische Oberfläche der LiNbO_3

Die spezifische Oberfläche des stöchiometrischen LiNbO_3 -Xerogels (LNO1, siehe Kapitel 3.2, Tabelle 3.4, Seite 57) wurde bestimmt. Die untersuchte Probe wurde unter Normaldruck und bei 50°C im Wärmeschrank getrocknet ohne vorher einem Alterungsmedium

ausgesetzt worden zu sein. Die spezifische Oberfläche beträgt $24.2 \text{ m}^2/\text{g}$. Wenn das Xerogel bei 700°C für 48 h gesintert wird, sinkt die spezifische Oberfläche auf $4.98 \text{ m}^2/\text{g}$. Im Vergleich zur LiTaO_3 -Probe ist die spezifische Oberfläche des LiNbO_3 -Xerogels größer.

5.1.3 Porengrößenverteilung von LiTaO_3

Die Porengrößenverteilung wurde mit Hilfe des BJH-Verfahrens ermittelt (siehe Kapitel 4.1.2) und ist auf dem Prinzip der Gas-Adsorptionstheorie gestützt. Auch die Porengrößenverteilungen wurden mit dem CoulterTM SA 3100TM Series Surface Area and Pore Size Analyzers Gerät aufgenommen. Das Gerät nimmt drei Messkurven von unterschiedlicher Auflösung auf. High bedeutet 65 Messpunkte, Med 45 und Low 25. Die Anzahl an Messpunkten muss aber nicht zwingend die Punkteanzahl in der Porengrößenverteilung sein. In Tabelle 5.2 sind die Porengrößenverteilungen für Probe 1 bis 4 aufgelistet. Probe 1 besitzt über einen weiten Bereich von unter 6 nm bis 80 nm eine gleichmä-

Porendurchmesser (nm)	Probe 1 Anteil (%)	Probe 2 Anteil (%)	Probe 3 Anteil (%)	Probe 4 Anteil (%)
Unter 6	17.34	10.2	28.54	4.69
6 - 8	10.39	5.16	12.11	2.59
8 - 10	10.72	4.58	8.50	2.74
10 - 12	12.79	4.78	6.98	3.12
12 - 16	18.64	7.51	7.20	3.12
16 - 20	17.54	8.81	5.75	3.19
20 - 80	12.42	56.88	22.58	31.85
Über 80	0.16	2.09	8.34	42.13

Tabelle 5.2: Adsorption BJH. Porendurchmesser-Verteilung für Probe 1-3

ge Porengrößen-Verteilung. In der aufgelisteten Staffelung sind prozentual die meisten Poren bei 12-16 nm. Dies entspricht einem relativen Porenvolumen von $0.015 \text{ ml}/(\text{g}\cdot\text{nm})$ (siehe Abbildung 5.2). Wie in Abbildung 5.2 zu erkennen ist, liegt der Hauptanteil der Porengrößen von 87 % bei 6-20 nm. Poren über 20 nm existieren nur zu 13 % und das Porenvolumen sinkt bei größer werdenden Poren (größer 20 nm) sehr stark ab. Abbildung 5.2 (rechts) ist ein vergrößerter Ausschnitt aus Abbildung 5.2 (links)). Da Probe 1 und 2 vergleichbar große spezifische Oberflächen besitzen würde man vermuten, dass die Porengrößenverteilungen sich ebenfalls ähneln. In Tabelle 5.2 ist jedoch deutlich zu erkennen, dass die Porenanteil der Probe 2 zwischen 20 und 80 nm zu 57 % dominiert. In Abbildung 5.3 ist das Porenvolumen gegen die Porengrößen aufgetragen und zu erkennen ist, dass die Fläche unterhalb der Messkurve einen großen Teil des Gesamtvo-

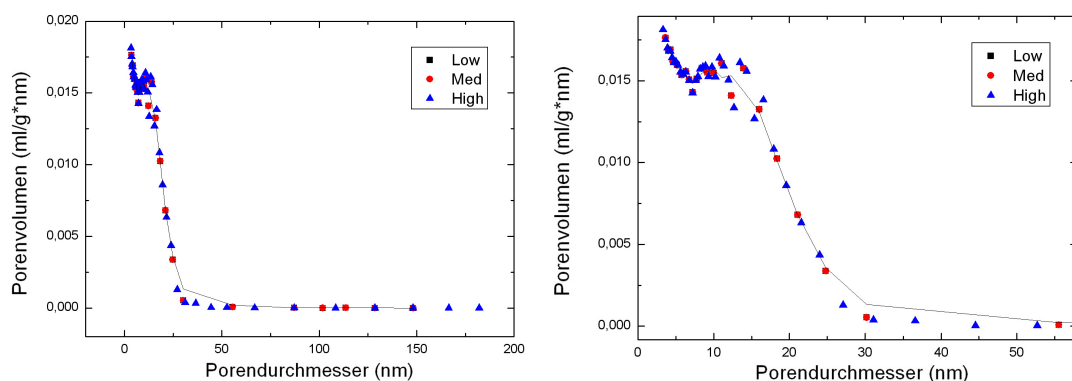


Abbildung 5.2: Porengrößenverteilung der Probe 1. links: gesamte Messkurve. rechts: Bildausschnitt der Messung

lumens einnimmt. Poren unterhalb einer Größe von 20 nm existieren zu 41 % und Poren oberhalb von 80 nm sind kaum vorhanden. Daraus kann gefolgert werden, dass trotz der gleichen spezifischen Oberflächen von Probe 1 und 2 das Alterungsmedium einen Einfluss auf die Struktur der Materialien haben könnte.

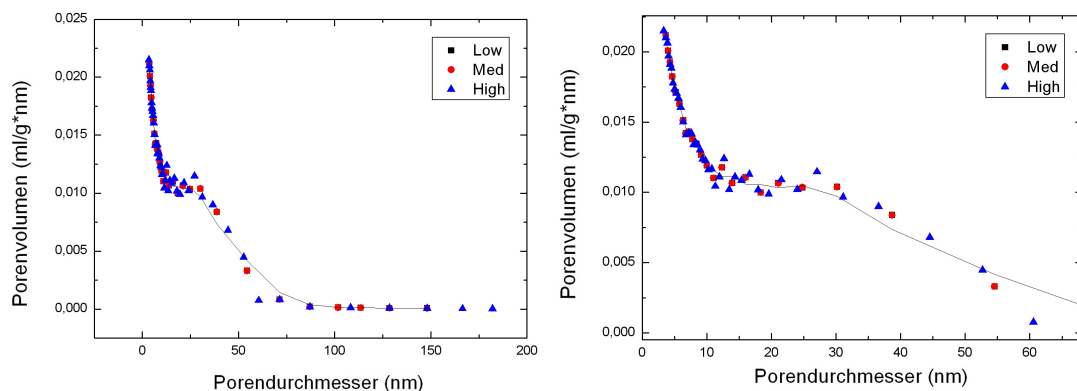


Abbildung 5.3: Porengrößenverteilung der Probe 2. links: gesamte Messkurve. rechts: Bildausschnitt der Messung

In Abbildung 5.4 (links) ist das Porenvolumen für Probe 3 gegen die Porengrößen aufgetragen. Deutlich sichtbar ist der starke Volumen-Abfall zwischen 15 und 30 nm. Ab Porengrößen von 20 nm hat das gesamte eingenommene Volumen 31 % und unterhalb von 10 nm 49 %. Die kleinen Porengrößen im Vergleich zur Probe 1 und 2 sind auf die Trocknungsmethoden zurückzuführen. Probe 3 wurde an Luft getrocknet und ist durch die starken Kapillarkräfte deutlich geschrumpft. Die gemessene BET-Oberfläche betrug $6 \text{ m}^2/\text{g}$. Nach dem Sintern (siehe Abbildung 5.4 (rechts)) sind nur 10 % der Poren kleiner

als 10 nm (vor dem Sintervorgang: 49 %). Kleine Poren verschwinden und große Poren bleiben erhalten. Das Gesamtvolumen von den Poren die größer sind als 80 nm liegt bei von 42 %. Die Poren schrumpfen während des Sintern, weil zwei oder mehr Körner

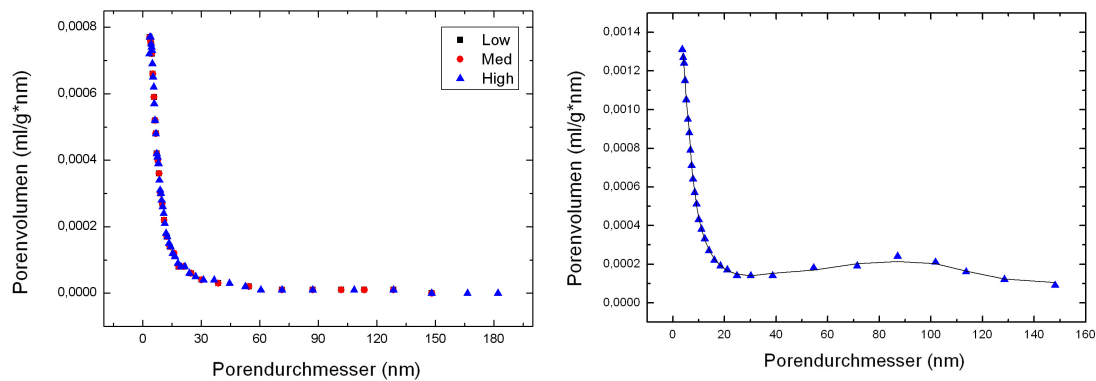


Abbildung 5.4: Porengrößenverteilung der Probe 3 (links) und 4 (rechts)

zu einem großen, verdichteten Korn zusammenwachsen. Die Schrumpfung macht sich bei kleinen Porengrößen (kleiner 10 nm) stärker bemerkbar als bei großen Poren (größer 80 nm).

5.1.4 Porengrößenverteilung von LiNbO_3

In Abbildung 5.5 ist die Porengrößenverteilung eines LiNbO_3 -Xerogels dargestellt. Der größte Porenanteil von 57 % liegt bei Poren kleiner 10 nm. Zwischen 10 und 20 nm ist der Anteil 22 % und zwischen 20 und 80 nm beträgt der Anteil 21 %.

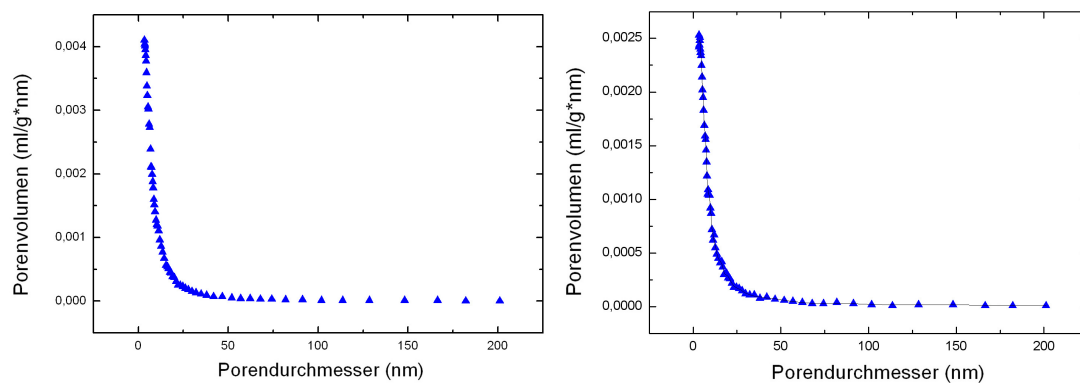


Abbildung 5.5: Porengrößenverteilung eines LiNbO_3 -Xerogels. links: nach der Trocknung und nicht gesintert. rechts: nach dem Sintern bei 700°C für 48 h

Betrachtet man die Porengrößenverteilung der Probe nach dem Sintern bei 700°C

für 48 h ist zu erkennen, dass der Anteil an kleinen Poren reduziert wird und die großen Poren, im Vergleich zur ungesinterten Probe, zunehmen (siehe Tabelle 5.3). Die LiTaO_3 und LiNbO_3 Proben, welche unter gleichen Bedingungen getrocknet und gesintert worden sind, besitzen ungefähr gleiche Porengrößenverteilung. Da die spezifischen Oberflächen nicht stark voneinander abweichen, war dies zu vermuten.

Porendurchmesser (nm)	Probe 1 Anteil (%)	Probe 2 Anteil
Unter 6	33.44	28.37
6 - 8	14.26	12.62
8 - 10	9.30	8.47
10 - 12	8.23	7.06
12 - 16	8.3	7.34
16 - 20	5.42	5.27
20 - 80	17.07	21.17
Über 80	3.97	9.69

Tabelle 5.3: Adsorption BJH. Porendurchmesser-Verteilung für Probe 1-2

5.2 Thermogravimetrische Analyse

Die Thermogravimetrische Analyse (TGA) erfasst die Gewichtsabnahme bei Erhöhung der Temperatur unter definierten atmosphärischen Bedingungen. Wenn die TGA-Kurve zeitlich abgeleitet wird, erhält man die sogenannte DTG-Kurve (Differential thermal gravimetry). Aus diesen Daten kann ermittelt werden, wieviel Prozent Massenverlust in einem Temperaturbereich vorliegt, indem in einem Bereich der DTG-Kurve über die Zeit integriert wird.

Für Sol-Gel hergestelltes LiTaO_3 existieren zur Zeit noch keine publizierten TGA-Messungen. Zu Lithiumniobat, synthetisiert aus der Sol-Gel-Methode, gibt es eine Reihe von veröffentlichten Daten [81]. In einer Arbeit von Rao [82] wurden dünne LiNbO_3 -Filme thermogravimetrisch analysiert. Die Filme wurden mit Hilfe der Sol-Gel-Synthese aus Lithium 2,4-Pentanedionate hergestellt. Chen [83] synthetisierte LiNbO_3 mit Hilfe von Lithiummethoxid und Niobiummethoxid. Er beobachtete drei Stufen des Gewichtsverlustes von 50°C - 100°C , 310°C - 327°C und 368°C - 416°C , welche als Verdampfung der restlichen Lösungen und Verbrennung der organischen Bestandteile, Kristallisation der Oxide und Verlust von Kohlenstoff und Wasser gedeutet worden sind. Der erste Ge-

wichtsverlust ist endotherm und die zwei letzten sind exotherm. Chen vermutete, dass die ersten zwei Massenverluste zwischen 305 °C und 385 °C durch die Kristallisation verursacht werden, weil bei 400 °C die Kristallite ausgebildet waren. Für KNbO_3 ist in der Literatur wenig zur thermogravimetrischen Analyse beschrieben und Pribosic [84] fasst die TG-Analyse nur kurz auf.

In diesem Kapitel werden TGA-Messungen für LiTaO_3 , LiNbO_3 und KNbO_3 Xerogele erläutert. Das verwendete Gerät war ein Netzsch TG209 F1 Iris [65].

5.2.1 Thermogravimetrische Analyse von LiTaO_3

Die thermogravimetrischen Analysen wurden an ungesinterten Sol-Gel hergestellten Xerogelen (LTO1, siehe Kapitel 3.1.2, Tabelle 3.3, Seite 56) durchgeführt. Der Temperaturbereich wurde von 25 °C bis 1000 °C eingestellt. In Abbildung 5.6 (links) ist die TGA- und DTG-Kurve eines LiTaO_3 -Xerogels dargestellt, das sich zuvor im Wärmeschrank bei 50 °C für eine Woche befand. Die Aufheizrate während der TGA-Messung

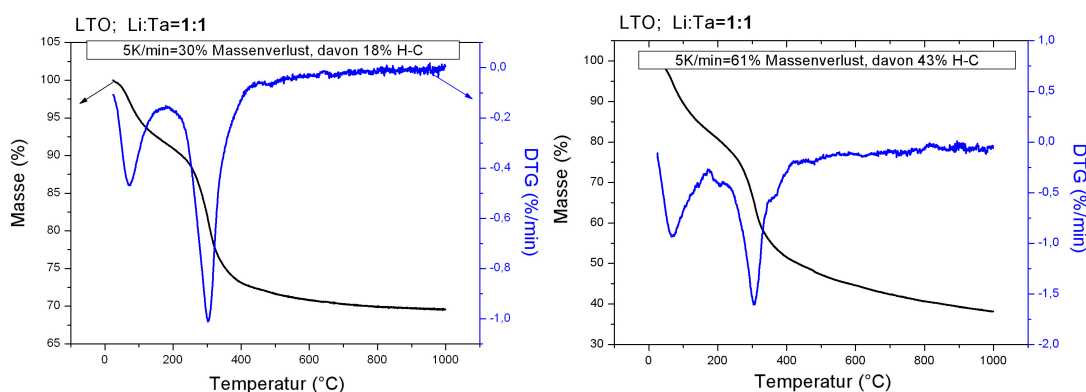


Abbildung 5.6: TGA- und DTG-Messung eines LiTaO_3 -Xerogels. links: Probe befand sich vor der Messung im Wärmeschrank bei 50 °C. rechts: Probe wurde eine Woche vor der Messung unter Normalbedingungen (Raumtemperatur) gelagert.

betrug 5 K/min. Im Bereich von 28-175 °C zeigt die Probe einen Massenverlust von 12% und von 175 bis 420 °C einen Massenverlust von 18 %. Eine massenspektroskopische Analyse, die von der Firma Netzsch durchgeführt wurde, konnte den ersten Peak als Wasserverdampfung identifizieren. Der zweite Peak der DTG-Kurve besteht aus organischen und Kohlenstoff-Verbindungen. Zuerst verdampfen die Kohlenstoffoxidverbindungen CO , CO_2 und das restliche Wasser. Danach verbrennen die organischen Reste CH_3 , CH_3CO (Essigsäure). Mit Hilfe der Massenspektrometer-Analyse kann ausgeschlossen werden, dass weitere Verbindungen, wie Lithium oder Tantal, bei Temperaturen bis 1000 °C verbrennen oder verdampfen. In Abbildung 5.6 (rechts) wurde eine LiTaO_3 -Probe untersucht, das sich vor der Messung für eine Woche nicht im Trockenschrank

befand, sondern bei Normalbedingungen gelagert worden ist. Deutlich zu sehen ist der wesentlich höhere Massenverlust von insgesamt 61 %. Von dem gesamten Massenverlust sind 43 % Kohlenstoffverbindungen und organische Ketten und 18 % sind Wasser. Im Vergleich zur im Trockenschrank gelagerten Probe sind 6 % mehr Wasser vorhanden. Daraus kann geschlossen werden, dass die ungesinterten LiTaO_3 -Xerogele hydrophil sein könnten. Eine nachträgliche Wärmebehandlung im Trockenschrank versetzt die Proben wieder in ihren Ursprungszustand.

Stöchiometrie

Eine nicht stöchiometrische LiTaO_3 -Probe (LTO2, siehe Kapitel 3.1.2, Tabelle 3.3, Seite 56) wurde thermogravimetrisch untersucht. Die Probe besitzt ein molares Verhältnis zwischen Lithiumethoxid und Tantalethoxid von 1 zu 1.5. Das bedeutet, dass das Xerogel einen deutlichen Tantal-Überschuss besitzt. Die Probe wurde einer Aufheizrate von 5 K/min ausgesetzt. In Abbildung 5.7 ist die TGA- und DTG-Kurve dargestellt. Zwischen 28 und 420 °C beträgt der Massenverlust 31 %. Zwischen 540 und 606 °C ist ein zusätzlicher Peak von 1 % Massenverlust zu erkennen. Da in der Probe ein deutlicher Tantal-Überschuss vorliegt, könnte es sein, dass Tantalverbindungen aufbrechen.

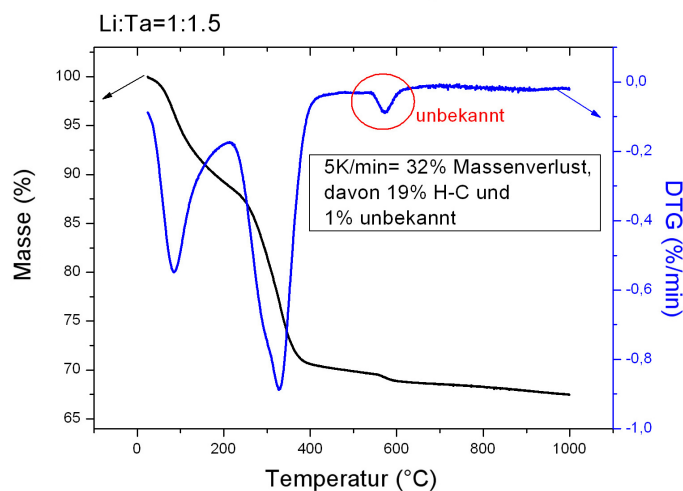


Abbildung 5.7: TGA- und DTG-Messkurven eines nicht stöchiometrischen LiTaO_3 -Xerogels

5.2.2 Thermogravimetrische Analyse von LiNbO_3 - und KNbO_3

Stöchiometrische LiNbO_3 (LNO1) und KNbO_3 Xerogele (KNO1) (siehe Kapitel 3.2, Tabelle, 3.7, Seite 58) wurden auch thermogravimetrisch analysiert mit einer Aufheiz-

rate von 5 K/min. In Abbildung 5.8 (links) ist die TGA- und DTG-Kurve für LiNbO_3 aufgetragen. Der gesamte Massenverlust beträgt 43 %. Davon sind 27 % Kohlenstoff und organische Ketten im Bereich von 193 °C-415 °C. Der hohe Massenverlust kann dadurch verursacht sein, dass die Probe vor der Messung noch nicht vollständig getrocknet worden war. In Abbildung 5.8 (rechts) ist die thermogravimetrische Messung (TGA) und deren Ableitung (DTG) für ein stöchiometrisches KNbO_3 Xerogel aufgetragen. Während der Messung zwischen 25 °C-1000 °C hat die Probe einen Massenverlust von 38 %. 18 % liegen zwischen 174 °C und 370 °C und zwei Prozent zwischen 410 °C und 480 °C. Der erste negative Peak ist durch Verdampfung des Wassers zu erklären. Der zweite Peak ist die Verbrennung von Kohlenstoffverbindungen und organischen Ketten. Der dritte Peak könnten weitere organische Ketten sein, welche unter den hohen Temperaturen verbrennen. Da aber hier keine massenspektroskopischen Messungen vorliegen, kann nicht mit Sicherheit bestätigt werden, dass es sich um organische Reste handelt und um welche.

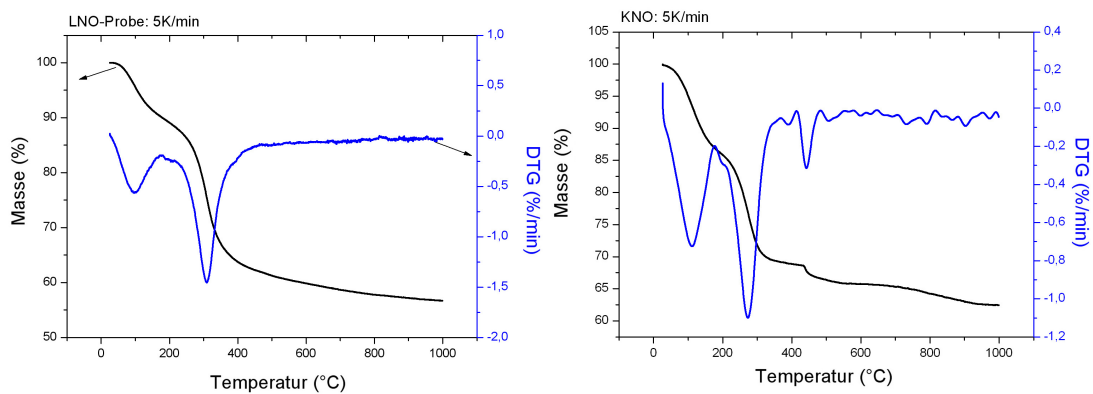


Abbildung 5.8: links: TGA- und DTG- Messkurven eines stöchiometrischen LiNbO_3 Xerogels. rechts: TGA- und DTG- Messkurven eines stöchiometrischen KNbO_3 Xerogels

5.3 Korngrößen (Rasterelektronenmikroskop, REM)

Wenn Pulver oder poröse Materialien hohen Temperaturen ausgesetzt werden, ohne den Schmelzpunkt des Materials zu erreichen, werden die Oberflächen minimiert (Schrumpfung des Materials). Während des Sinterns kann nicht nur eine Schrumpfung auftreten, sondern Körner im Feststoff können kristallisieren und wachsen. In einer Arbeit von Satapathy [85] wurden dünne LiTaO_3 -Filme aus der Sol-Gel-Synthese hergestellt und anschließend systematisch gesintert. Als Ausgangsstoffe wurden Tantaläthoxid und Lithiummethoxid verwendet. Temperaturen von 650 °C und 1000 °C wurden eingestellt. Die Haltezeiten betrugen 10 min bzw. 3 h für 1000 °C. Die so erhaltenen Korngrößen stiegen von 50 nm auf 200 nm. Das Sintern fand unter Sauerstoff-Atmosphäre statt. In

einer Arbeit von Kao [86] wurden dünne LiTaO_3 -Filme mit Lithium 2.4-pentandionat und 1.3-propandiol hergestellt. Die Proben wurden nach raschem Aufheizen von 600-3000 °C/min bei Temperaturen von 500-800 °C untersucht. Die ermittelten Korngrößen lagen im Bereich von 0.25 μm . Das Sintern fand unter Sauerstoff-Atmosphäre statt.

In dieser Arbeit wurden Lithiumtantalat-Xerogele (LTO1, siehe Kapitel 3.1.2, Tabelle 3.3, Seite 56) in den Muffelöfen LM 312.27 mit Regler G800P und Linn High Therm VMK mit Regler Eurotherm 847 unter Normaldruck und Normalatmosphäre aufgeheizt. Die Aufheizrate betrug 0.25 K/min, 5 K/min und 15 K/min. LiTaO_3 -Xerogele (Monolithen) wurden bei Temperaturen von 700 °C-1150 °C mit verschiedenen Haltezeiten von 2-192 h gesintert. Um die Korngrößen zu bestimmen, wurden an mehreren Stellen auf der Probe Rasterelektronenmikroskop-Bilder erstellt. Die Korngrößen konnten aus den REM-Aufnahmen mit der Software analysIS [87] ausgewertet werden. Da bei den gesinterten Proben Körner oft über einen Sinterhals untereinander verbunden sind (siehe Kapitel 2.1.6) wurden zur Bestimmung der Korngrößen an mutmaßlichen Zentren des Halses die Körner bildanalytisch manuell getrennt. Zur Korngrößenbestimmung wurde um die einzelnen Körner ein minimal einhüllender Kreis bestimmt, dessen Durchmesser mit den Korndurchmesser identifiziert wurde.

5.3.1 Abhängigkeiten der Sinterdauer

In diesem Kapitel werden stöchiometrische LiTaO_3 -Proben (LTO1, siehe Kapitel 3.1.2, Tabelle 3.3, Seite 56), die bei einer festen Temperatur von 1100 °C und Haltezeiten von 2-192 h gesintert worden sind, untersucht (siehe Abbildung 5.9). Die Aufheizrate

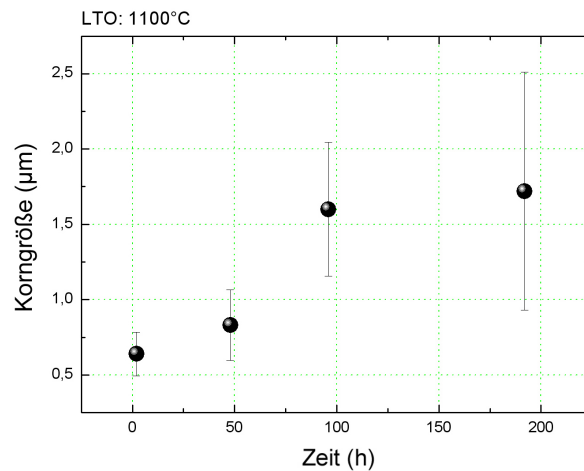


Abbildung 5.9: Kornwachstum in Abhängigkeit der Sinterdauer bei einer konstanten Temperatur von 1100 °C

betrug 5 K/min. In Abbildung 5.9 ist dargestellt, dass die Korngröße mit zunehmender

Sinterdauer steigt. Bei einer Erhöhung der Sinterzeit von 2 h auf 92 h wachsen die Körner von 250 nm auf 1,6 μm . Von 96 h auf 192 h verändert sich die mittlere Korngröße wenig.

LiTaO₃: 1100 °C und 2 h

In Abbildung 5.10 ist eine Rasterelektronenmikroskop-Aufnahme des 2 Stunden gesinterten LiTaO₃ Xerogels zu erkennen. Die Körner haben alle annähernd eine Kugelform mit einem mittleren Korndurchmesser von 600 nm. Außerdem besitzt die Probe sichtbar poröse Stellen, die kleiner als 100 nm sind. In Abbildung 5.11 (a) ist die Korngrößenverteilung aufgetragen. Angefittet wurde eine Gauß-Funktion. Die Werte der Gauß-Verteilung sind im Insert detailliert aufgelistet.

LiTaO₃: 1100 °C und 48 h

Die LiTaO₃-Probe, die bei 1100 °C für 48 h gesintert worden ist, ist in Abbildung 5.10 zu sehen. Im Vergleich zur 2 h gesinterten Probe, besitzt dieses Xerogel Körner, die polyedrisch sind. An einigen Stellen ist die weit fortgeschrittene Halsbildung zwischen zwei Körnern zu erkennen (siehe Kapitel 2.1.6), die mitverantwortlich für die inhomogene Struktur ist. Außerdem ist weiterhin eine starke Porosität sichtbar. In Abbildung 5.11 (b) ist die Korngrößenverteilung aufgetragen. Die spezifizierten Daten der gefitteten Gauß-Funktion stehen im Insert. Die 48 h gesinterte Probe besitzt ein Korngrößenmaximum bei 830 nm mit einer Abweichung von ± 465 nm.

LiTaO₃: 1100 °C und 96 h

Das 96 h gesinterte LiTaO₃-Xerogel ist in Abbildung 5.10 abgebildet. Diese Probe besitzt ein Korngrößen-Maximum bei 1,6 $\mu\text{m} \pm 0,9 \mu\text{m}$ (siehe Abbildung 5.11 (c)). Deutlich ist die Inhomogenität der Korngrößen und die sehr geringe Porosität im Vergleich zu den Proben, die 2 h und 48 h gesintert worden sind, zu erkennen.

LiTaO₃: 1100 °C und 192 h

In Abbildung 5.10 ist ein LiTaO₃-Xerogel vergrößert dargestellt, nachdem es 196 h bei 1100 °C gesintert worden ist. Das gesinterte Xerogel besitzt inhomogene Korngrößen im Bereich zwischen 0,5 und 2,75 μm mit einem Maximum bei 1,7 μm (siehe Abbildung 5.11 (d)). Die sehr lange Sinterzeit hat verursacht, dass die Körner stark gewachsen sind. Trotz der langen Sinterzeit wurde die Korngrößenverteilung nicht homogener. Wie in der REM-Aufnahme zu sehen ist, existiert auch keine Porosität mehr. Das Xerogel ist während des Sinterns geschrumpft und die Körner sind gewachsen.

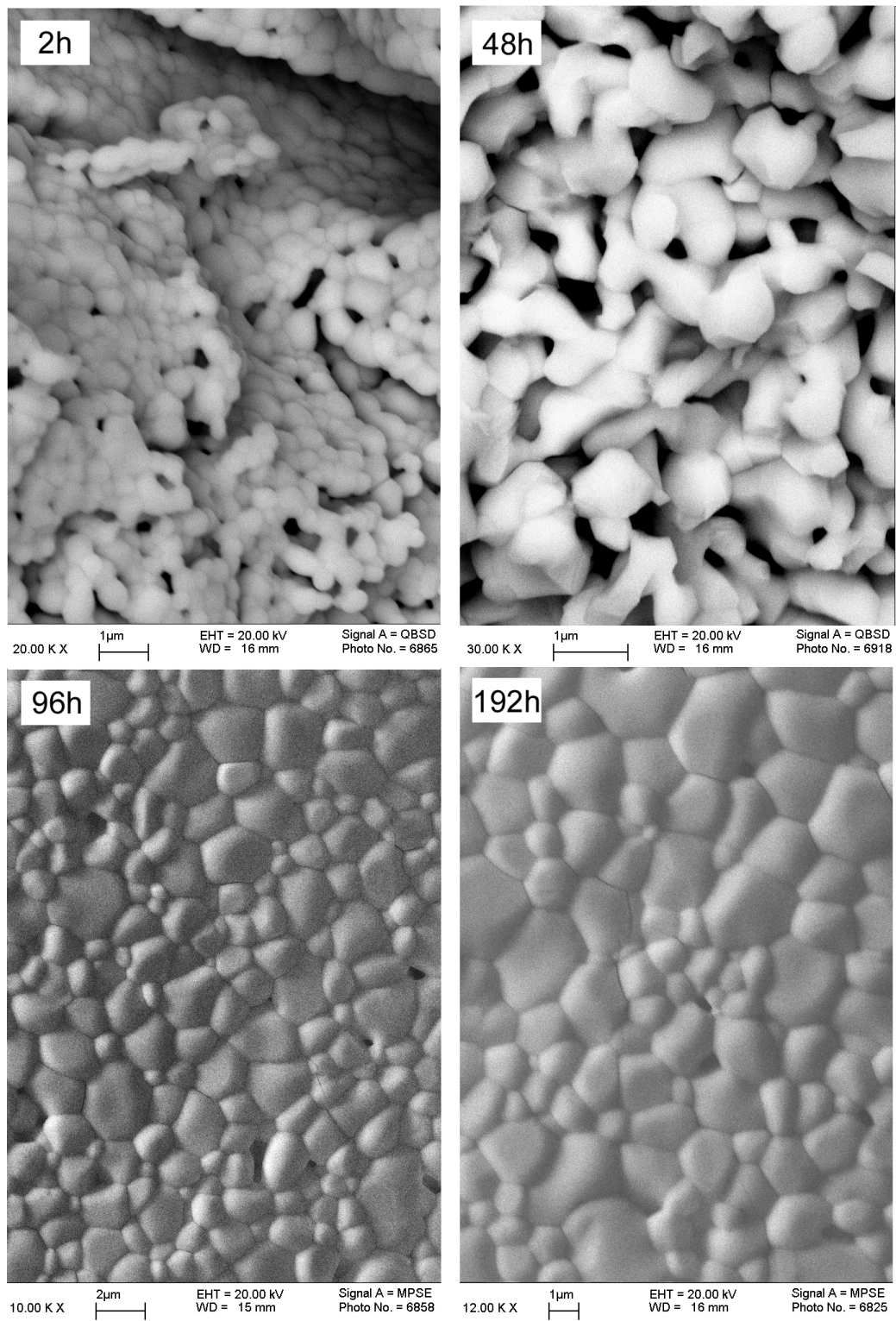


Abbildung 5.10: Rasterelektronenmikroskop-Aufnahmen von LiTaO_3 -Xerogelen gesintert bei 1100°C für 2h, 48h, 96h und 192h

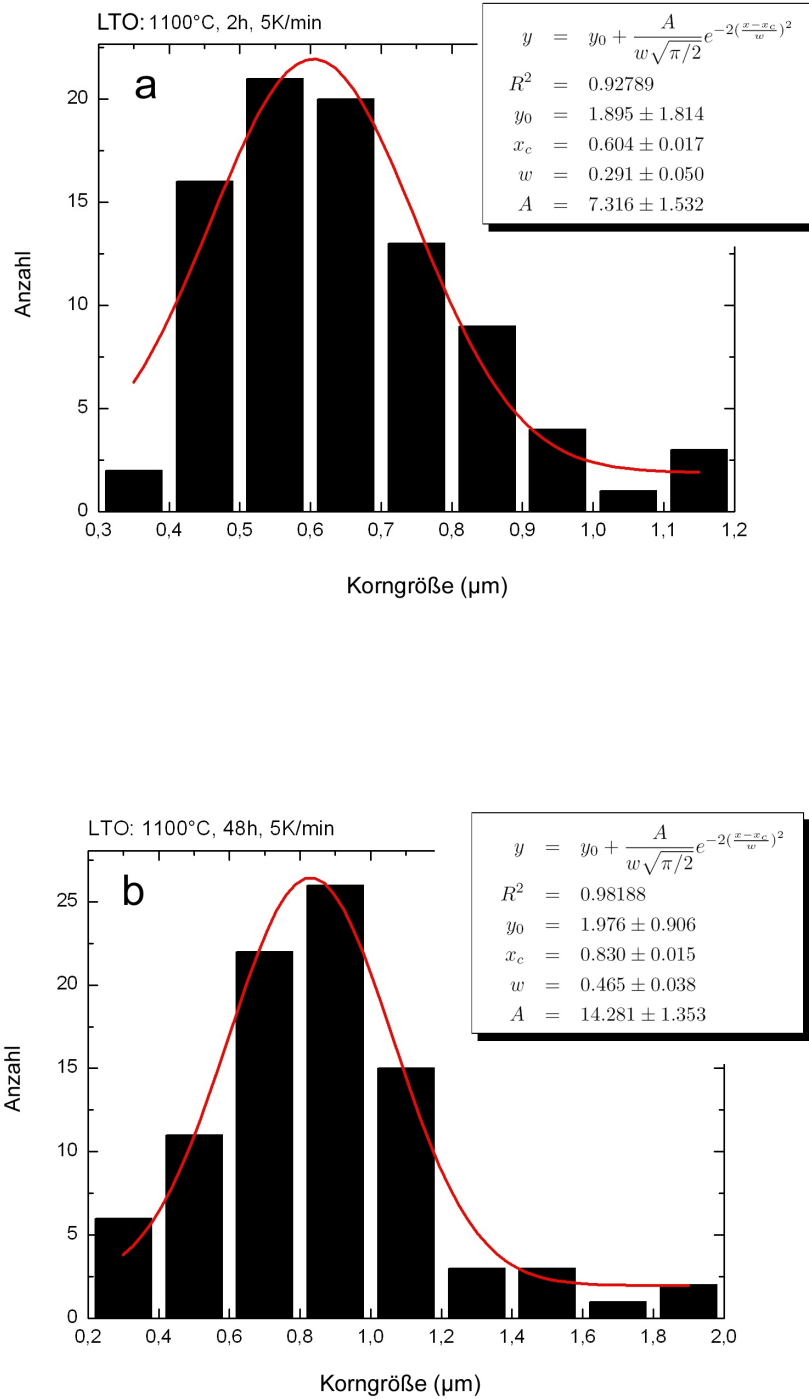


Abbildung 5.11: Korngrößenverteilungen der 2h (a) und 48h (b) gesinterten Xerogele. Im Insert sind die Daten der angefitzten Gauß-Verteilung angeben

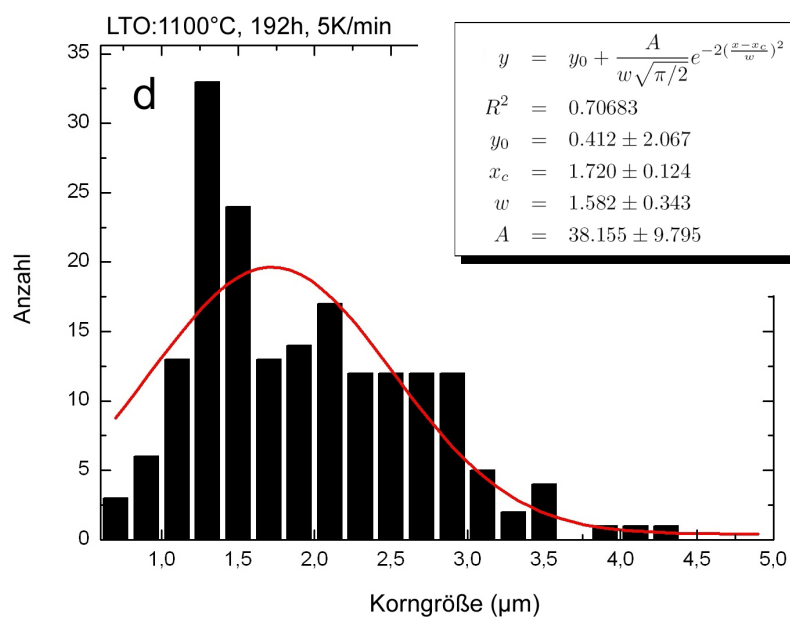
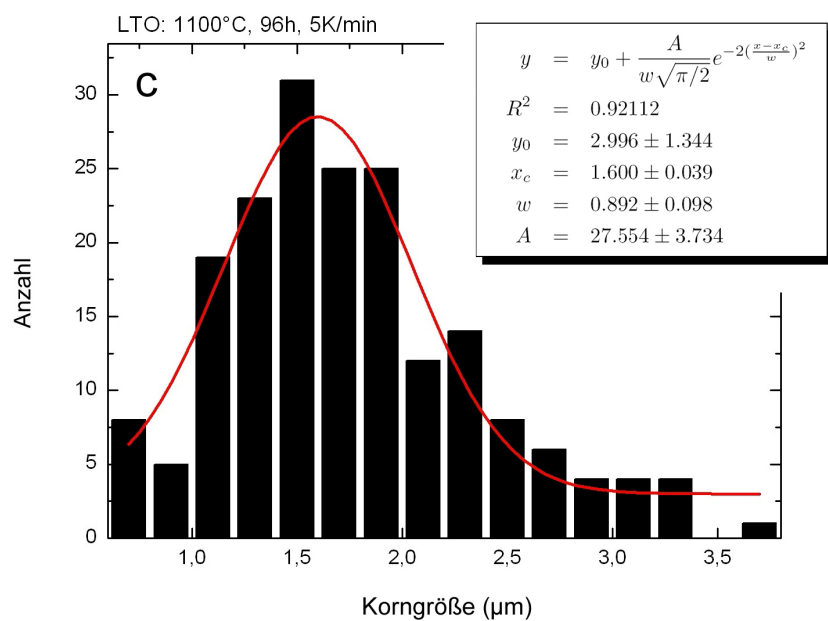


Abbildung 5.12: Korngrößenverteilungen der 96 h (c) und 192 h (d) gesinterten Xeroge. Im Insert sind die Daten der angefitzten Gauß-Verteilung angegeben

5.3.2 Temperaturabhängigkeit

In Abbildung 5.13 sind die Korngrößen eines stöchiometrischen LiTaO_3 -Xerogels (LTO1, siehe Kapitel 3.1.2, Tabelle 3.3, Seite 56) in Abhängigkeit der Sintertemperatur bei konstanter Haltezeit von 48 h aufgetragen. Bei 700 °C betrug die Aufheizrate 0.25 K/min und bei allen anderen Proben 5 K/min. Zu erkennen ist ein Anstieg der Korngröße mit der Temperatur. Es ist eine starke Streuung der Korngröße bei hohen Temperaturen zu erkennen. Wären die Proben länger der hohen Temperatur ausgesetzt gewesen, könnte man eine Probe mit größeren und eventuell gleichmäßig großen Körnern erhalten. Das heißt, bei genügend hohen Temperaturen kann eine weitere Absenkung der freien Energie nur noch über eine Verkleinerung der Korngrenzflächen erreicht werden. Dies geschieht durch Wachstum der größten und am günstigsten orientierten Kristallite (auf Kosten kleinerer Körner).

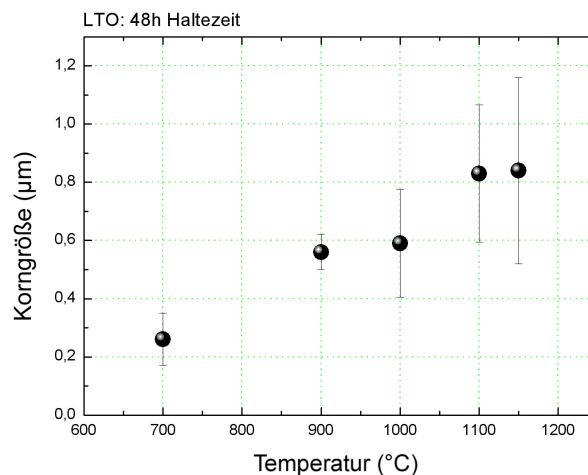


Abbildung 5.13: Kornwachstum in Abhängigkeit der Sintertemperatur bei einer konstanter Haltezeit von 48 h

LiTaO_3 : 700 °C und 48 h

In Abbildung 5.14 (a) ist eine Rasterelektronenmikroskop-Aufnahme eines LiTaO_3 -Xerogels zu sehen, das bei 700 °C für 48 h gesintert worden ist. Die Körner besitzen eine Stäbchen-Form. Diese Stäbchen können aus zwei benachbarten Körnern entstanden sein und besitzen nach dem Sintern einen sehr großen Halsradius. Wird zur Korngrößenbestimmung dies in Betracht gezogen, dass ein Stäbchen aus zwei Körnern besteht, dann besitzt das gesinterte Xerogel Korngrößen zwischen 150 nm und 350 nm mit einem Maximum bei 250 nm (siehe Abbildung 5.15 (a) Gauß-Verteilung).

LiTaO₃: 900 °C und 48 h

Das bei 900 °C für 48 h gesinterte Xerogel hat im Vergleich zu den stäbchenförmigen Körnern in Abbildung 5.14 (a) mehr polyedrische Körner (siehe Abbildung 5.14 (b)). Das Kornmaximum liegt bei 560 nm und die Gauß-Verteilung 5.15 (b) ist im Vergleich zur Abbildung 5.15 (a) sehr scharf. Das heißt, dass die Korngrößen homogener sind, als die bei 700 °C gesinterten Proben.

LiTaO₃: 1000 °C und 48 h

Bei einer Temperaturerhöhung von 900 °C auf 1000 °C wachsen die Körner kaum noch. Gleichzeitig ist die Korngrößenverteilung wesentlich breiter. Die Verbreiterung kommt durch das Wachstum kleiner Körner zustande. Zusätzlich kommt der Anisotropieunterschied zwischen benachbarten Körnern zum tragen. Verschiedene kristallographische Orientierungen der Oberflächen bewirken wegen der geringen treibenden Kraft ein langsames Wachstum. Das heißt, dass die Orientierungsdifferenz zwischen den Sinterkörnern für die Wachstumsgeschwindigkeit verantwortlich sein kann. Deshalb wachsen die Körner bei der Temperaturerhöhung von 900 °C auf 1000 °C kaum noch. In Abbildung 5.14 (c1, c2) sind zwei Rasterlektronenmikroskop-Aufnahmen der bei 1000 °C gesinterten Probe dargestellt. An einer Stelle der Probe wurden verschiedene Vergrößerungen gewählt. Im Bild (c1) ist zunächst eine sehr homogene Kornverteilung zu erkennen. Bei zunehmender Vergrößerung sind die verschiedenen Korngrößen zu erkennen, wo vereinzelt neben den polyedrischen Körnern auch Stäbchenformen vorkommen. Die Stäbchen könnten aus zwei benachbarten Körnern entstanden sein.

LiTaO₃: 1100 °C, 1150 °C und 48 h

Ein Kornwachstumsschub tritt von 1000 °C nach 1100 °C (von 590 nm nach 830 nm) auf. In Abbildung 5.16 (d) ist die Korngrößenverteilung dargestellt. Betrachtet man die Rasterelektronenmikroskop-Aufnahmen sieht man, dass die Probe polyedrische Körner besitzt. Erhöht man die Temperatur um weitere 50 °C, dann verschiebt sich das Korngrößenmaximum nur um 10 nm (siehe Abbildung 5.15 (e)). Jedoch ist durch die Temperaturerhöhung ein hoher Anteil an großen Körnern bei 1150 °C vorhanden (siehe Abbildung 5.15 (e)).

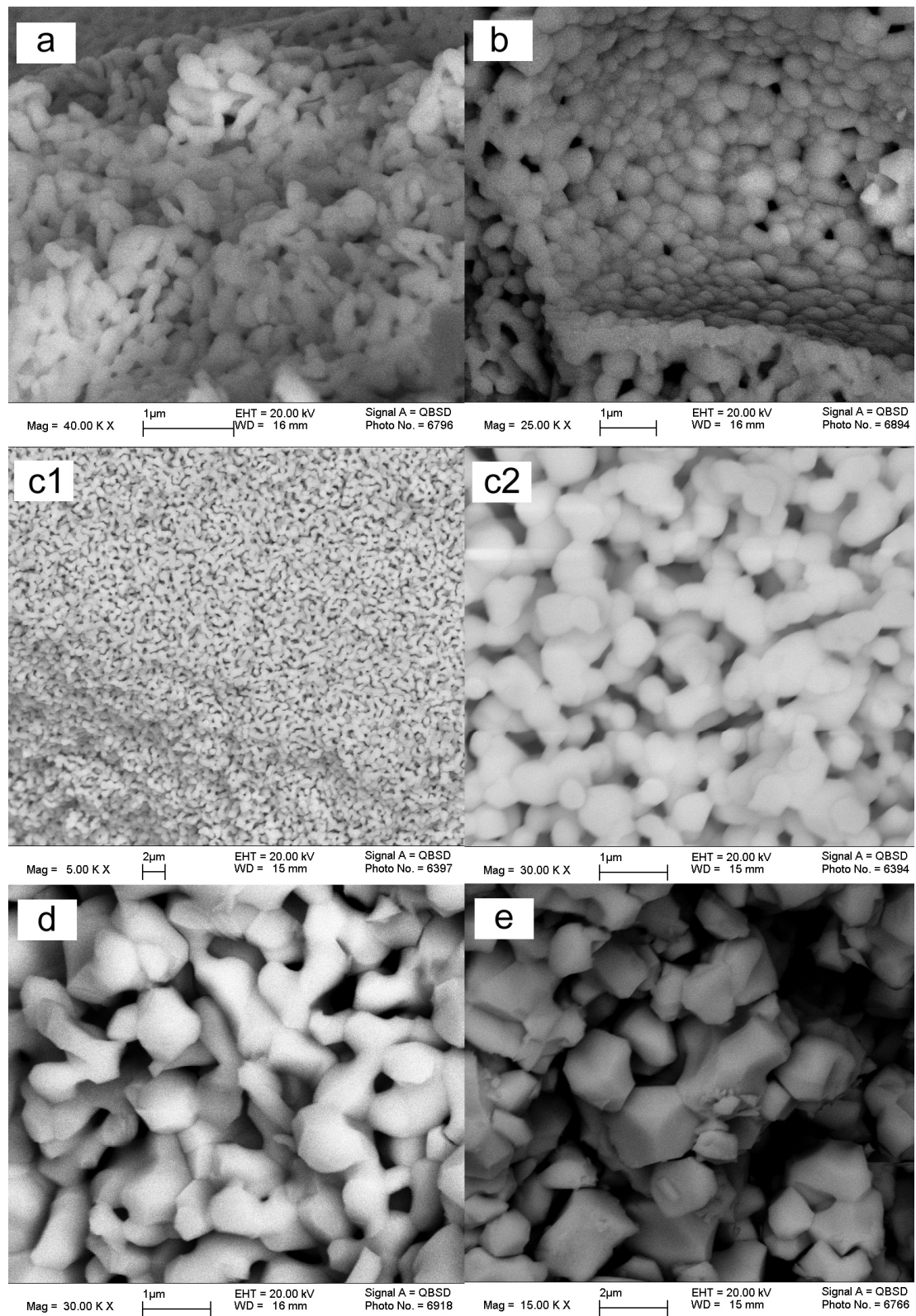


Abbildung 5.14: Rasterelektronenmikroskop-Aufnahme von LiTaO_3 -Xerogelen gesintert bei 700° (a), 900° (b), 1000° (c1,c2), 1100° (d) und 1150° (e) für 48 h

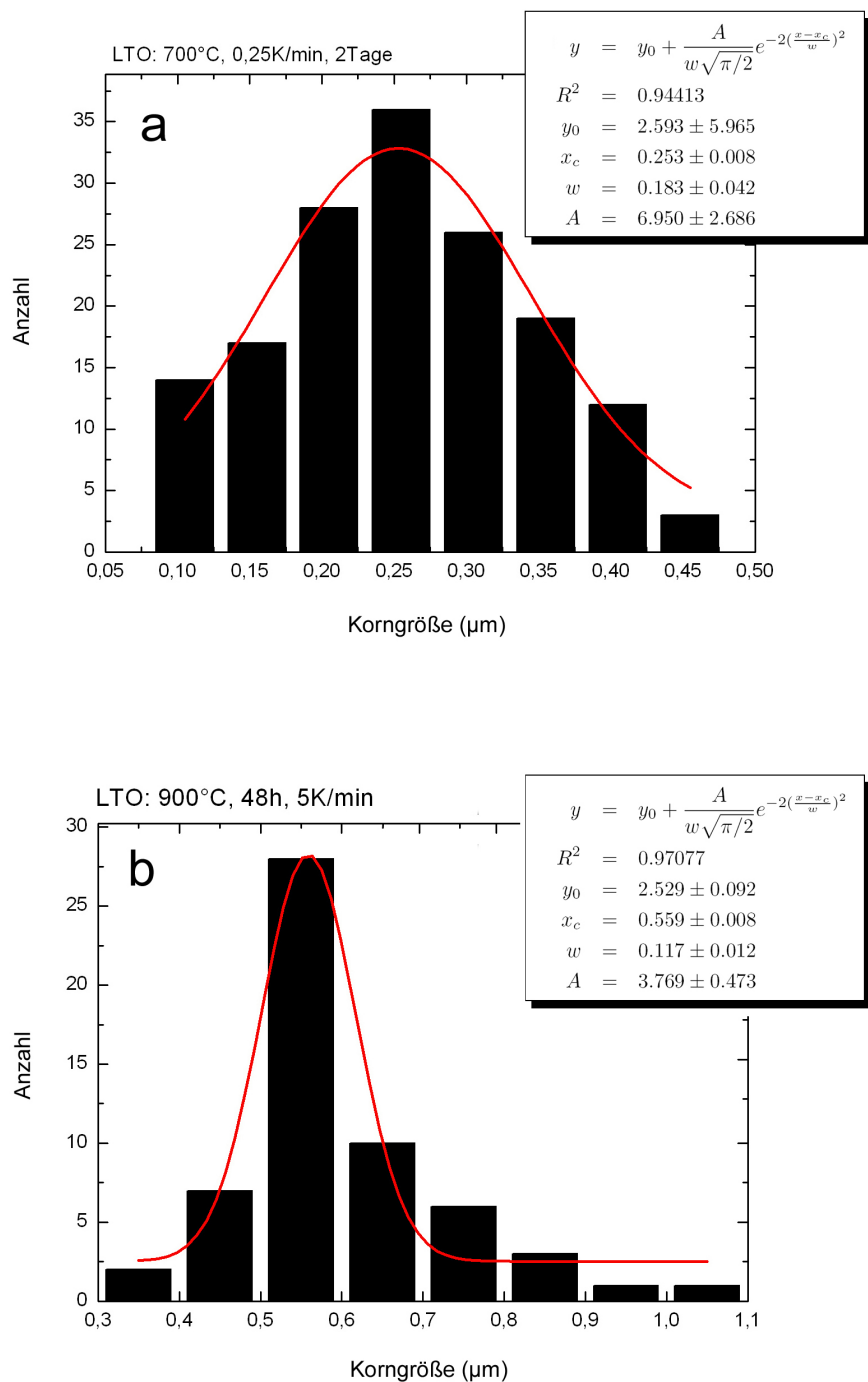


Abbildung 5.15: Korngrößenverteilungen der bei 700° (a) und 900° (b) gesinterten Xerogele. Im Insert sind die Daten der angefitzten Gauß-Verteilung angeben

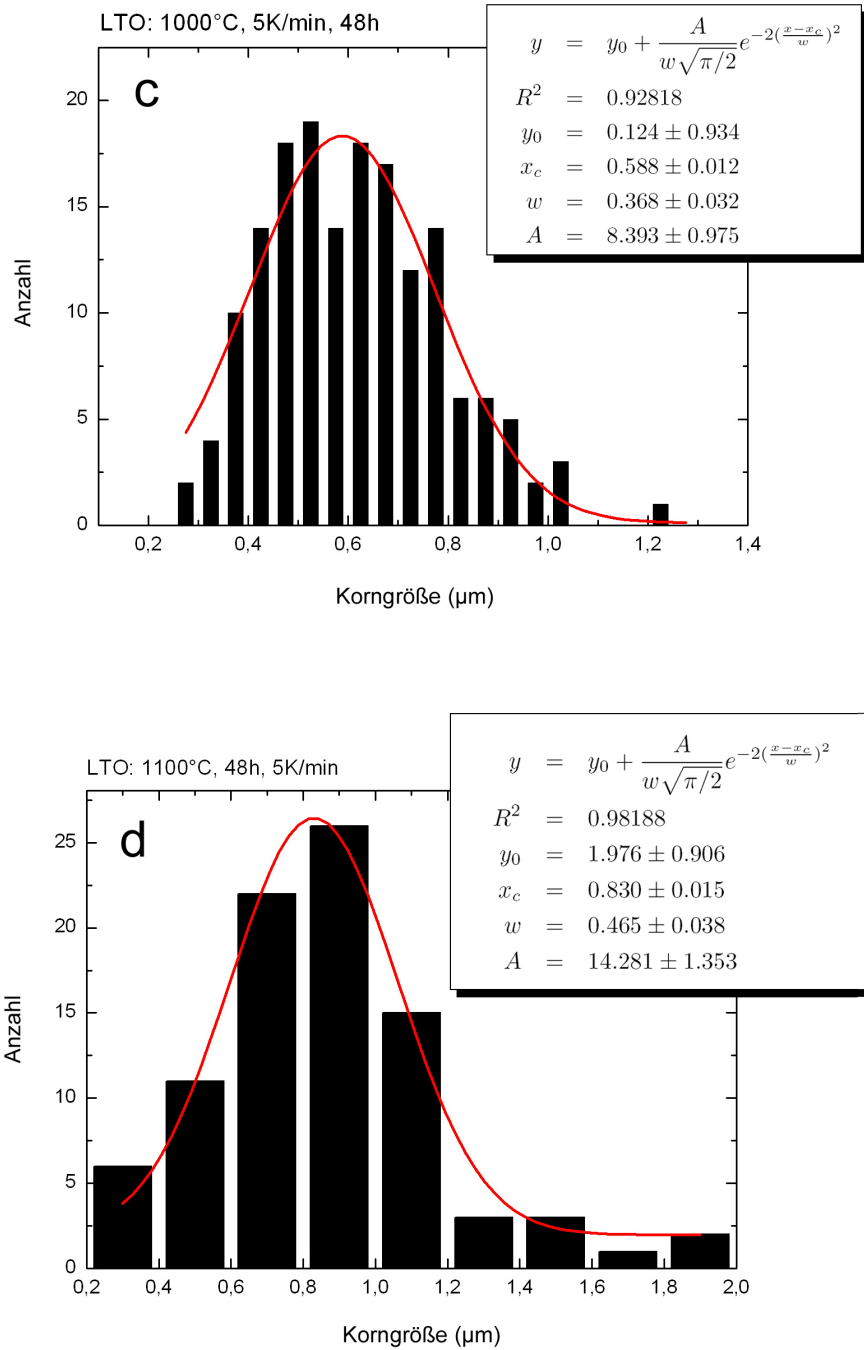


Abbildung 5.16: Korngrößenverteilungen der bei 1000° (c) und 1100° (d) gesinterten Xeroge. Im Insert sind die Daten der angefitzten Gauß-Verteilung angeben

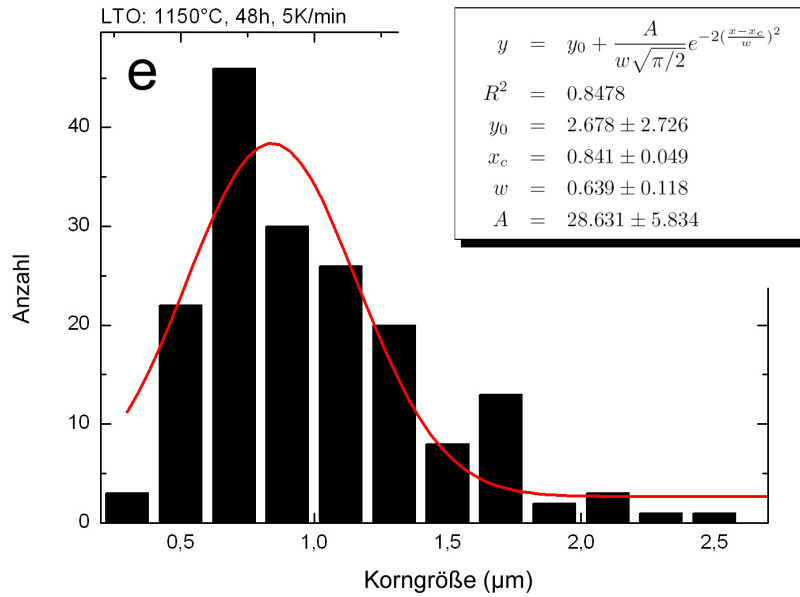


Abbildung 5.17: Korngrößenverteilung des gesinterten Xerogels bei 1150° (e). Im Insert sind die Daten der angefitzten Gauß-Verteilung angeben

Korngrößen LiNbO₃ (REM)

Das Wachstum der Korngrößen eines Sol-Gel hergestellten dünnen LiNbO₃-Films auf einem SiO₂/Si Substrat wurde bei 400 °C, 500 °C, 600 °C und 700 °C von Cheng [88] untersucht. Die Gel-Lösung wurde aus einer Lithiummethoxid- und Niobiummethoxid-Mixtur synthetisiert. Cheng beobachtete, dass der Film ab 500 °C in der ferroelektrischen Phase zu kristallisieren beginnt und die Korngrößen zwischen 39 nm und 86 nm liegen.

In dieser Arbeit wurden für gesinterte LiNbO₃-Xeroge (LNO1, siehe Kapitel 3.2, Tabelle 3.4, Seite 57, Monolithe) Rasterelektronenmikroskop-Aufnahmen erstellt. Die Korngrößen sind in Abhängigkeit der Sintertemperatur und Sinterzeit bestimmt worden.

LiNbO₃: 700 °C und 48 h

In Abbildung 5.18 (a) ist ein REM-Bild einer bei 700 °C für 48 h gesinterten LiNbO₃-Probe dargestellt. Man sieht Körner mit einem Korngrößenmaximum bei 250 nm. Das Bild zeigt eine starke Vernetzung der Körner auf Grund des Sinterprozesses. In Abbildung 5.19 (a) ist die Korngrößenverteilung dargestellt. Es sind mehr kleine Körner (kleiner 250 nm), als große Körner (größer 250 nm) vorhanden. Das LiTaO₃-Xerogel (siehe Abbildung 5.14 (a)), das unter gleichen Bedingungen gesintert worden ist, besitzt

die gleiche mittlere Korngröße von 250 nm.

LiNbO₃: 900 °C und 48 h

Wird das LiNbO₃-Xerogel für 48 h auf 900 °C gehalten, steigt die Korngröße auf einen Wert von 1,8 µm an (siehe Abbildung 5.18 (b)). Aus der Korngrößenverteilung ist ersichtlich, dass die Anzahl an Körnern größer als 1,8 µm höher ist, als die Menge an Körnern die kleiner sind (siehe Abbildung 5.19 (b)). Im Vergleich zur gleich lang gesinterten LiTaO₃-Probe (Abbildung 5.14 (b)) sind die Körner doppelt so groß. Das bedeutet, dass die LiNbO₃ Körner viel schneller wachsen als die LiTaO₃-Körner.

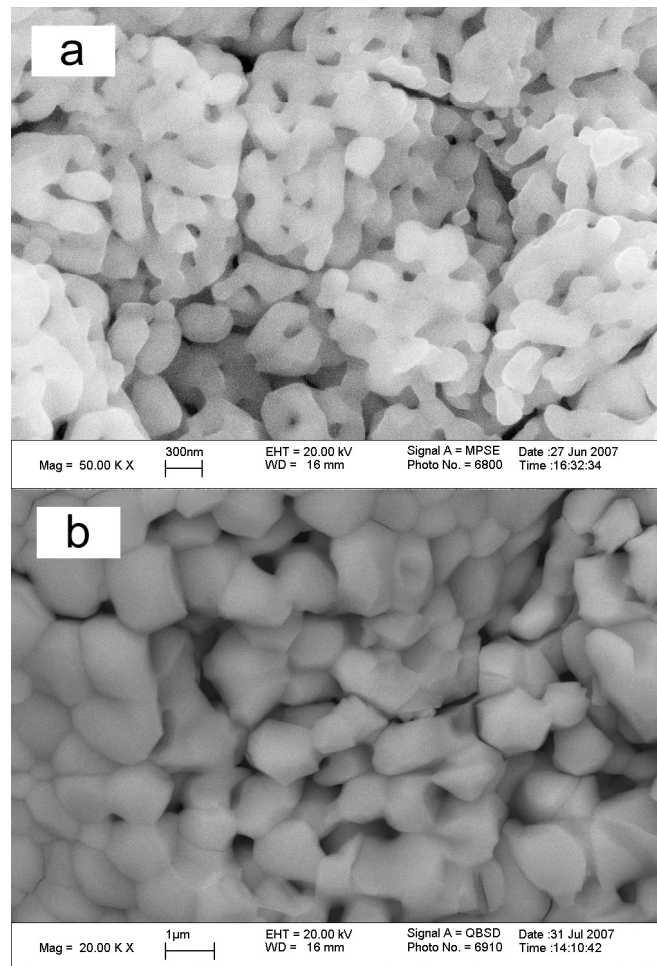


Abbildung 5.18: Rasterelektronenmikroskop-Aufnahme von gesinterten LiNbO₃-Xerogelen bei 700 °C (a) und 900 °C (b) für 48 h

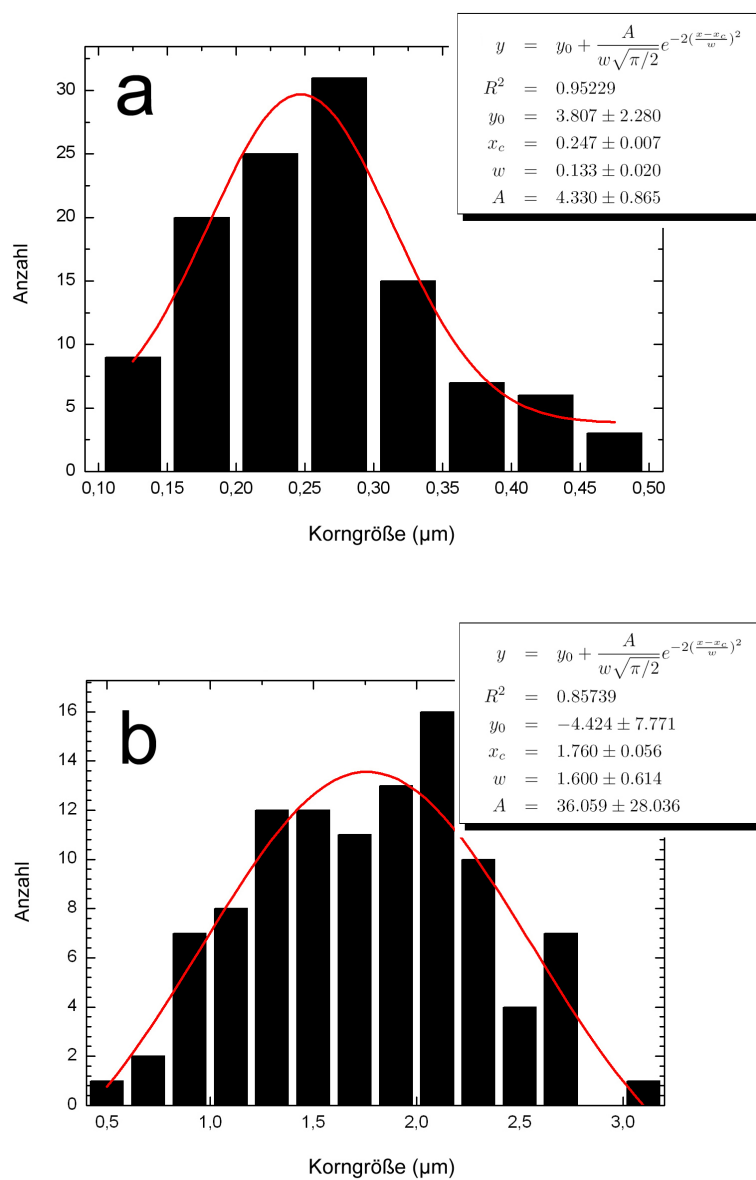


Abbildung 5.19: Korngrößenverteilung der gesinterten Xerogele bei 700°C (a) und 900°C (b) für 48 h. Im Insert sind die Daten der angefitzten Gauß-Verteilungen angegeben

LiNbO₃: 1100 °C und 2 h, 48 h

In Abbildung 5.20 (a) ist ein LiNbO₃-Xerogel zusehen, das bei 1100 °C für 2 h gesintert worden ist und in Abbildung 5.20 (b) ist das gleiche Xerogel, das für 48 h gesintert worden ist, dargestellt. Nach zwei Stunden liegt die Korngröße bei 5 µm und es sind sehr große Körner (viel größer als 10 µm) zu erkennen. Betrachtet man die Probe nach 48 h, ist kein Korn mehr zu erkennen. Vergleicht man diese Beobachtung mit LiTaO₃ gesinterten Xerogelen, sieht man, dass die gesinterten LiNbO₃-Xeroge bei gleichen Bedingungen ein wesentlich schnelleres Kornwachstum besitzen. Bei 48 h und 1100 °C hat das LiTaO₃-Xerogel Körner in der Größenordnung von 840 nm und noch eine starke Porosität. Die LiNbO₃ Xeroge sind schon ab 2 h nicht mehr porös.

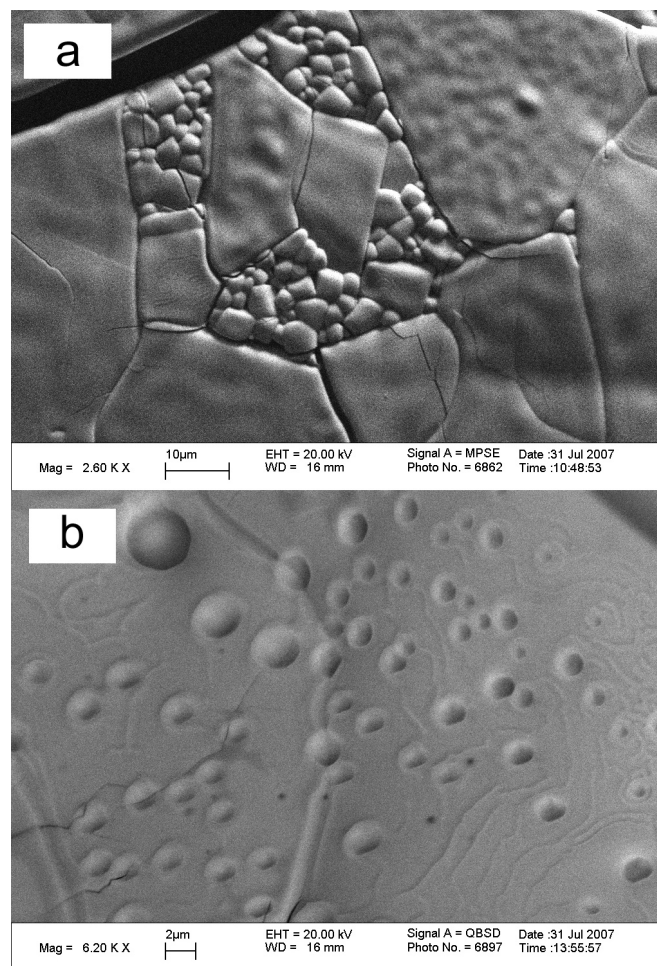


Abbildung 5.20: Rasterelektronenmikroskop-Aufnahmen von LiNbO₃-Xerogelen gesintert bei 1100 °C für 2 h und 48 h

LiNbO₃: 1000 °C und 2 h, 192 h

Bei einer geringeren Temperatur von 1000 °C und einer Sinterzeit von 2 h besitzt das Xerogel eine homogene Kornverteilung und weist eine Reihe an Poren auf (siehe Abbildung 5.21 (a)). Wird das gleiche Xerogel für 192 h gesintert, dann wachsen die Körner (viel größer 2 μm) (Abbildung 5.21 (b)). Im Vergleich zur 48 h bei 1100 °C gesinterten Probe sind aber noch Körner zu erkennen.

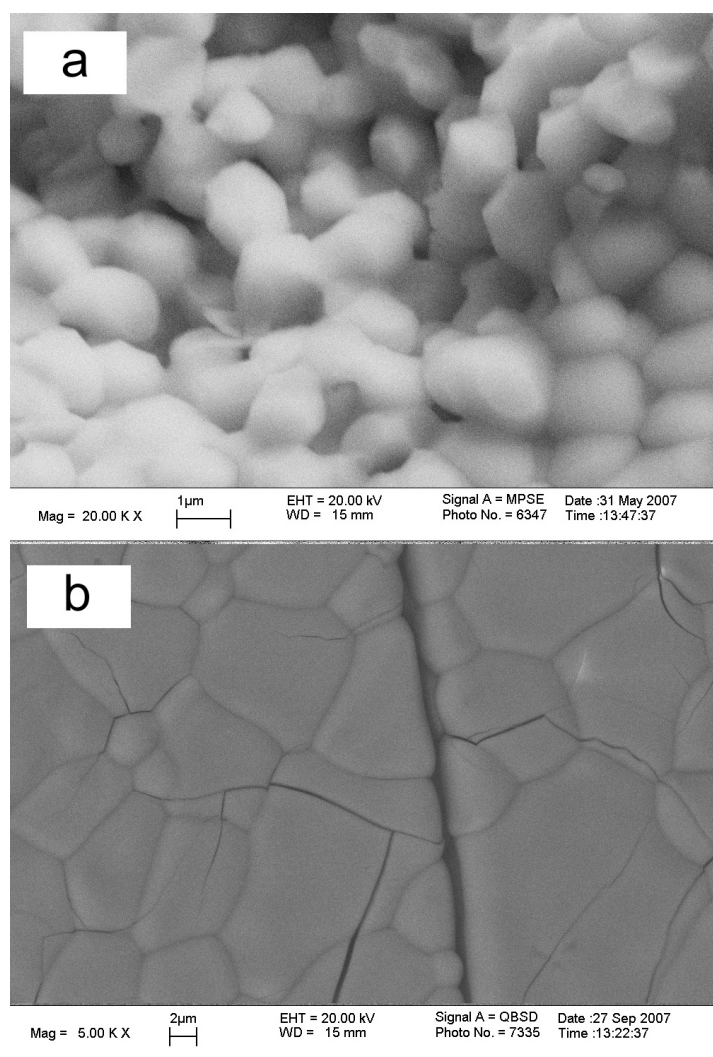


Abbildung 5.21: Rasterelektronenmikroskop-Aufnahmen von LiNbO₃-Xerogelen gesintert bei 1000 °C für 2 h und 192 h

Kornform von KNbO_3 (REM)

Das Kristallitwachstum während des Sinterns von Sol-Gel hergestellten dünnen KNbO_3 -Filmen auf einem Substrat wurde 1993 von Endo [89] untersucht. Die Filme wurden bei Temperaturen höher 700°C gesintert.

In dieser Arbeit wurde ein KNbO_3 -Xerogel (KNO1), das bei 1000°C für 2 h gesintert worden ist, im Rasterelektronenmikroskop untersucht (siehe Abbildung 5.22). Im Vergleich zu den oben betrachteten LiNbO_3 - und LiTaO_3 -Proben besitzt KNbO_3 nicht nur polyedrische Körner. Stattdessen existieren eine große Anzahl an Nadeln. KNbO_3 kristallisiert im orthorhombischen Kristallsystem mit Raumgruppe $Amm2$ und Punktgruppe $mm2$. Diese Kristallsymmetrie ist für die nadelförmigen Kristallite verantwortlich. Die polyedrischen Körner entsprechen der tetragonalen Phase. Wie man in Kapitel 5.4.6 durch Röntgenmessungen sehen wird, besteht das Sol-Gel hergestellte KNbO_3 aus der tetragonalen und der orthorhombischen Phase.

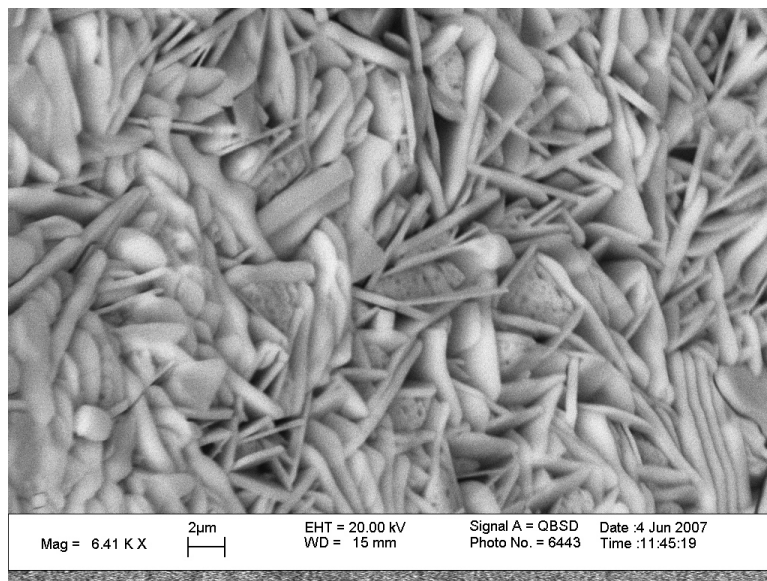


Abbildung 5.22: Rasterelektronenmikroskop-Aufnahmen eines 2 h gesinterten KNbO_3 -Xerogels bei 1000°C

Zusammenfassung

Im allgemeinen wachsen die Korngrößen der LiTaO_3 -Xeroge bei einer konstanten Temperatur mit zunehmender Sinterzeit. Eine wesentliche Korngrößenänderung war bei 1100°C von 96 h auf 192 h nicht zu erkennen. Das deutet darauf hin, dass nach langen Sinterzeiten eine Sättigung eingetreten ist, da ein weiteres Wachstum nur durch Kornvergrößerung bewirkt werden kann (Triebkräfte: Nichtgleichgewichtskorngrenzen, Zahl der nächsten Nachbarn ungleich 12, Orientierungsunterschiede [73]). Durch Erhöhung der Sintertemperatur bei einer festen Haltezeit wurde kein Sättigungsverhalten der Korngrößen beobachtet. Außerdem wachsen bei gleichen Bedingungen die Körner der LiNbO_3 -Xeroge schneller als die der LiTaO_3 -Xeroge.

In Tabelle 5.23 sind alle gemessenen Korngrößen für die LiTaO_3 -Xeroge, wie auch für die LiNbO_3 -Xeroge, aufgelistet.

T ($^\circ\text{C}$)	Zeit (h)	Größe (μm)
1100	2	0.6
1100	48	0.83
1100	96	1.6
1100	192	1.7
700	48	0.25
900	48	0.56
1000	48	0.59
1100	48	0.83
1150	48	0.84

T ($^\circ\text{C}$)	Zeit (h)	Größe (μm)
700	48	0.25
900	48	1.8
1100	2	5-10
1100	48	kein Korn
1000	2	1
1000	192	2-10

Abbildung 5.23: In Tabelle (links) sind die Korngrößen der LiTaO_3 -Xeroge in Abhängigkeit der Sintertemperatur und Sinterzeit aufgelistet und in der rechten Tabelle die Werte der LiNbO_3 -Xeroge

5.4 Kristallstruktur

In diesem Abschnitt soll ermittelt werden, ob die synthetisierten Materialien in der ferroelektrischen Phase vorliegen, oder ob die gesinterten Xerogele Fremdphasenanteile besitzen. Nicht-ferroelektrische Anteile können zum Beispiel durch eine nicht-stöchiometrische Zusammensetzung zwischen Lithiummethoxid und Tantalethoxid für LiTaO_3 -Xerogele entstehen. Daher werden die Materialien mit dem Verfahren der Pulver-Röntgendiffraktometrie untersucht. Dazu müssen die gesinterten Xerogele zu Pulvern gemörsert werden.

Die Pulverdiffraktogramme wurden mit folgenden Röntgendiffraktometern bei Raumtemperatur aufgenommen:

- Siemens D 5000 automatisches Pulverdiffraktometer mit Bruker Diffracplus Analysesoftware. Hewlett Packard Faxitron Röntgen-Durchstrahlungskamera. Kupferrohre mit $K_{\alpha_1}=1.5406 \text{ nm}$ und $K_{\alpha_2}=1.54439 \text{ nm}$
- Seifert Iso-debye flex automatisches Pulverdiffraktometer mit Fe- K_{α} -Strahl (Wellenlänge $\lambda=1.937 \text{ nm}$)
- Stoe Darmstadt mit Molybdän-Quelle (Mo- $K_{\alpha_1}=0.7093 \text{ nm}$)

Dieser Abschnitt dient nicht zur Bestimmung neuer Strukturen, sondern soll Aufschluss geben, ob die Xerogele kristallin sind, ob sie in der ferroelektrischen Phase vorliegen und ob sie nicht-ferroelektrische Fremdphasen besitzen. Daher werden die Pulverdiffraktogramme mit Jana2000 [90] einer Profilanpassung unterzogen. Für die Ermittlung der Fremdphasenanteile wird mit FullProf [91] eine Rietveld-Analyse durchgeführt.

Die Gitterparameter, Atompositionen und R-Werte der röntgenographisch untersuchten Proben sind im Kapitel 8 Anhang aufgelistet.

5.4.1 Stöchiometrische LiTaO_3 -Xerogele

Untersucht wurde ein LiTaO_3 -Xerogel, das bei 700°C für 48 Stunden gesintert worden ist. Das Diffraktogramm wurde mit einem Cu- $K_{\alpha_{1,2}}$ -Strahl aufgenommen. Die Gitterparameter für die Profil-Anpassung wurden einer Arbeit von Hsu entnommen [48, 92]. In Abbildung 5.24 ist das Röntgendiffraktogramm des gesinterten LiTaO_3 -Xerogels (LTO1) dargestellt. Die Punkte in der Grafik sind die gemessenen Werte und die angefittete Kurve entspricht dem theoretisch zu erwartenden Diffraktogramm nach der Profilanpassung. Unterhalb der Messkurve befinden sich senkrechte Striche und die Differenzkurve. Die senkrechten Striche geben die erwartete Peakposition an. Eine Differenzkurve ohne Fluktuationen impliziert eine gute Anpassung: Experiment und mathematisches

Modell stimmen überein. In Abbildung 5.24 ist zu erkennen, dass an jeder erwarteten Peakposition auch ein Röntgenpeak existiert und keine weiteren Peaks auftauchen. Zwischen 22° und 37° sind in der Differenzkurve leichte Fluktuationen zu erkennen. Dies bedeutet, dass die Anpassung von der gemessenen Kurve leicht abweicht. Es liegen

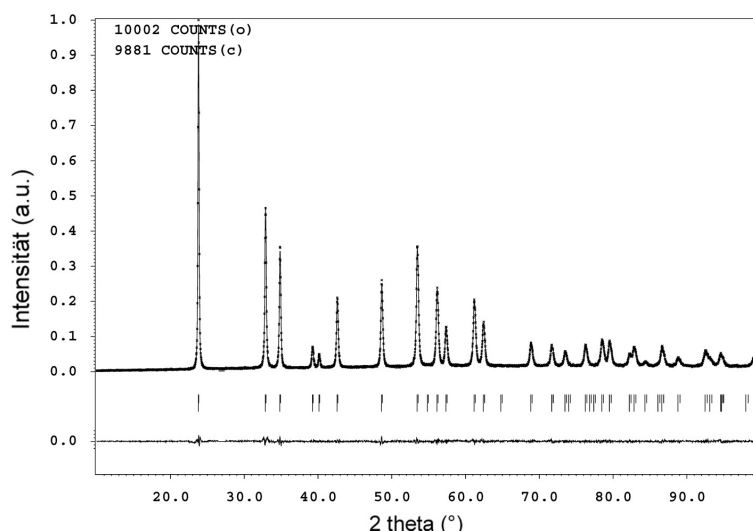


Abbildung 5.24: Röntgendiffraktogramm eines stöchiometrischen LiTaO_3 -Xerogel (LTO1)

keine Fremdphasen vor und das synthetisierte LiTaO_3 ist ferroelektrisch. Analog sehen die Röntgendiffraktogramme auch für Proben, die bei 900°C (48 h), 1000°C (48 h und 192 h) und 1100°C (48 h) gesintert wurden, aus.

5.4.2 Nicht-Stöchiometrische LiTaO_3 -Xerogele

Um festzustellen, ob bei einer nicht-stöchiometrischen Zusammensetzung zwischen Lithiumethoxid und Tantalethoxid (während der Sol-Gel-Herstellung) Fremdphasen in dem Material vorliegen, wurden Röntgendiffraktogramme aufgenommen. Untersucht wurden nicht-stöchiometrische LiTaO_3 -Xerogele, die bei 700°C für 48 h gesintert worden sind. Die Diffraktogramme wurden mit einer Eisen- K_{α_1} -Quelle (Abb. 5.25) und Molybdän- K_{α_1} -Strahl (Abb. 5.26, 5.27) aufgenommen. In Abbildung 5.25 sind Ausschnitte der Röntgendiffraktogramme für verschiedene Stöchiometrien aufgetragen. Außerdem sind für alle nicht-stöchiometrischen Proben die Atompositionen, Temperaturfaktoren und Zähligkeit in Kapitel 8 Anhang angefügt.

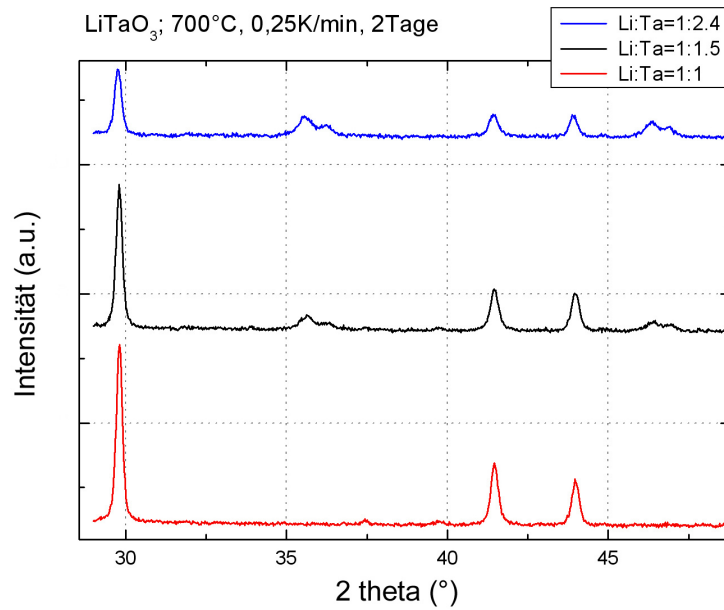


Abbildung 5.25: Ausschnitt des Röntgendiffraktogramms von gesinterten, nicht-stöchiometrischen LiTaO₃-Xerogelen

Die Zusammensetzung von 1:1 (LiEt:TaEt) zeigt das charakteristische Diffraktogramm eines gesinterten stöchiometrischen LiTaO₃-Xerogels. Wird die Konzentration an Tantaloxid erhöht, erkennt man in den Diffraktogrammen von 1:1.5 und 1:2.4 zusätzliche Peaks bei 36° und 47°. Gleichzeitig wird an den Stellen 29°, 41° und 44° deutlich, dass die Reflexintensitäten von LiTaO₃ abnehmen. Das heißt, dass der Anteil der ferroelektrischen Phase reduziert wird. Um diese Fremdphasen identifizieren zu können, wurde eine Rietveld-Analyse durchgeführt mit der Annahme, dass es sich bei den Fremdphase um Tantaloxid L-Ta₂O₅ handelt.

Zusammensetzung Li:Ta=1:1.5

In Abbildung 5.26 ist das Diffraktogramm der nicht-stöchiometrischen LiTaO₃-Probe (LiEt:TaEt=1:1.5) dargestellt. Für beide Phasen (L-Ta₂O₅ und LiTaO₃) sind in Abbildung 5.26 die Peakpositionen angegeben. Die Gitterparameter und die Atompositionen für die Rietveld-Verfeinerung wurden aus der Literatur entnommen ([48, 93]). Die im Diagramm enthaltene Differenzkurve für die LiTaO₃- und L-Ta₂O₅-Phase deutet auf eine gute Übereinstimmung der Messkurve mit der gefitteten Kurve, da keine großen Fluktuationen zu erkennen sind. Aus der Rietveld-Analyse konnten die Massenanteile der zwei Phasen bestimmt werden. Die Lithiumtantalat-Phase besitzt den größten

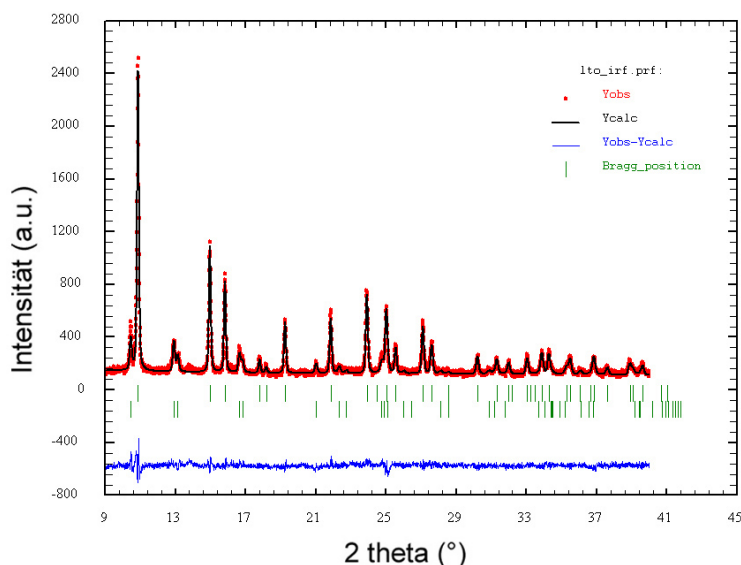


Abbildung 5.26: Röntgendiffraktogramm eines gesinterten nicht-stöchiometrischen LiTaO_3 -Xerogels (LTO_2 , 1:1.5). Das Röntgendiffraktogramm wurde mit einer Molybdän-Quelle aufgenommen.

Massenanteil von 88 %. Ungefähr 12 % ist der Tantaloxid-Anteil. Ta_2O_5 besitzt mehrere metastabile Modifikationen. Bei Temperaturen oberhalb von 1360°C liegt eine tetragonale Phase ($\text{H-Ta}_2\text{O}_5$) vor und unterhalb von 1360°C existieren mehrere nahe verwandte Strukturvarianten. Nach einer Arbeit von Hummel [94] kann Ta_2O_5 13 Modifikationen annehmen, welche röntgenographisch charakterisiert worden sind. Die Phasen können in vier Klassen aufgeteilt werden: Tieftemperaturmodifikation ($\delta\text{-Ta}_2\text{O}_5$, $\text{TT-Ta}_2\text{O}_5$), Raumtemperaturmodifikation ($\beta\text{-Ta}_2\text{O}_5$, $\text{L-Ta}_2\text{O}_5$, $\text{T-Ta}_2\text{O}_5$), metastabile Hochtemperaturmodifikation (bei $T=20^\circ\text{C}$ gemessen: $\text{H-Ta}_2\text{O}_5$, $\alpha\text{-Ta}_2\text{O}_5$, $\alpha'\text{-Ta}_2\text{O}_5$) und metastabile Hochtemperaturmodifikation (bei $T>20^\circ\text{C}$ gemessen: $\text{H-Ta}_2\text{O}_5$, $\text{H}'\text{-Ta}_2\text{O}_5$, $\text{H}_2'\text{-Ta}_2\text{O}_5$, $\alpha'\text{-Ta}_2\text{O}_5$, $\epsilon\text{-Ta}_2\text{O}_5$). Die hier verwendete $\text{L-Ta}_2\text{O}_5$ -Phase besteht aus innerhalb einer Ebene mit TaO_6 -Oktaedern verknüpften pentagonalen Bipyramiden TaO_7 , die senkrecht zu dieser planaren Anordnung durch Eckenverknüpfungen Ta-O-Ta einen dreidimensionalen Verband bilden.

Zusammensetzung $\text{Li:Ta}=1:2.4$

In Abbildung 5.27 ist das Röntgendiffraktogramm der bei 700°C für 48 h gesinterten LiTaO_3 -Probe mit einem Verhältnis zwischen Lithiumethoxid zu Tantalethoxid von 1:2.4 dargestellt. Im Vergleich zur Probe in Abbildung 5.26 sind die Tantaloxid-Peaks ausgeprägter und der Massenanteil der $\text{L-Ta}_2\text{O}_5$ -Phase steigt auf 41 %. Die 1:1.5-Probe

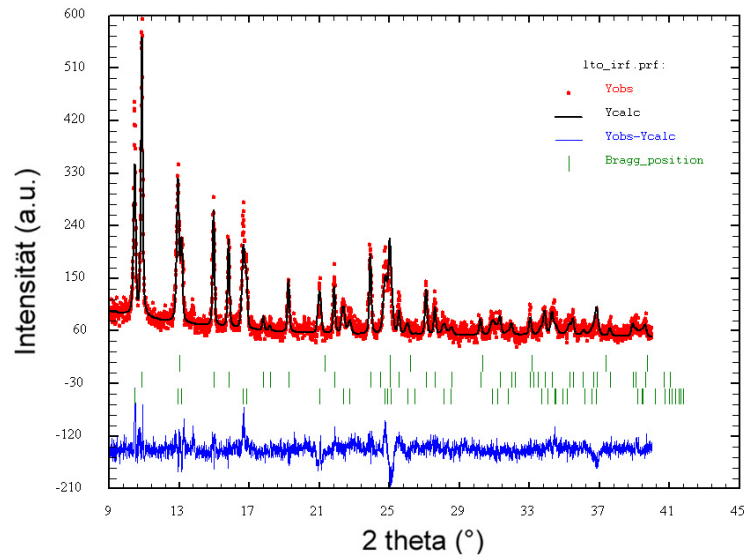


Abbildung 5.27: Röntgendiffraktogramm eines gesinterten nicht-stöchiometrischen LiTaO_3 -Xerogels (LTO_4 , 1:2.4). Das Röntgendiffraktogramm wurde mit einer Molybdän-Quelle aufgenommen

besitzt einen LiTaO_3 -Phasenanteil, welcher 1.5-mal größer ist als bei der 1:2.4-Probe. Dies wurde auch vermutet, da während der Herstellung mehr Tantalethoxid (1.6-mal) zur Lösung beigemischt wurde.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass bei einer stöchiometrischen Zusammensetzung zwischen Lithiumethoxid und Tantalethoxid das gesinterte Lithiumtantalat-Xerogel ohne Fremdphasen in der ferroelektrischen Phase vorliegt. Verändert man das Verhältnis zwischen Lithiumethoxid und Tantalethoxid, wird der Anteil der ferroelektrischen Phase verringert und eine neue Phase ($\text{L-Ta}_2\text{O}_5$) kommt hinzu. Der Massenanteil der $\text{L-Ta}_2\text{O}_5$ -Phase ist abhängig von der Menge an Tantalethoxid während der Herstellung und nimmt mit einem größeren Anteil an Tantalethoxid zu.

5.4.3 Sintertemperatur-Abhängigkeit

In diesem Kapitel wird erläutert, ob die Sintertemperatur Einfluss auf die Kristallstruktur des LiTaO_3 -Xerogels hat. In Abbildung 5.28 sind drei Röntgendiffraktogramme von LiTaO_3 dargestellt, die bei Raumtemperatur aufgenommen worden sind. Die Probe des ersten Diffraktogrammes wurde nicht gesintert, sondern bei 75°C im Wärmeschrank getrocknet und besitzt keine Bragg-Peaks. Daher sind diese Xerogele röntgenamorph. Das LiTaO_3 -Xerogel, das bei 500°C gesintert worden ist, besitzt eine geringere Peakintensität, als das LiTaO_3 -Xerogel, welches bei 700°C gesintert worden ist. Das bedeutet,

dass die Kristallinität mit der Sintertemperatur steigt.

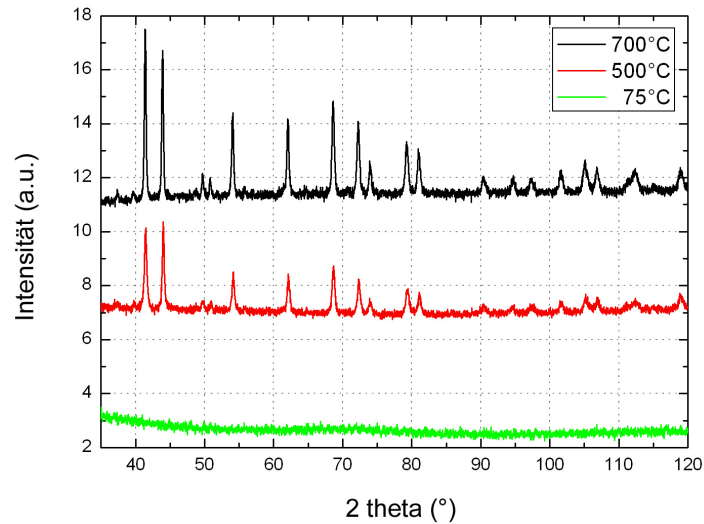


Abbildung 5.28: Röntgendiffraktogramme von stöchiometrischen LiTaO_3 -Xerogelen (LTO1) bei drei Sintertemperaturen

LiTaO_3 : 1150 °C und 48 h

Wird die Sintertemperatur auf 1150 °C erhöht, werden im Diffraktogramm neue Röntgenpeaks sichtbar. In Abbildung 5.29 ist das Diffraktogramm (Molybdän-Quelle) der LiTaO_3 -Probe, die bei 1150 °C für 48 h gesintert worden ist, dargestellt. Im Phasendiagramm des Systems Li_2O_5 - Ta_2O_5 nach Allemann [95], existieren neben LiTaO_3 noch LiTa_3O_8 [96]. Diese Phase konnte als eine der zwei Fremdphasen identifiziert werden und ihre Raumgruppe ist $Pmma$. Die zweite Fremdphase ist Ta_2O_5 , die ein orthorombisches Kristallsystem besitzt (Raumgruppe: $C2mm$). Mit Hilfe der Rietveld-Analyse konnte bestimmt werden, dass der Massenanteil von LiTaO_3 95 % beträgt. Die Ta_2O_5 -Phase liegt zu 2 % und LiTa_3O_8 -Phase zu 3 % vor.

LiTaO_3 : 1150 °C und 1 Woche

In Abbildung 5.30 ist das Pulverdiffraktogramm eines LiTaO_3 -Xerogels dargestellt, das wie die Probe in Abbildung 5.29 bei 1150 °C gesintert worden ist. Die Sinterzeit betrug jedoch 1 Woche. Neben der ferroelektrischen LiTaO_3 -Phase könnten auch hier LiTa_3O_8 und Ta_2O_5 die Fremdphasen sein. Im Vergleich zur Probe, die 48 h bei 1150 °C gesintert worden ist, besitzt aber dieses Xerogel ausgeprägtere Fremdphasen-Peaks und die Massenanteile sind 84 % LiTaO_3 , 7 % Ta_2O_5 und 9 % LiTa_3O_8 .

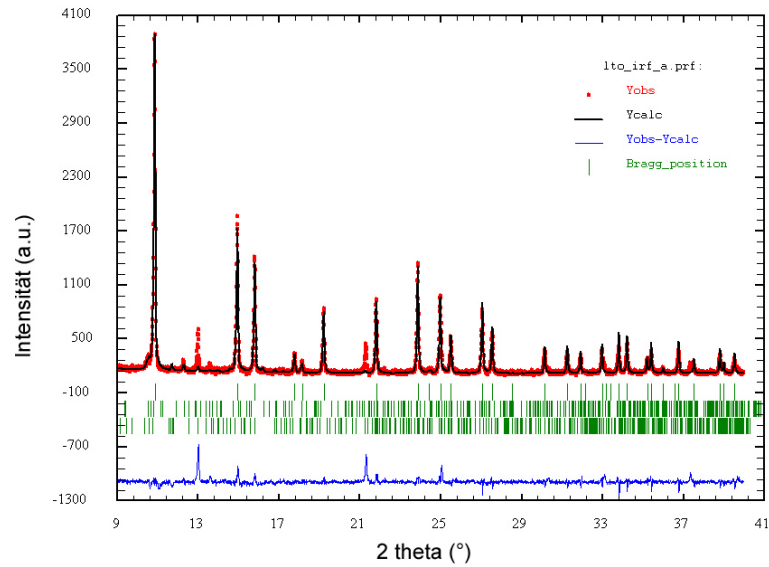


Abbildung 5.29: Röntgendiffraktogramm eines stöchiometrischen LiTaO_3 -Xerogels (LTO1) gesintert bei 1150°C für 48 h

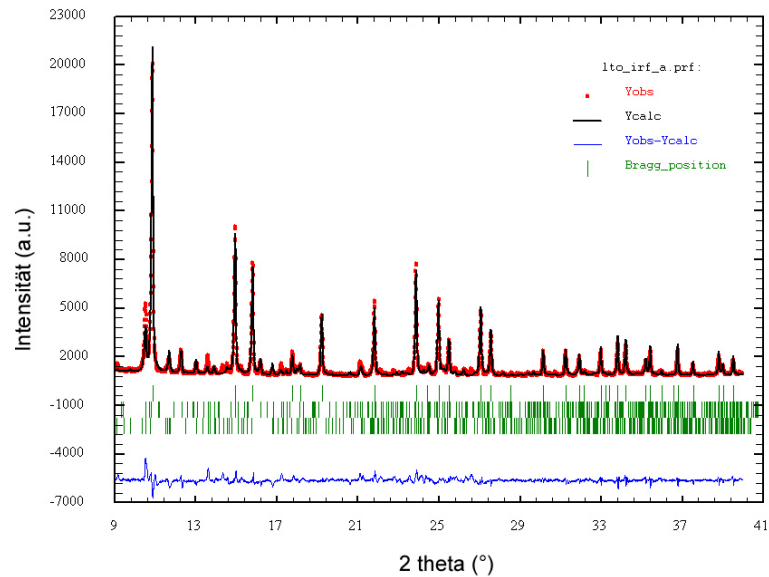


Abbildung 5.30: Röntgendiffraktogramm eines stöchiometrischen LiTaO_3 -Xerogels (LTO1) gesintert bei 1150°C für 1 Woche

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass die Xerogele zunächst röntgenamorph sind und erst nach dem Sintervorgang eine kristalline Struktur aufweisen. Gesinterte stöchiometrische Xerogele bestehen nur aus der ferroelektrischen Phase. Bei zu hohen Temperaturen (größer 1150°C) wird die ferroelektrische Phase reduziert und nicht-ferroelektrische Phasen bilden sich. Je länger gesintert wird, umso größer wird der Fremdphasenanteil. Ein Indiz für die Phasenzersetzung ist auch eine grünliche Verfärbung der Materialien auf der Oberfläche.

5.4.4 Stöchiometrische LiNbO_3 -Xerogele

Das aus der Sol-Gel Synthese hergestellte stöchiometrische LiNbO_3 -Xerogel (LNO1) wurde im Pulverdiffraktometer auf seine Kristallstruktur untersucht. Zuvor wurde die Probe für 2 h bei 700°C gesintert. Das Diffraktogramm wurde mit einer Kupfer-Quelle aufgenommen. In Abbildung 5.31 ist das Pulverdiffraktogramm der gesinterten LiNbO_3 -Probe dargestellt. Zur Strukturverfeinerung wurden die Gitterparameter-Werte dem Artikel von Hsu [48] entnommen. Die Differenzkurve zeigt wenig Fluktuationen. Es existieren keine Reflexe, welche nicht zugeordnet werden können. Das Material ist nach dem Sintern in die ferroelektrische Phase übergegangen und besitzt wie die gesinterten LiTaO_3 -Xerogele eine trigonale ($R3c$) Struktur.

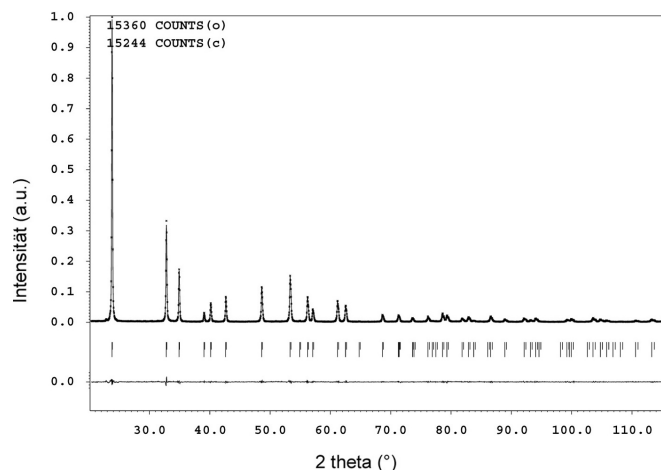


Abbildung 5.31: Röntgendiffraktogramm eines stöchiometrischen LiNbO_3 -Xerogels (LNO1) gesintert bei 700°C für 2 h

5.4.5 Nicht-Stöchiometrische LiNbO_3 -Xerogele

Um festzustellen, ob sich während des Sinterns bei einer nicht stöchiometrischen Zusammensetzung zwischen Lithiummethoxid und Niobiummethoxid Fremdphasen bilden,

wurde ein LiNbO_3 -Xerogel mit einer Zusammensetzung von $\text{Li:Nb}=1:1.9$ im Röntgendiffraktometer untersucht. Das Xerogel wurde bei 700°C für 48 h gesintert. In Abbildung 5.32 ist das Röntgendiffraktogramm des nicht-stöchiometrischen Xerogels (LNO_3) dargestellt. Das Diffraktogramm wurde mit einer Molybän-Quelle erzeugt. Im Vergleich zum stöchiometrischen LiNbO_3 treten im Spektrum deutlich mehr Bragg-Reflexe auf. Die zweite Phase ist als LiNb_3O_8 identifiziert worden. Der Massenanteil der LiNb_3O_8 -Phase ist deutlich ausgeprägter mit 78 % als die ferroelektrische LiNbO_3 -Phase mit 22 %. Die Gitterparameter und Atompositionen für die Rietveld-Verfeinerung sind aus der Literatur entnommen worden [97].

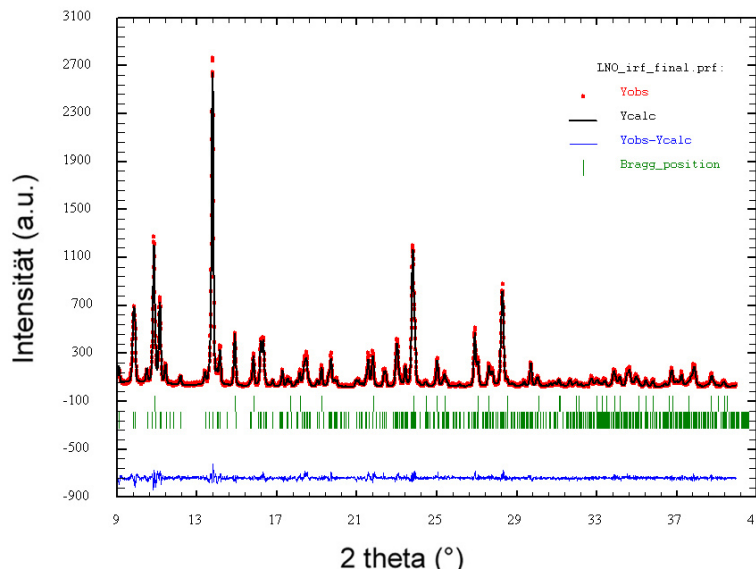


Abbildung 5.32: Röntgendiffraktogramm eines nicht-stöchiometrischen LiNbO_3 -Xerogels (LNO_3) gesintert bei 700°C für 48 h

5.4.6 Stöchiometrische KNbO_3 -Xerogele

Um zu Überprüfen, ob das aus der Sol-Gel-Synthese mit Kaliumethoxid und Niobiumethoxid hergestellte Xerogel auch das gewünschte Kaliumniobat-Material ist, wurde es nach der Trocknung bei 700°C für 48 h gesintert und anschließend pulverdiffraktometrisch analysiert. Das Diffraktogramm wurde mit einer Molybdän-Quelle erzeugt und ist in Abbildung 5.33 zu erkennen. Für die Profilanpassung wurden die Gitterparameter dem Artikel von Katz [50] entnommen. Im ersten Schritt wurden nur die Daten für die orthorhombische Phase an das Diffraktogramm gefittet. Bei 10.3° , 23.1° und 31.2° sind Reflexe zu erkennen, welche nicht durch die orthorhombische Kristallstruktur zu

erklären sind. Die zweite Phase konnte als tetragonale Phase im Diffraktogramm identifiziert werden. In Abbildung 5.33 sind die zu erwartenden Reflexe durch die senkrechten Striche für die tetragonale (oben) und orthorombische (unten) Phase dargestellt.

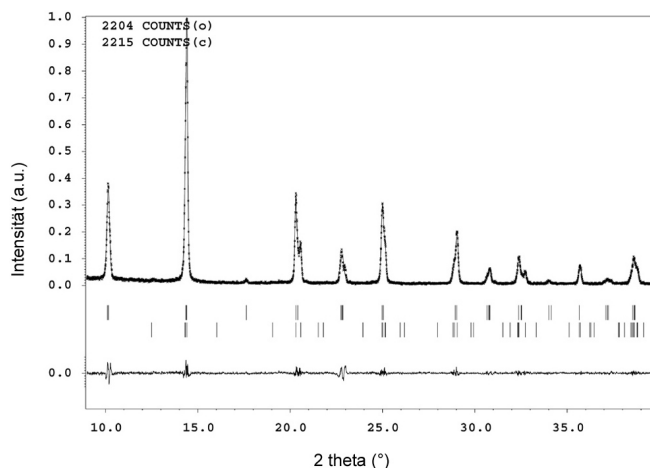


Abbildung 5.33: Röntgendiffraktogramm eines stöchiometrischen KNbO_3 -Xerogels (KNO1) gesintert bei 700°C für 48 h

Zusammenfassung

Anhand der Röntgendiffraktogramme der Sol-Gel hergestellten und gesinterten LiTaO_3 -, LiNbO_3 - und KNbO_3 -Xeroge konnten die Phasen im Material bestimmt werden. Alle stöchiometrischen Xeroge liegen nach dem Sintern in der ferroelektrischen Phase vor und sind dadurch geeignete Materialien zur Frequenzverdopplung. Verändert man allerdings die Stöchiometrie oder setzt die Proben zu hohen Sintertemperaturen aus, wird die ferroelektrische Phase reduziert und neue nicht-ferroelektrische Phasen bilden sich.

5.5 Kristallitgrößen und Gitterdehnungen

In diesem Kapitel werden Kristallitgrößen und Gitterdehnungen mit Hilfe der Röntgendiffraktometrie bestimmt. Dazu wird die Scherrer-Formel und der Williamson-Hall-Plot verwendet (siehe Kapitel 4.5.1). Die Diffraktogramme wurden mit einem Transmission Stoe Darmstadt Diffraktometer bei Raumtemperatur aufgenommen. Als Röntgenstrahl wurde eine Molybdän-Quelle ($\lambda=0.7093$ nm) benutzt. Alle Röntgendiffraktogramme wurden mittels der Rietveld-Methode und der Software FullProf [91, 98, 99] analysiert. Zur Bestimmung der Kristallitgrößen und Verformungen wurde ein sogenanntes “instrumental resolution file” benötigt. Ein Pulver-Standard (Silizium) wurde zu dem Pulver hinzu gemischt. Das Standard repräsentiert die instrumentelle Reflexbreite und muss daher hoch kristallin sein und hinreichend große Körner besitzen. An die Reflexe wurde mittels der Rietveld-Methode die Profilform angepasst. Daraus erhält man die Profilparameter, die als Standard für alle weiteren Messungen benötigt werden.

Die Ergebnisse sollen mit den Rasterelektronenmikroskop-Aufnahmen im Kapitel 5.3 verglichen werden. Wichtig ist, dass die Kristallitgröße nicht zwingend der Korngröße entsprechen muss (siehe Kapitel 4.5.1).

5.5.1 Korngrößen von LiTaO₃-Xerogelen

LiTaO₃: 700 °C und 48 h

In Abbildung 5.34 (links) ist das Röntgendiffraktogramm eines LiTaO₃-Xerogels (LTO1), das bei 700 °C für 48 h gesintert worden ist, dargestellt. Das gemessene Diffraktogramm besteht aus der Si-Phase und der LiTaO₃-Phase und es sind keine Fremdpeaks (Fremdphasen) zu erkennen. Daraus kann geschlossen werden, dass sich das Material ausschließlich in der ferroelektrischen Phase befindet. In Abbildung 5.34 (rechts) ist der Williamson-Hall-Plot zu erkennen. Durch die Messpunkte kann eine Gerade gelegt werden. Der Achsenabschnitt an dem die Gerade die y-Achse schneidet entspricht der reziproken mittleren Kristallgröße und die Steigung der Geraden ist die mittlere Dehnung. Damit erhält man eine Kristallitgröße von $1094.62 \text{ \AA} (\pm 0.31 \text{ \AA})$ und eine mittlere Dehnung von $16.0451 \cdot 10^{-4} (\pm 0.0099 \cdot 10^{-4})$. Vergleicht man das Resultat mit der Rasterelektronenmikroskop-Aufnahme in Abbildung 5.14 (a) sieht man, dass die Korngröße doppelt so groß ist wie die Kristallitgröße. Das kann daran liegen, dass die Körner aus zwei oder mehreren Domänen (im Mittel) oder die Pulverkörner aus mehreren Kristallkörnern bestehen, die durch Korngrenzen getrennt sind. In jedem Fall entspricht die Korngröße nicht der streuenden Kristallitgröße. Desweiteren könnten die REM-Aufnahmen an einer Stelle aufgenommen worden sein, an denen im Vergleich zu anderen Stellen (zum Beispiel im Inneren der Probe) größere Körner vorhanden sind.

LiTaO₃: 900 °C und 48 h

In Abbildung 5.35 (links) ist das aufgenommene Röntgendiffraktogramm eines LiTaO₃-Xerogels, gesintert für 48 h bei 900 °C, zu sehen. Aus dem daraus ermittelten Williamson-Hall-Plot (Abbildung 5.35 (rechts)) wurde eine mittlere Kristallitgröße von $5639.83 \text{ \AA} (\pm 2.86 \text{ \AA})$ bestimmt. Die Dehnung besitzt einen Wert von $13.2090 \cdot 10^{-4}$ ($\pm 0.0070 \cdot 10^{-4}$). Vergleicht man die Kristallitgröße mit der gemessenen Korngröße (siehe REM-Abbildung 5.14 (b)), dann ist zu sehen, dass beide Werte übereinstimmen. Die Korngröße beträgt 560 nm und die Kristallitgröße 564 nm. Die Gitterdehnung hat im Vergleich zur 700 °C gesinterten Probe abgenommen.

LiTaO₃: 1000 °C und 48 h

Für das LiTaO₃-Xerogel, das bei 1000 °C für 48 h gesintert worden ist, konnte aus dem Diffraktogramm nicht die Kristallitgröße bestimmt werden. Die Kristallite sind zu groß, um aufgelöst werden zu können. Die Linienverbreiterung durch Dehnungen sind unabhängig von der Größenverbreiterung und kann daher bestimmt werden. In Abbildung 5.36 (links) ist das Diffraktogramm der Probe dargestellt und in der Abbildung 5.36 (rechts) ist der Williamson-Hall-Plot aufgetragen. Die mittlere Dehnung beträgt $10.5607 \cdot 10^{-4}$. Im Vergleich zu den Xerogelen, die bei kleineren Temperaturen gesintert worden sind, besitzt diese Probe eine geringere Verformung.

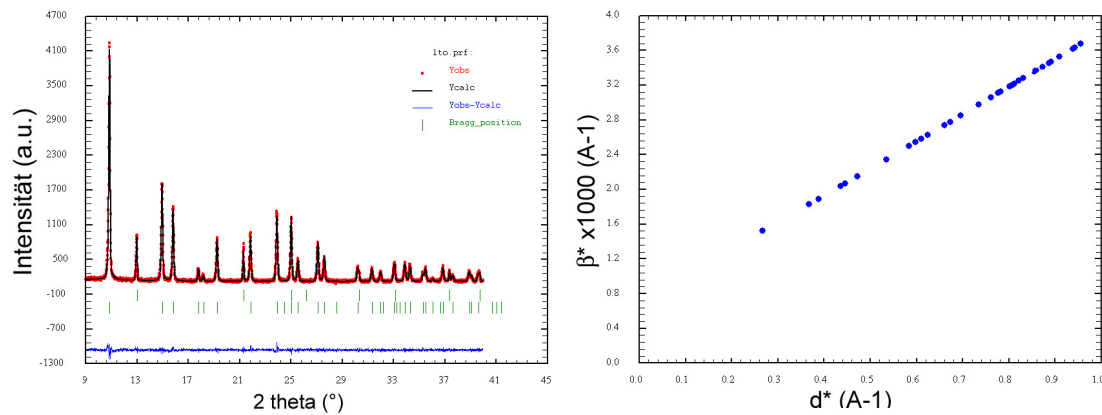


Abbildung 5.34: Röntgenmessungen für ein LiTaO₃-Xerogel (LTO1) gesintert bei 700 °C für 48 h. links: Röntgendiffraktogramm. rechts: Williamson-Hall-Plot

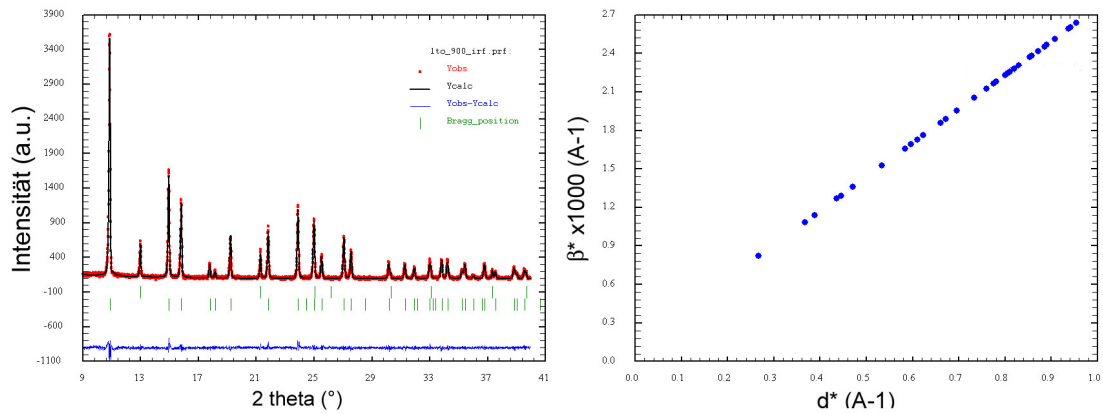


Abbildung 5.35: Röntgenmessungen für ein LiTaO_3 -Xerogel (LTO1) gesintert bei 900°C für 48 h. links: Röntgendiffraktogramm. rechts: Williamson-Hall-Plot

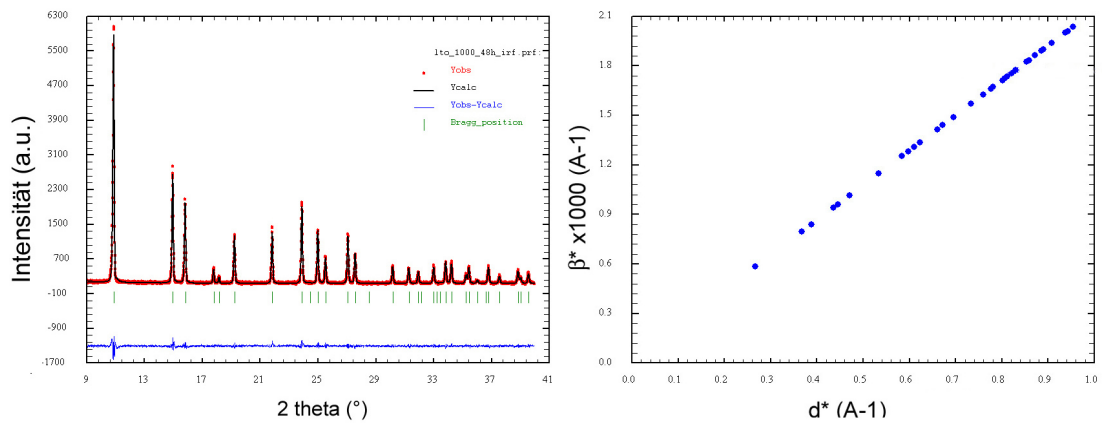


Abbildung 5.36: Röntgenmessungen für ein LiTaO_3 -Xerogel (LTO1) gesintert bei 1000°C für 48 h. links: Röntgendiffraktogramm. rechts: Williamson-Hall-Plot

LiNbO_3 : 700°C und 48 h

Für ein LiNbO_3 -Xerogel, gesintert bei 700°C für 48 h, wurde analog zum LiTaO_3 -Xerogel die Kristallitgröße bestimmt. In Abbildung 5.37 ist das Röntgendiffraktogramm und die dazugehörige Williams-Hall-Auftragung. Aus dem Williamson-Hall-Plot kann entnommen werden, dass die Kristallite eine mittlere Größe von $2829.50 \text{ \AA} (\pm 1.85 \text{ \AA})$ besitzen. Die im Rasterelektronenmikroskop gemessene mittlere Korngröße (siehe Abbildung 5.18) beträgt 250 nm. Das entspricht ungefähr der Kristallitgröße. Das heißt, dass ein Korn im Mittel aus einem Kristallit besteht. Die ermittelte, durchschnittliche maximale Gitterdehnung besitzt den Wert $13.5300 \cdot 10^{-4}$ ($\pm 0.0027 \cdot 10^{-4}$) und ist im

Vergleich zur gleich gesinterten LiTaO_3 -Proben geringer.

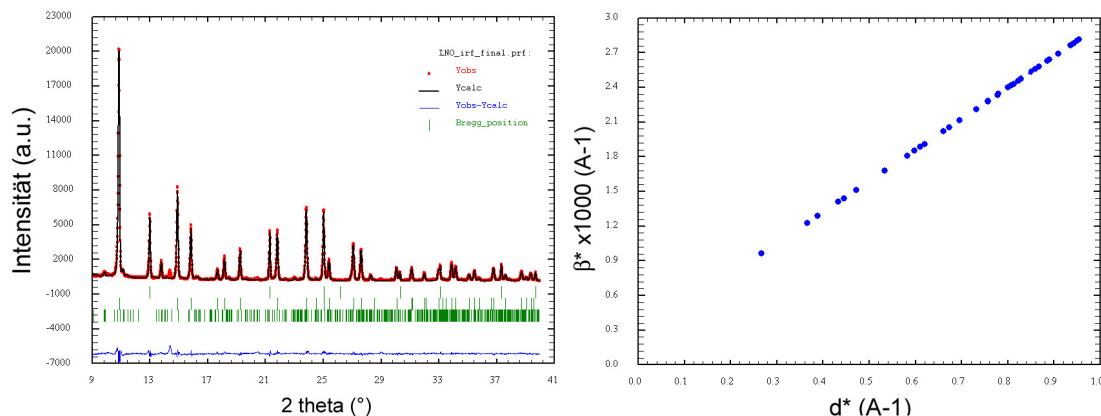


Abbildung 5.37: Röntgenmessungen für ein LiNbO_3 -Xerogel (LTO1) gesintert bei 700°C für 48 h. links: Röntgendiffraktogramm. rechts: Williamson-Hall-Plot

Zusammenfassung

Für LiTaO_3 -Xerogele wurde beobachtet, dass die Kristallite mit zunehmender Sinter-temperatur wachsen und die Gitterdehnungen abnehmen. Das heißt durch die hohe Beweglichkeit der Atome bei hohen Temperaturen können Leerstellen (Defekte) durch Diffusion korrigiert werden. Auch plastische Verformungen (Versetzungen) können durch Temperaturerhöhung eliminiert werden. Außerdem steigt mit der Temperatur der Grad an Kristallinität. Für LiTaO_3 - und LiNbO_3 -Xerogele sind in Tabelle 5.4 die Gitterdehnungen, sowie die Korn- und Kristallitgrößen ermittelt aus den REM-Aufnahmen und den Röntgendiffraktogrammen, gegenübergestellt.

Art	T (°C)	Korngröße (μm)	Kristallitgröße (μm)	Dehnung (10^{-4})
		REM	XRD	XRD
LiTaO_3	700	0.25	0.11	16
	900	0.56	0.56	13
	1000	0.59		11
LiNbO_3	700	0.25	0.28	14

Tabelle 5.4: Gitterdehnungen, Korn- und Kristallitgrößen von LiTaO_3 - und LiNbO_3 -Xerogelen gesintert bei 700°C , 900°C und 1000°C für 48 h

5.6 Ferroelektrizität

Mit Hilfe der Piezokraftmikroskopie können ferroelektrische Eigenschaften einzelner Körner der gesinterten Xerogele bestimmt werden. Es kann festgestellt werden, ob alle Körner ferroelektrisch sind und welche Orientierung (der polaren Achsen) die Körner besitzen. Das Prinzip der Piezokraftmikroskopie basiert auf dem inversen piezoelektrischen Effekt. Dazu wird ein Rasterkraftmikroskop im Kontakt-Modus betrieben und an die Spitze kontaktiert eine Wechselspannung angelegt, welche zu einer oszillierenden Verformung (Dickenänderung) des Materials führt. Die Verformungen können mit Hilfe eines Lock-In Verstärkers ausgelesen werden [100]. So können ferroelektrische Domänen detektiert und gleichzeitig die Orientierungen der polaren Achsen durch Kontrastunterschiede der einzelnen Körner sichtbar gemacht werden. Die Topographie des Materials kann unabhängig von dem Piezo-Signal aufgenommen werden. Das Verfahren des Piezokraftmikroskops ist in der Arbeitsgruppe Soergel an der Universität Bonn weiterentwickelt und an einem gesinterten (900°C) stöchiometrischen LiNbO_3 -Xerogel durchgeführt worden [101, 102]. In Abbildung 5.38 (links) ist die Topographie und in Abbildung 5.38 (rechts) das Piezo-Signal des LiNbO_3 -Xerogels dargestellt. Vergleicht man die beiden

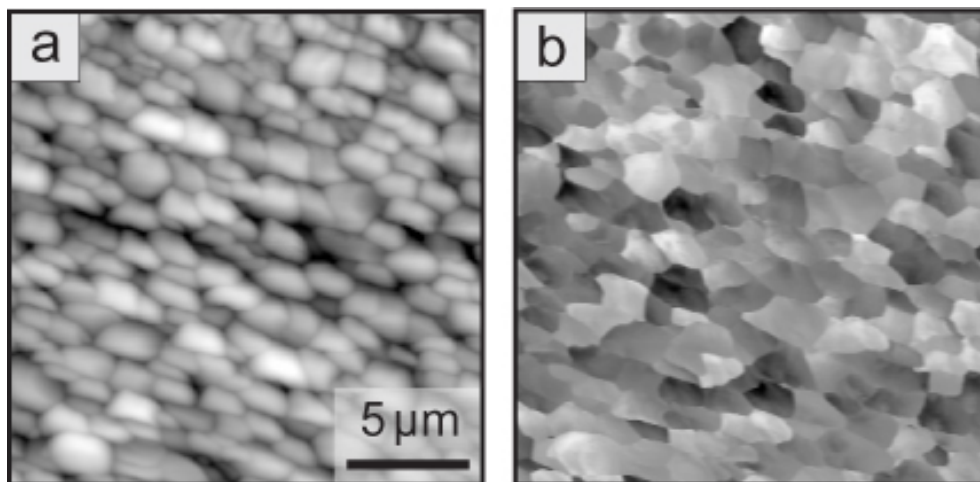


Abbildung 5.38: (a) Aufnahme der Topographie eines stöchiometrischen LiNbO_3 -Xerogels gesintert bei 900°C und (b) Aufnahme des Piezo-Signals des Xerogels. Beide Bilder wurden gleichzeitig aufgenommen.

gleichzeitig aufgenommenen Bilder, so ist zu erkennen, dass die Topographie-Aufnahme dreidimensional erscheint und die Piezo-Aufnahme zweidimensional. Letzteres lässt sich folgendermaßen verstehen: Jeder einzelne Korn ist eindomänig und zeigt somit über das ganze Kornvolumen dieselbe Verformung bei angelegter Spannung. Somit erscheinen die einzelnen Körner im Piezosignal flach. Die unterschiedlichen Grautöne geben die

verschiedenen Orientierungsrichtungen wieder. Alle Körner erweisen sich als ferroelektrisch. Dies wurde zusätzlich nachgewiesen, indem für ein gesintertes LiNbO_3 -Xerogel mit Fremdphasen, die nicht ferroelektrisch sind, kein Piezo-Signal detektiert worden ist. Die Fremdphasen konnten röntgenographisch ermittelt werden (siehe Kapitel 5.4.5). Zusätzlich konnte gezeigt werden, dass sich durch Anlegen eines elektrischen Felds auf der Federbalkenspitze die polaren Achsen einzelner Körner ausrichten lassen.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass mit Hilfe der Piezokraftmikroskopie der ferroelektrische Charakter einzelner Körner der gesinterten Xerogele nachgewiesen werden konnte und dass alle Körner der stöchiometrischen Xerogele ferroelektrisch sind.

5.7 Second-harmonic generation an Xerogelen

Second-harmonic generation (SHG) und Streuung an ungeordneten Materialien wurden in vielen experimentellen und theoretischen Arbeiten beschrieben und diskutiert [8, 31, 103–105]. Schon 1968 benutzten Kurtz und Perry [34] ferroelektrische Pulver, um neue optisch nichtlineare Materialien zu charakterisieren. In einer Arbeit von Melnikov [7] wurde SHG in einem sehr stark streuenden GaP System mit Nanokristalliten von 200–500 nm studiert. Die Proben wurden mit einem gepulsten Nanosekundenlaser bestrahlt. Beobachtet wurde, dass die SHG-Intensität bei einer kleinen Anregungswellenlänge von $1.0\text{ }\mu\text{m}$ größer ist, als bei einer größeren Anregungswellenlänge von $1.6\text{ }\mu\text{m}$. Eine einfache und schnelle Synthese von optisch nichtlinearen Materialien kann durch die Sol-Gel-Methode realisiert werden. Beta-Bariumborat (BBO) wurde von Zhao 2007 [106] über den Sol-Gel-Prozess präpariert und auf die SHG-Effizienz untersucht. In einem Artikel von Chang [107] wurde PbTiO_3 aus Titanium-isopropoxid und Blei-acetat $(\text{Pb}(\text{OAc}))_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ synthetisiert und bei 650°C gesintert. Das SHG-Signal wurde detektiert.

In dieser Arbeit wurden LiTaO_3 -, LiNbO_3 - und KNbO_3 -Xerogelee synthetisiert und auf ihre nichtlinearen optischen Eigenschaften, speziell Frequenzverdopplung, untersucht. Der Messaufbau ist in Kapitel 4.4 beschrieben. Die Proben wurden durch einen gepulsten infraroten (1064 nm) Laserstrahl angeregt sichtbares Licht (532 nm) zu erzeugen. Das generierte Licht streut in alle Richtungen (diffus). In Transmission wird ein geringer Anteil der erzeugten Strahlung auf eine Siliziumdiode fokussiert. Es wurden für jede Probe SHG-Werte für Eingangsenergien zwischen 3–70 mJ aufgenommen. Das Oszilloskop zeichnet die Pulse zeitaufgelöst auf.

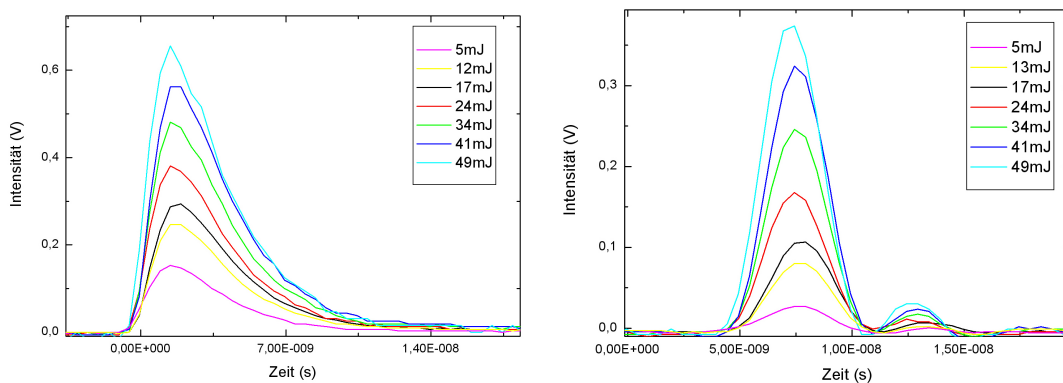


Abbildung 5.39: Zeitaufgelöste Darstellung der infraroten (links) und SHG-Pulse (rechts)

In Abbildung 5.39 (links) ist ein Beispiel für einen zeitaufgelösten Infrarotpuls für Eingangsenergien zwischen 5 mJ und 50 mJ. Analog sind in Abbildung 5.39 (rechts) die erzeugten Signale aufgetragen. Aus den Diagrammen wurden die Maxima abgelesen und in einem neuen Diagramm (SHG-Energie in Abhängigkeit der Infrarot-Energie (IR-Energie)) aufgetragen.

5.7.1 Probendicken

Die verwendeten Proben zur Untersuchung des SHG-Effekts in Abhängigkeit der Probendicke waren LiTaO₃-Xerogele (LTO1) hergestellt aus dem Sol-Gel-Verfahren (Kapitel 3). Die Probendicken konnten eingestellt werden, indem unterschiedliche Volumenmengen der flüssigen Gellösung in gleichgroße Bechergläser gegossen wurden und anschließend unter gleichen Bedingungen getrocknet worden sind. Alle Xerogele wurden bei 700 °C für 48 h gesintert. Die Korngröße liegt bei ca. 250 nm (siehe Abbildung 5.14 (a)) und die Kristallitgröße bei 110 nm (siehe Kapitel 5.5.1). In Abbildung 5.40 ist die SHG-Energie in Abhängigkeit der IR-Energie für unterschiedliche Probendicken aufgetragen. An alle Kurven kann ein Polynom zweiten Grades mit Nulldurchgang ange-

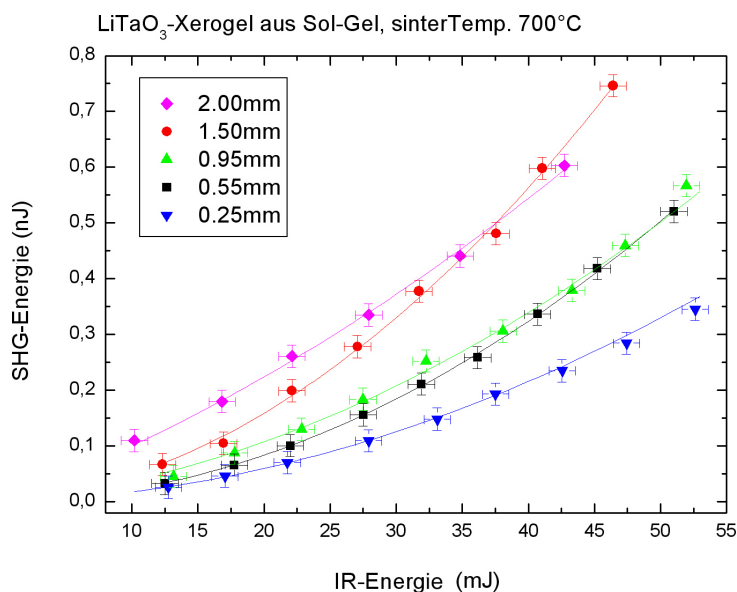


Abbildung 5.40: SHG-Energie in Abhängigkeit der IR-Energie für verschiedene Probendicken

gefittet werden. Mit dicker werdenden Proben steigt die SHG-Energie. Für die 2 mm und 0,95 mm dicken LiTaO₃-Proben flachen die angefitteten Kurven (ab ca. 35 mJ) im Vergleich zu den Kurven der 0,25 mm, 0,5 mm und 1,5 mm dicken Proben ab. Das kann

daran liegen, dass die Oberflächenbeschaffenheiten voneinander abweichen. In Abbildung 5.41 ist die SHG-Energie in Abhängigkeit der Probendicken für unterschiedliche Eingangsenergien aufgetragen. Die Datenpunkte wurden den Messkurven in Abbildung

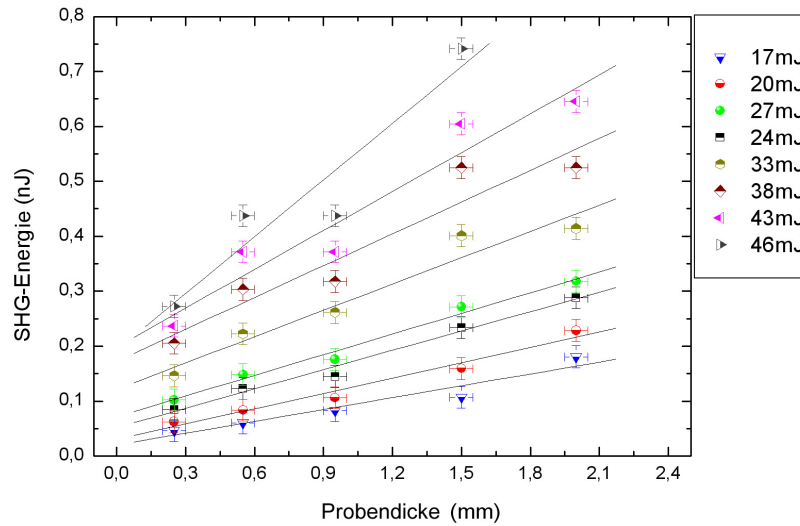


Abbildung 5.41: SHG-Energie in Abhängigkeit der Probendicken bei festen Infrarot-Energien

5.40 entnommen. Ein linearer Verlauf der SHG-Energien ist für feste Eingangsenergien von 17 mJ-46 mJ zu erkennen. Die Geraden haben keinen Nulldurchgang, stattdessen schneiden die Kurven die y-Achse bei Werten zwischen 0.02 mJ und 0.2 mJ. Verständlicher wäre, wenn die Kurven durch Null gehen. Eine Probe mit einer effektiven Dicke von 0 mm (also nicht existent) kann auch nicht SHG erzeugen. Der Offset kann nicht eindeutig erklärt werden. Wie man später im Kapitel 5.8.1 sehen wird, ist das quadratische Verhalten in Abbildung 5.40 von der Messtechnik abhängig, d.h. ein anderes Polynom zweiten Grades wird ermittelt, wenn nicht wie bisher in Transmission gemessen wird, sondern die erzeugte diffuse Strahlung mittels eines Hohlreflektors eingefangen wird. Die SHG-Energie nimmt durch das Einfangen der Strahlung zu und der Kurvenverlauf wird steiler. Wenn die Kurven in Abbildung 5.40 steiler werden, dann werden die Geraden in Abbildung 5.41 eine größere Steigung besitzen und die Gerade nähert sich dem Nulldurchgang. Eine zweite Erklärung wäre, dass der Verlauf bei sehr kleinen Dicken nicht linear, sondern zum Nullpunkt hin abgeknickt ist. Genauso kann der Verlauf sich bei sehr großen Dicken verändern. Je dicker die Probe ist, desto mehr Eigenabsorption findet statt, d.h. das Medium wird mehr lichtundurchlässig und die SHG-Energie könnte sinken. Um dieses Verhalten beobachten zu können, müssten sehr dicke ($>2\text{ mm}$) und sehr dünnen Proben ($<0.25\text{ mm}$) untersucht werden. Die Herstellung solcher Proben er-

wies sich als schwierig, da diese Xerogele während des Trocknens sehr rissanfällig waren, so dass keine Proben mit ausreichend großer Fläche (die Größe musste mindestens den Strahldurchmesser von 5 mm aufweisen) zur Verfügung standen. Bei höheren Energien ab 33 mJ ist die Geradenanpassung schlechter, als bei kleineren Energien. Für 46 mJ beträgt die Güte des linearen Fits $R=0.95121$, für 33 mJ ist $R=0.97315$ und für 17 mJ ist $R=0.99221$ ($R=1$ entspricht einer optimalen Anpassung). An den Güte-Werten sieht man, dass für höhere Energien die Geradenanpassung deutlich schlechter wird. Das liegt daran, dass bei hohen Energien die Kurven für 2 mm und 0.95 mm dicken Proben wie schon oben erwähnt, abflachen und sich damit der Verlauf im Vergleich zu den anderen Proben verändert (siehe Abbildung 5.40). Die lineare Zunahme der SHG-Energie in Abhängigkeit der Probendicke stimmt der Theorie in Kapitel 2.2.5 überein. Die SHG-Intensität ist proportional zu $L/X(\sin(\Delta k X/2)/(\Delta k/2))^2$ (siehe Gleichung (2.56)), wobei L die Probendicke und X die Korngröße ist.

5.7.2 Korngrößen

In diesem Abschnitt wird untersucht, ob die Korngrößen der Lithiumtantalat-Xerogele (LTO1) mit einer Probendicke von 0.5 mm Einfluss auf die SHG-Effizienz hat. Die Korngrößen konnten durch Variation der Sintertemperatur (700 °C–1150 °C) eingestellt werden und wurden im Rasterelektronenmikroskop bestimmt (siehe Kapitel 5.3).

In Abbildung 5.42 ist die Korngrößenabhängigkeit dargestellt. Die SHG-Energien wurde gegen die IR-Energien für LiTaO₃-Proben mit Korngrößen zwischen 0.25 μm und 2 μm aufgetragen. Wenn zunächst nur Kurven mit Korngrößen von 0.25 μm , 0.56 μm und 0.83 μm betrachten werden, erkennt man, dass die SHG-Kurven mit wachsenden Korngrößen steigen. Aus veröffentlichten Arbeiten [8, 108–110] geht hervor, dass die Effizienz stark mit der mittleren Domänengröße korreliert ist. Die optimale Domänengröße entspricht der Kohärenzlänge. Für SHG in LiTaO₃-Kristallen mit der Eingangswellenlänge von 1064 nm beträgt die Kohärenzlänge 3.9 μm [111]. Für Kristallitgrößen nahe an der Kohärenzlänge würde die SHG-Energie maximiert werden, daher steigt mit wachsenden Körnern auch die SHG-Energie. Die angepassten Kurven sind Polynome zweiten Grades mit nulldurchgang. Als Beispiel besitzt Probe 0.25 μm folgende Fitkurve: $E_{SHG}^{0.25\mu\text{m}} = 0.0003 \cdot E_{IR} + 0.0002 \cdot E_{IR}^2$ und das Xerogel mit Korngrößen von 0.56 μm : $E_{SHG}^{0.56\mu\text{m}} = 0.00783 \cdot E_{IR} + 0.00009 \cdot E_{IR}^2$. Der lineare Anteil ist also bei $E_{SHG}^{0.56\mu\text{m}}$ deutlich größer als bei $E_{SHG}^{0.25\mu\text{m}}$. Bei größeren Energien könnte der quadratische Anteil weiter zunehmen. Werden Kurven der Proben mit Korngrößen 0.85 μm und 2.06 μm in Betracht gezogen, erkennt man dass trotz der großen Korndurchmesser die SHG-Energien geringer sind, als die SHG-Energien der Xerogele mit kleinen Korngrößen. Zieht man Röntgendiffraktogramm in Betracht, sieht man dass Proben, die bei sehr hohen Temperaturen (höher als 1100 °C) gesintert worden sind, nicht mehr nur

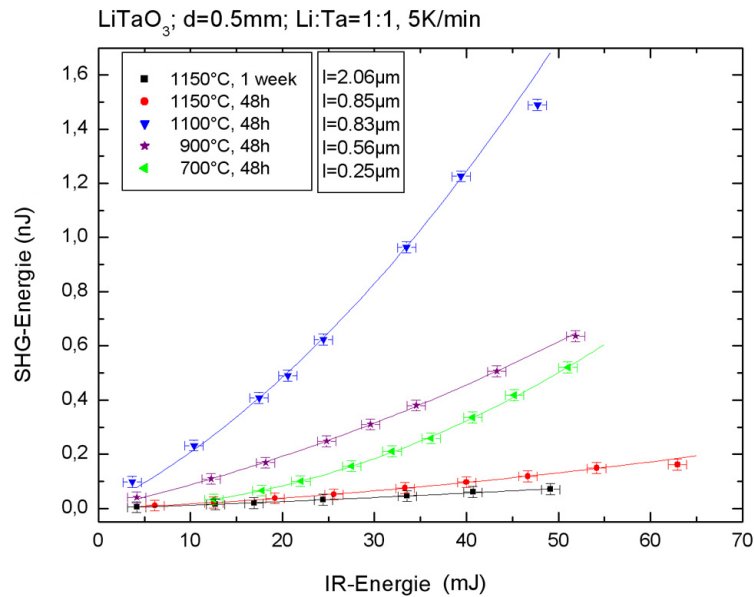


Abbildung 5.42: SHG-Energie in Abhängigkeit der IR-Energie bei verschiedenen Korngrößen

die LiTaO₃-Phase besitzen sondern, dass noch Ta₂O₅-, Li₃TaO₄- und LiTa₃O₈-Phasen koexistieren. Die LiTaO₃-Phase reduziert sich dadurch. Wenn die Proben mit dem Auge betrachtet werden, ist zusätzlich zu erkennen, dass die für gewöhnlich weißen Proben auf der Oberfläche sehr stark grün verfärbt sind, jedoch im Inneren der Probe eine Färbung nicht zu erkennen ist. Das bedeutet, dass die Zersetzung während des Sinterns zunächst nur auf der Oberfläche stattfindet. Bei längeren Haltezeiten kann die Zersetzung weiter ins Innere der Probe eindringen. Daraus kann man schließen, dass die Probenoberfläche maßgeblich für die SHG-Effizienz verantwortlich ist. Es befinden sich auf der Oberfläche deutlich mehr Fremdphasen, als im Inneren. Jedoch wurden die Probe für die Pulver-Röntgenmessungen zermörsert und dadurch vermischt sich der Fremdphasenanteil mit der LiTaO₃-Phase. Nicht nur zu hohe Temperaturen verändern die Probe, sondern auch zu lange Haltezeiten bei hohen Temperaturen. So wurde die Probe mit einem mittleren Korndurchmesser von 2 µm eine Woche auf 1150 °C gehalten und der Fremdphasenanteil lag deutlich höher als bei der 48 h gesinterten Probe. Das sieht man zum einem an der stärkeren Grünfärbung der Probe und an den Röntgendiffraktogrammen (siehe Abbildungen 5.29 und 5.30). Die Fremdphasen-Peaks sind bei der 1 Woche lang gesinterten Probe ausgeprägter, als bei der 48 h gesinterten Probe.

Durch die höhere Konzentration an Fremdphasen reduziert sich die SHG-Energie noch einmal im Vergleich zur 48 h (1150 °C) gesinterten Probe.

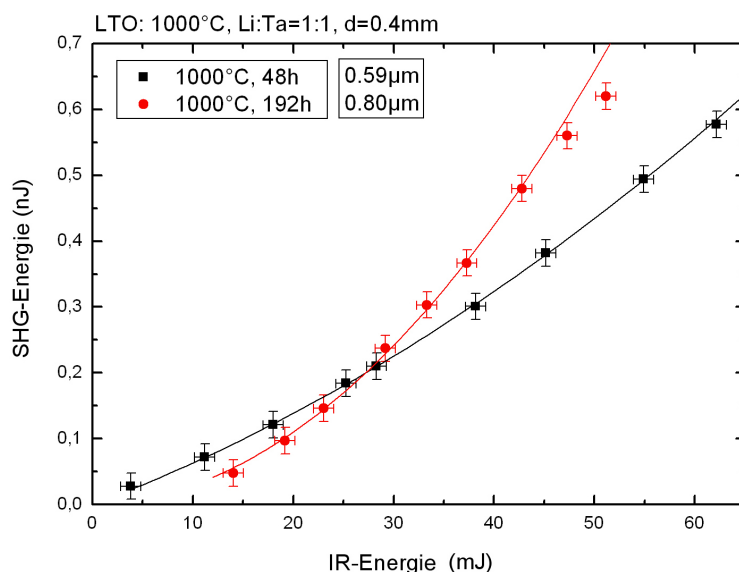


Abbildung 5.43: SHG-Energie in Abhängigkeit der IR-Energie von LiTaO_3 für zwei verschiedene Korngrößen

In Abbildung 5.43 sind zwei Messkurven für zwei gesinterte LiTaO_3 -Xerogele mit einer Probendicke von 0.4 mm dargestellt. Beide Materialien wurden bei 1000 °C für 48 h oder 192 h gesintert. Die ermittelten Korngrößen liegen bei 0.59 μm und 0.80 μm . Angefittet an die Messkurven ist jeweils ein Polynom zweiten Grades mit Nulldurchgang. Zwischen 30 und 60 mJ ist zu erkennen, dass die SHG-Energie mit der Korngröße wächst. Zwischen 5 und 30 mJ ist zu erkennen, dass die SHG-Energien für die Probe mit den kleineren Körnern oberhalb der Energien des Xerogels mit den größeren Körnern liegen. Diese geringe Differenz der Messkurven in diesem Bereich ist allerdings nicht signifikant. Aus den Röntgendiffraktogrammen konnte man entnehmen, dass trotz der hohen Sintertemperatur und den langen Sinterzeiten die Proben keine Fremdphasen besitzen und phasenrein sind.

LiNbO_3 -Xerogele

Für zwei verschiedene Korngrößen der Sol-Gel hergestellten LiNbO_3 -Xerogele wurde die SHG-Energie gemessen. Die Korngrößen waren 250 nm (Probe gesintert bei 700 °C für 48 h) und 1.8 μm (Probe gesintert bei 900 °C für 48 h). Die gemessenen Kurven besitzen beide im Bereich von 2.5 mJ-37 mJ einen linearen Anstieg und die SHG-Energien sind für die Probe mit den 1.8 μm -Körnern größer, als für die Probe mit den 250 nm großen Körnern. Das Verhalten, dass mit steigender Korngröße auch die Effizienz steigt, wurde schon für LiTaO_3 -Xerogele bestätigt.

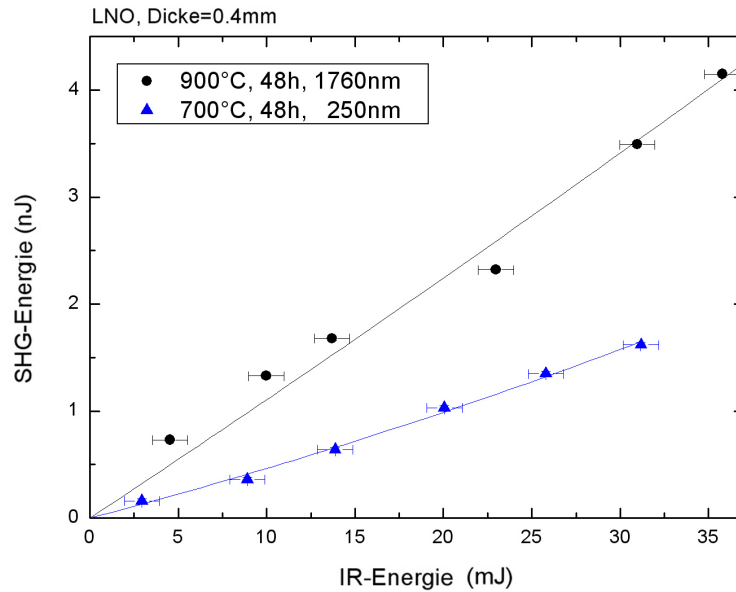


Abbildung 5.44: SHG-Energie in Abhängigkeit der IR-Energie für zwei LiNbO_3 -Xerogele mit unterschiedlichen Korngrößen

5.7.3 Stöchiometrie

Wie schon oben gesehen, spielen die Phasenanteile der Xerogele eine wesentliche Rolle bei der SHG-Effizienz. Enthält die Probe Fremdphasen, reduziert sich der Anteil der SHG erzeugenden Phase und weniger SHG kann beobachtet werden. Verändert man die Anteile von zum Beispiel Lithiummethoxid und Tantaläthoxid bzw. Niobiummethoxid während der Herstellung, dann befinden sich Lithium- oder Tantal-/Niob- Überschüsse in der Probe in Form von Tantal-/Nioboxid. Dadurch entstehen nicht ferroelektrische Fremdphasen, welche nichts zur SHG-Effizienz beisteuern können.

LiTaO_3 -Xerogele

Die untersuchten Proben wurden bei 700 °C für 48 h gesintert. Die temperaturbehandelten LiTaO_3 -Xerogele besitzen eine Probendicke von 0.4 mm. In Abbildung 5.45 ist die erzeugte SHG-Energie in Abhängigkeit der IR-Energie aufgetragen für zwei verschiedene Zusammensetzungen zwischen Lithiummethoxid und Tantaläthoxid. Die stöchiometrische LiTaO_3 -Probe wurde bis 53 mJ Ausgangsenergie auf ihre frequenzverdopplenden Eigenschaften untersucht und erlitt keinen äußerlichen Schaden auf der Probenoberfläche. Bei einer Zusammensetzung zwischen Lithiummethoxid und Tantaläthoxid von 1:1.5 ist die SHG-Effizienz im Vergleich zur stöchiometrischen Probe geringer. Das liegt daran, dass die nicht-stöchiometrische Probe zwei Phasen besitzt: die ferroelektrische LiTaO_3 -Phase

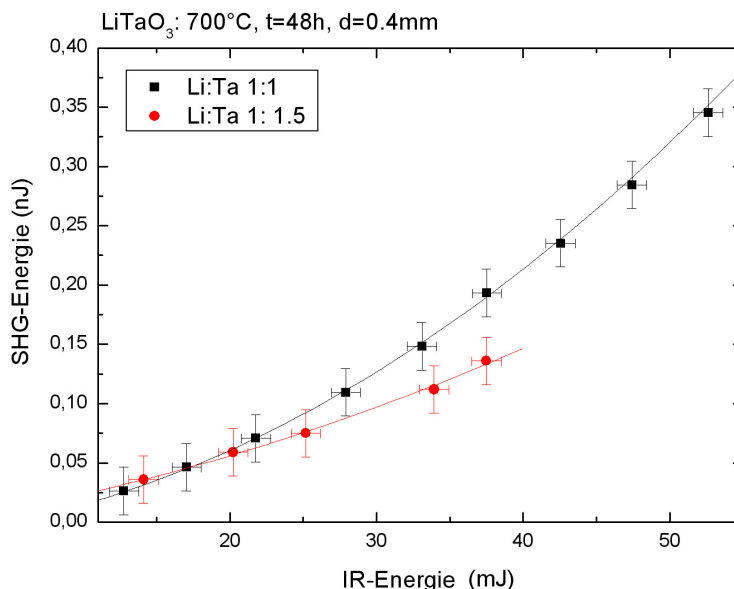


Abbildung 5.45: SHG-Energie in Abhängigkeit der IR-Energie für verschiedene Stöchiometrien von LiTaO₃

und einen Anteil an Tantaloxid Ta₂O₅ (siehe Röntgendiffraktogramm Kapitel 5.4). Die für den SHG-Effekt verantwortliche Phase ist im Vergleich zur stöchiometrischen Probe verringert und kann dadurch weniger SHG erzeugen. Nach der Röntgenanalyse besteht das gesinterte Xerogel mit einem Verhältnis von 1:1.5 zu 88 % (Massenprozent) aus der ferroelektrischen Phase und 12 % (Massenprozent) aus Tantaloxid. Die LiTaO₃-Phase beträgt in Volumenprozent 89 % (Dichte 7.46 g/cm³) und die Ta₂O₅ 11 % (Dichte 8.2 g/cm³). Vergleicht man die beiden Messkurven in Abbildung 5.45, dann müsste die nicht-stöchiometrische Messkurve eine 11 % geringere SHG-Energie auf Grund der Fremdphasen besitzen. Bei 20 mJ hat die 1:1.5-Kurve einen 7 % kleineren Wert als die 1:1-Kurve; bei 27 mJ 20 % und bei 37 mJ 37 %. Das heißt, dass die 1:1.5-Kurve gegenüber der Kurve der stöchiometrischen Probe abflacht. Der Grund dafür ist, dass die Probenoberfläche bei Eingangsenergien größer als 20 mJ zerstört wird. Das nicht-stöchiometrische Xerogel konnte nur bis zu einer Ausgangsenergie von 38 mJ gemessen werden, da die Oberfläche sich während des Bestrahlens schwarz färbte und die SHG-Energie abnahm. Das kann an der Eigenabsorption der Probe liegen. Tantaloxid ist bei 500 nm 65 % transparent und bei 1000 nm wurde eine Transmission von 80 % gemessen [112, 113]. LiTaO₃ ist zwischen 275 nm-5.5 µm transparent mit einer Transmission von 75 % [114, 115]. Das bedeutet, dass zu der Absorption von LiTaO₃ noch die Absorption von Ta₂O₅ hinzukommt. In einer Arbeit von Wolf 1986 [116] wurde mit einem Nd:YAG Laser Ta₂O₅ auf seine Zerstörschwelle bei 530 nm und 1060 nm untersucht. Bei 530 nm

wurde beobachtet, dass die Zerstörschwelle (von $2\text{--}30\text{ J/cm}^2$) in Abhängigkeit der Absorption A bei $A=5\cdot 10^{-3}$ stark abnimmt; bei 1060 nm ist der Wert $2\cdot 10^{-3}$. Das heißt, dass schon bei geringen Absorptionen Ta_2O_5 zerstört wird.

Unter Phasenanpassungs- oder Quasi-Phasenanpassungsbedingungen wächst die SHG-Intensität quadratisch mit der Eingangsenergie. Die Kurven in Abbildung 5.45 sind ein Polynom zweiten Grades mit einem linearen und quadratischen Anteil. Die ermittelte Funktion, welche an die stöchiometrischen Messpunkte angefitet wurden lautet: $E_{SHG}^{LTO} = (0.0009 \pm 0.0001) \cdot E_{IR} + (0.00011 \pm 3 \cdot 10^{-6}) \cdot E_{IR}^2$ ($R^2=0.99933$). Der lineare und quadratische Anteil ist ungefähr gleich gewichtet. Wie im Kapitel 2.2.5 beschrieben steigt für ein System bestehend aus ungeordneten 180° Domänen bei kleinen Eingangsintensitäten die SHG-Intensität linear an [32]. Basierend auf Morzovs Arbeit und unter der Annahme, dass die ferroelektrischen Domänen des gesinterten LiTaO_3 -Xerogels vergleichbar sind mit den ungeordneten 180° Domänen, folgt daraus, dass sich die Messdaten in einer Übergangsregion befinden, von dem linearen in den quadratischen Teil.

LiNbO_3 -Xeroge

In Abbildung 5.46 ist die SHG-Energie in Abhängigkeit der Eingangsenergie für drei

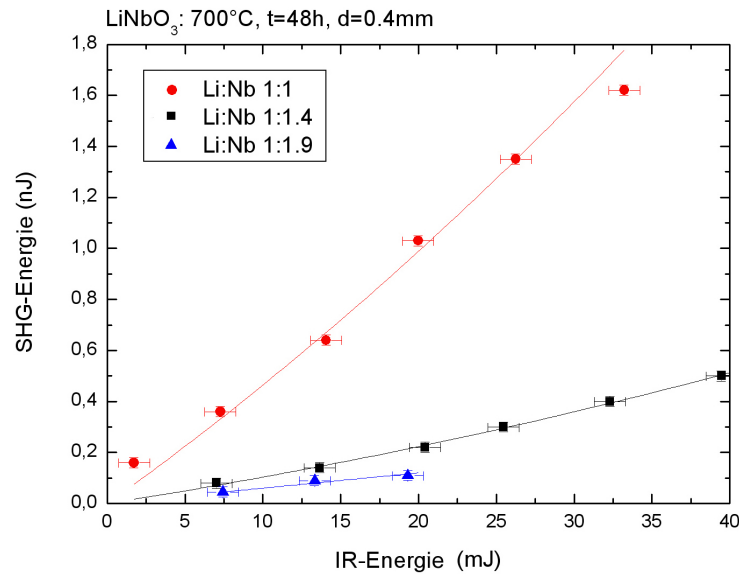


Abbildung 5.46: SHG-Energie in Abhängigkeit der IR-Energie für verschiedene Stöchiometrien von LiNbO_3

verschiedene Zusammensetzungen zwischen Lithiummethoxid und Niobiummethoxid aufgetragen. Die Lithiumniobat-Xeroge sind bei 700°C für 48 h gesintert worden. Die Dicke der Proben beträgt 0.4 mm . An die Messpunkte wurden Polynome zweiten Grades mit

Nulldurchgang gefittet. Die stöchiometrische (1:1) und nicht-stöchiometrische (1:1.4) Kurven wurden von 2.5-40 mJ Eingangsenergie mit dem infraroten Strahl bestrahlt und erlitten keinen äußerlichen Schaden. Im Vergleich zur stöchiometrischen Probe, besitzt das nicht-stöchiometrische Xerogel mit der Zusammensetzung von Lithiummethoxid zu Niobiummethoxid von 1:1.4 eine deutlich geringere SHG-Effizienz. Bei einer Infrarotenergie zwischen 5 und 40 mJ hat die stöchiometrische Probe einen 3.4-4.5-mal so großen SHG-Wert, wie die 1:1.4-Probe. Wird die Niobiummethoxid Konzentration während der Sol-Gel-Synthese auf 1:1.9 (LiEt:NbEt) erhöht, dann sinkt die SHG-Energie im Vergleich zur 1:1.4-Probe nochmal um 58 %. Wie in den Röntgendiffraktogrammen schon gesehen, beträgt die LiNb_3O_8 -Phase 78 % (entspricht 79 Vol.-%) (von Li:Nb=1:1.9). Durch den hohen nicht azentrischen Fremdphasenanteil wird die für die SHG-Intensität verantwortliche ferroelektrische Phase reduziert und nur 21 % der Probe können SHG erzeugen.

Die 1:1.9-Probe wurde nur bis zu einer Eingangsenergie von 20 mJ untersucht. Schon ab 17 mJ erlitt die Probenoberfläche Schäden durch die Laserpulse und die SHG-Energie nahm dadurch stark ab. Wie oben schon erwähnt, ist die an die Messpunkte des stöchiometrischen LiNbO_3 angepasste Kurve ein Polynom zweiten Grades mit einem linearen und quadratischen Anteil: $E_{SHG}^{LNO} = (0.0434 \pm 0.004) \cdot E_{IR} + (0.0003 \pm 0.0001) \cdot E_{IR}^2$ ($R^2=0.9958$).

5.8 Vergleich von LiNbO_3 - und LiTaO_3 -Xerogelen

Vergleicht man die Sol-Gel hergestellten und anschließend bei 700°C gesinterten Lithiumtantalat und Lithiumniobat-Xerogele miteinander, so ist zu erkennen, dass die stöchiometrische LiNbO_3 -Messkurve deutlich über der Messkurve der LiTaO_3 -Probe liegt (siehe Abbildung 5.47). Beide Materialien haben unterschiedliche d_{eff} -Werte. Für

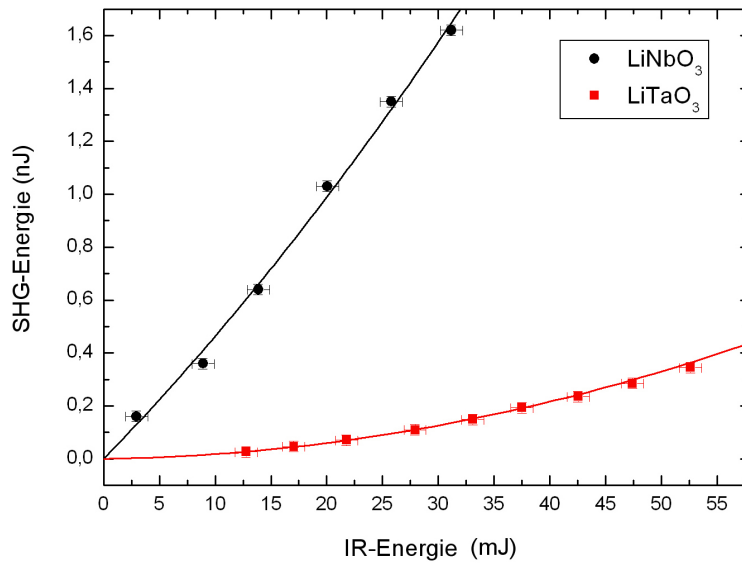


Abbildung 5.47: Vergleich der SHG-Energien zwischen LiNbO_3 und LiTaO_3

Lithiumniobat ist $d_{\text{eff}}=16\text{ pmV}^{-1}$ und Lithiumtantalat für ist $d_{\text{eff}}=8.9\text{ pmV}^{-1}$ (siehe Kapitel 2.3). Die SHG-Intensität ist propotional zum d_{eff} -Wert. Das heißt, dass die beiden Kurven sich um eine konstanten Wert voneinander unterscheiden sollten. Das angefitte Polynom des stöchiometrischen Lithiumniobat-Xerogels ($\text{Li:Nb}=1:1$) besitzt einen stärkeren gewichteten linearen Anteil, als das Polynom des LiTaO_3 -Xerogels ($\text{Li:Ta}=1:1$). Das hat zur Folge, dass bei Energien von 12 mJ-30 mJ die Beziehung zwischen LiNbO_3 und LiTaO_3 nicht konstant ist. In Abbildung 5.48 sind aus den SHG-Messwerten in Abbildung 5.47 des LiTaO_3 -Xerogels und des LiNbO_3 -Xerogels der Quotient gebildet worden. Nach der Theorie von Morozov ist für ungeordnete 180° Domänen und kleine Eingangsintensitäten die Intensitätsabhängigkeit linear, d.h. die erzeugte SHG-Intensität ist proportional zur Eingangsintensität. Der Bereich der kleinen Eingangsintensitäten für welchen diese Aussage gilt, kann allerdings materialabhängig sein, so dass für das Lithiumniobat der lineare Anteil stärker gewichtet bleibt (im Vergleich zum quadratischen Anteil), als bei Lithiumtantalat. Auch kann die nicht konstante Beziehung an der Messtechnik liegen. Gemessen wurde die erzeugte, diffuse SHG-Energie

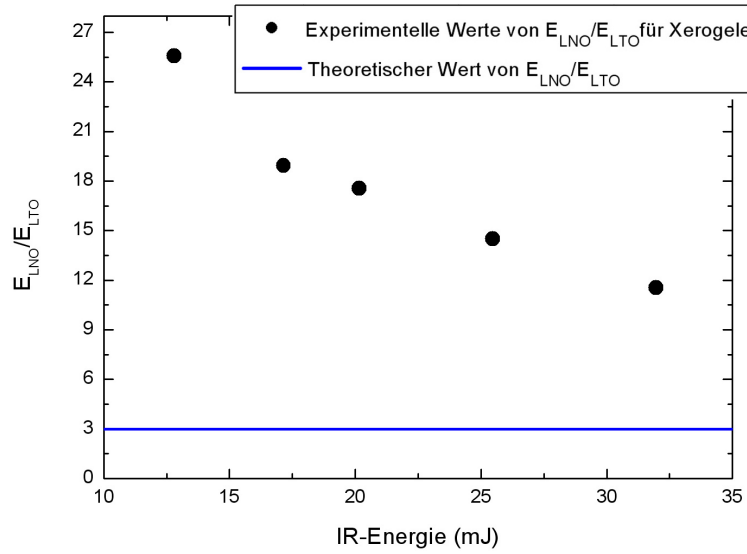


Abbildung 5.48: Quotient der SHG-Energien des LiTaO_3 -Xerogels und des LiNbO_3 -Xerogels

in Transmission, so dass nur ein geringer Teil der erzeugten grünen Strahlung detektiert werden konnte. Der Verlauf könnte sich beim Aufintegrieren mittels eines Hohlspiegels ändern. Bei größeren Energien (größer 30 mJ) tritt wieder die konstante Beziehung in Kraft. Die Konstante nimmt bei diesen nicht-geordneten Materialien einen Wert von 10 an.

Aus dem Vergleich der beiden gesinterten, stöchiometrischen Xerogelen (LiNbO_3 und LiTaO_3) kann geschlussfolgert werden, dass sich bei kleinen Eingangsenergien die Proben wie ungeordnete 180° Domänen verhalten (siehe Morozov [32]) und bei größeren Energien wie Einkristalle.

5.8.1 Integration der Intensität mittels Hohllellipsoid

Im allgemeinen wurden die SHG-Energien gesintertter Xerogele in Transmission gemessen. Wie schon erwähnt könnte sich der Verlauf der Messdaten verändern, wenn die ganze diffuse Strahlung eingefangen und detektiert wird. Daher wurde ein Hohllellipsoid verwendet, um das in Reflexion erzeugte Licht auf einen Punkt in Transmission zu detektieren. Der Aufbau war identisch mit dem Aufbau in Kapitel 4.4, nur dass an der Probenstelle ein Hohllellipsoid (Reflektor) angebracht wurde und ein Kondensor (siehe Abbildung 5.49). Das Hohllellipsoid besitzt einen Brennpunkt im inneren des Ellipsoids und außerhalb. Im ersten Brennpunkt wurde die Probe angebracht und im zweiten Brennpunkt abgebildet. Da es sich bei der Probe nicht um eine Punktquelle handelt,

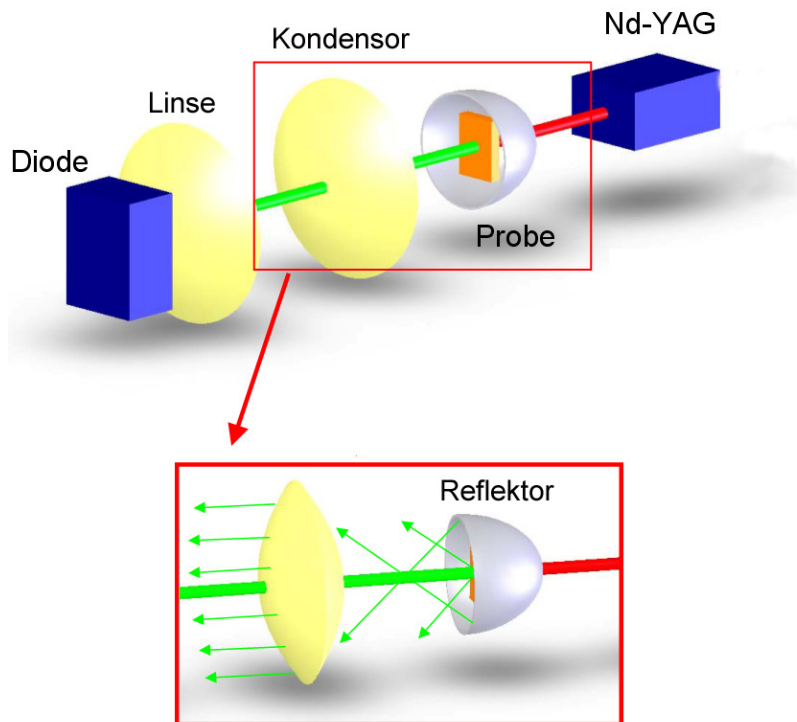


Abbildung 5.49: Ausschnitt des optischen Aufbaus mit Hohlkugelspiegel

sondern um eine Lichtquelle mit Ausdehnung, besaß die Abbildung einen Durchmesser von 1 cm. Der Brennpunkt des Kondensors wurde auf die Abbildung fokussiert und paralleles Licht wurde in Richtung der Silizium-Diode erzeugt. Das parallele Licht ging durch den IR-Spiegel, einen Bandpassfilter, eine Linse, Abschwächern, einen weiteren Bandpassfilter und schließlich zur Silizium-Diode. Die abgebildete und eingefangene Strahlung, welche auf die Diode fokussiert wurde, besaß einen Durchmesser von ca. 1 cm. Die Detektorfläche war 0.5 mm^2 . In Abbildung 5.50 ist für eine LiTaO_3 -Probe, welche bei 900° für 24 h gesintert worden ist, die SHG-Energie mit und ohne Hohlkugelspiegel gegen die Eingangsenergie aufgetragen. Die Probe ohne den Reflektor wurde wie im Kapitel 4.4 beschrieben in Transmission gemessen. Die Referenz-Kurve ist ein Polynom zweiten Grades mit einem linearen und quadratischen Anteil. Deutlich ist zu erkennen, dass die Steigung der Hohlkugelspiegel-Kurve größer und das quadratische Verhalten ausgeprägter ist, als bei der Referenzprobe. Das heißt, dass beide Kurven eine andere Fitfunktion besitzen und das Verhältnis zwischen b/a ($y = a * x + b * x^2$) für beide Kurven verschieden ist, obwohl für beide Messungen die gleiche Probe verwendet wurde. Daraus läßt sich schließen, dass bei ungeordneten Materialien, die Beziehung

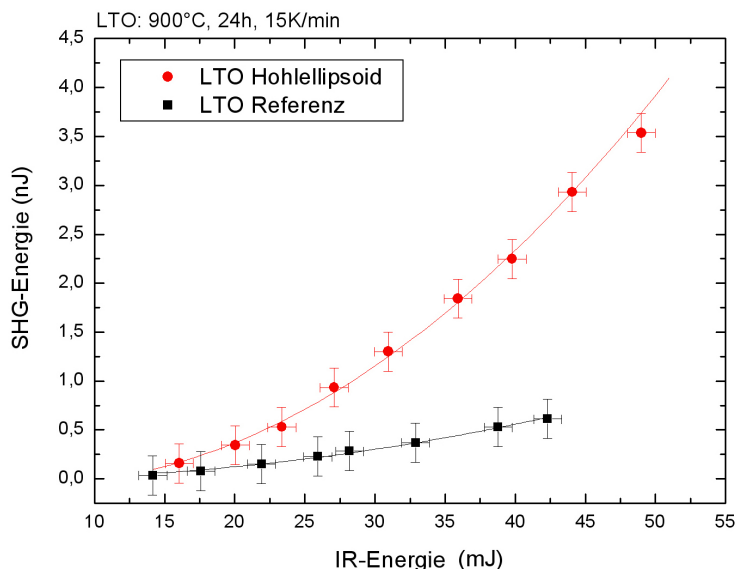


Abbildung 5.50: SHG-Energie in Abhängigkeit der IR-Energie mit und ohne Reflektor

zwischen erzeugten Energien und Eingangsenergie stark von dem Messaufbau abhängt. Daher ist die Wichtung zwischen dem quadratischen und dem linearen Teil abhängig von dem Messverfahren.

Auch mit dem Hohllellipsoid konnte nicht die gesamte generierte Strahlung eingefangen werden. Es konnte ein großer Teil der Strahlung in Reflexion auf Grund der großen Eintrittsöffnung (22 mm) nicht reflektiert werden. Auch das erzeugte Licht in Transmission konnte nicht komplett eingefangen werden, so dass insgesamt zwischen 14-50 mJ das 2 bis 6.5-faches an SHG-Energie detektiert worden ist (im Vergleich zur Referenzproben-Energie).

5.8.2 Spezialfälle

In Kapitel 3 wurden außer den LiNbO_3 - und LiTaO_3 -Xerogelen auch weitere Proben hergestellt, um diese auf ihre frequenzverdoppelnden Eigenschaften zu untersuchen. Die vorgestellten Misch-Xerogelee aus Siliziumdioxid, hergestellt aus TEOS und der flüssigen LiTaO_3 -Lösung haben wenig bis keine SHG-Effekte gezeigt, so dass mit der Diode nichts detektiert werden konnte. Der Anteil an Siliziumdioxid war im Vergleich zum LiTaO_3 zu gering. Wie im Kapitel 3 schon erwähnt sind die Kaliumlithiumniobat-Gele während des Trocknens zerrissen und konnten daher nicht auf ihre nichtlinearen optischen Eigenschaften (SHG) untersucht werden.

In diesem Abschnitt wird der SHG-Effekt an erfolgreich hergestellten Magnesiumoxid

dotierten Lithiumtantalat und Kaliumniobat dargestellt.

LiTaO_3 :MgO-Xeroge

In Abbildung 5.51 sind die SHG-Energien für eine reine LiTaO_3 -Probe und einer dotierten LiTaO_3 -Probe aufgetragen. Die Proben wurden für 72 h bei 900°C gesintert. Im Ver-

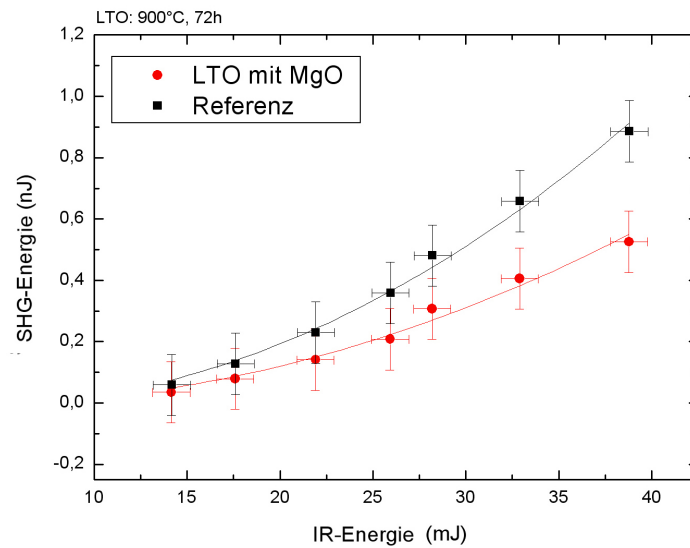


Abbildung 5.51: SHG-Energie in Abhängigkeit der Eingangsenergie für gesintertes LiTaO_3 - und LiTaO_3 :MgO-Xeroge

gleich zur dotierten Probe besitzt das undotierte Xerogel eine höhere SHG-Energie zwischen einer Eingangsenergie von 14-40 mJ. Magnesiumoxid absorbiert 20 % von 532 nm und 15 % von 1064 nm [117]. Daher kann die geringere SHG-Energie durch die zusätzliche Absorption verursacht sein. Jedoch werden MgO dotierte LiNbO_3 -Kristalle resistenter gegenüber einer optischen Zertsörung [118].

KNbO_3 -Xeroge

Die Sol-Gel synthetisierten Kaliumniobat-Xeroge wurden auf ihre frequenzverdoppelnden Eigenschaften untersucht. Stöchiometrische KNbO_3 -Xerogel (KNO1: siehe Kapitel 3) wurden bei 700°C für 48 h gesintert. In Abbildung 5.52 sind die SHG-Energien für zwei verschiedene Dicken der Kaliumniobat-Proben aufgetragen. Zum Vergleich wurde in die Darstellung noch eine Messkurve von LiTaO_3 (LTO1 gesintert bei 700°C für 48 h) aufgenommen. Die 0,1 und 0,2 mm dicken Kaliumniobat-Proben haben beide einen quadratischen Verlauf. Der Verlauf der 0,2 mm dicken Probe besitzt folgende Fitfunktion: $E_{SHG} = (0,0096 \pm 0,0006) \cdot E_{IR} + (0,00021 \pm 0,00001) \cdot E_{IR}^2$

($R^2=0.99898$). Die angepasste Funktion an die 0.1 mm dicke Probe lautet: $E_{SHG} = (0.0019 \pm 0.0002) \cdot E_{IR} + (0.00011 \pm 3 \cdot 10^{-6}) \cdot E_{IR}^2$ ($R^2=0.99915$). Beide Kurven besitzen einen stärkeren linearen Anteil, aber die 0.2 mm Kurve besitzt einen stärkeren quadratischen Anteil als die 0.1 mm Kurve. Das heißt, der lineare Anteil der 0.2 mm dicken Probe geht bei wachsenden IR-Energien schneller in den quadratischen Anteil über, als bei der 0.1 mm dicken Probe. Dies würde sich aber bei einem anderen Messaufbau wieder ändern (siehe Kapitel 5.8.1).

Auffällig ist der weite Bereich der gemessenen SHG-Energien. Bei 70 mJ erlitten die Proben keinen äußerlichen Schaden. Für Einkristalle liegt die optische Zerstörschwelle ($\lambda=527$ nm, 500 ps) bei ca. 4 J/cm^2 für KNbO_3 und für LiNbO_3 bei ca. 0.2 J/cm^2 [119–121]. Das heißt, dass wie bei Einkristallen, die Zerstörschwelle bei Sol-Gel hergestellten KNbO_3 höher liegt als bei LiTaO_3 und LiNbO_3 .

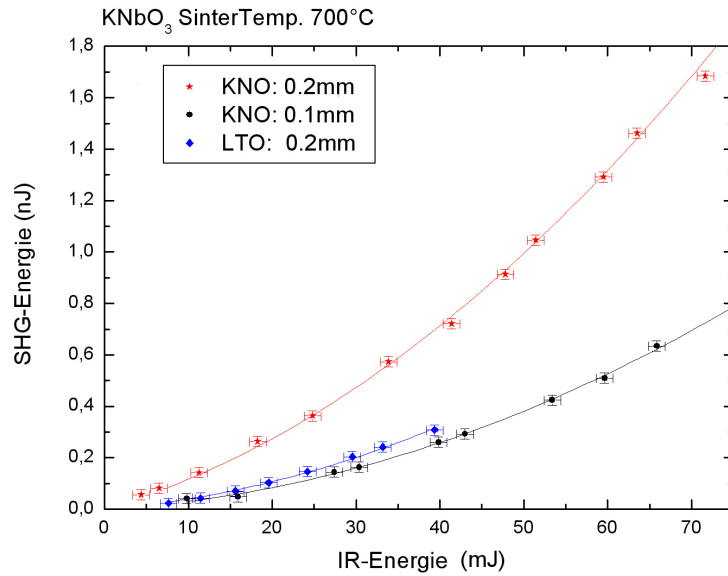


Abbildung 5.52: SHG-Energie in Abhängigkeit der Eingangsenergie für gesinterte KNbO_3 -Xerogele

Kapitel 6

Zusammenfassung

Ziel war es, ferroelektrische Monolithe aus dem Sol-Gel-Verfahren herzustellen, strukturell zu charakterisieren und auf ihre nichtlinearen optischen Eigenschaften zu untersuchen. Die synthetisierten Materialien sind LiTaO_3 -, LiNbO_3 - und KNbO_3 -Xerogele. Für LiTaO_3 wurden als Ausgangsmaterialien Lithiummethoxid und Tantalmethoxid verwendet. Zu diesen wurde Ethanol und Essigsäure hinzugemischt. Diese Lösung bildeten nach dem Mischen kolloidale Teilchen, die zu einem dreidimensionalen Netzwerk agglomerieren. Die Gelierung benötigte einen Tag im Trockenschrank bei ca. 50°C . Das so erzeugte Gel ist offenporig und wurde 1-2 Wochen (je nach Gelgröße) bei ca. 50°C getrocknet. Die Herstellung für LiNbO_3 und KNbO_3 verlief analog. Die Ausgangsmaterialien waren Lithiummethoxid, Niobiummethoxid und Kaliummethoxid, Niobiummethoxid. Alle Xerogele wurden nach dem Trocknen bei verschiedenen Temperaturen (500 - 1150°C) und Haltezeiten (2 h bis zur einer Woche) gesintert. Während des Sinterns haben sich die amorphen Nanokörner zu größeren Körnern verdichtet. Gleichzeitig wurden die amorphen Körner kristallin.

Die ferroelektrischen LiTaO_3 - und LiNbO_3 -Xerogele besitzen eine geringe Porosität. Vor dem Sintern besitzt LiTaO_3 eine spezifische Oberfläche von $6.3\text{ m}^2/\text{g}$ und nach dem Sintern hat die Oberfläche den Wert $3.5\text{ m}^2/\text{g}$. Das heißt, dass die Xerogele sowohl vor als auch nach dem Sintern eine geringe Porosität besitzen. Die LiNbO_3 -Xerogele besitzen ähnliche spezifische Oberflächen. Die TGA-Messungen haben ergeben, dass während Sinterns zwischen 25 - 1000°C die LiTaO_3 -Xerogele einen Massenverlust von 30 % aufweisen. Davon sind 12 % Wasser, die zwischen 25 - 175°C frei werden und 18 % Kohlenstoffketten die im Temperaturintervall 175 - 420°C verdampfen. Der Massenverlust von LiNbO_3 während des Sinterns tritt bei den gleichen Temperaturen wie bei LiTaO_3 auf. Es wurde ein höherer Gesamtmassenverlust von 43 % gemessen. Rasterelektronenmikroskop-Aufnahmen dienten der Korngrößenbestimmung. Werden LiTaO_3 -Xerogele bei 1100°C gesintert und variiert man die Haltezeiten von 2 h-192 h,

dann wachsen die Körner von $0.6\ \mu\text{m}$ bei 2 h auf $1.7\ \mu\text{m}$ bei 192 h. Hält man die Sinterzeit konstant auf 48 h und variiert die Temperatur von 700 bis $1150\ ^\circ\text{C}$, dann Wachsen die Körner von 250 nm auf 840 nm. Die Korngröße muss nicht zwingend der Kristallitgröße entsprechen. Untersucht man die Proben mit Hilfe von Röntgenpulverdiffraktogrammen, dann kann man bei kleinen Kristalliten deren Größe aus der Linienverbreiterung der Peaks bestimmen. Die 250 nm großen Körner des LiTaO_3 -Xerogels, welches bei $700\ ^\circ\text{C}$ für 48 h gesintert worden ist, besitzt eine mittlere Kristallitgröße von 109 nm. Das heißt, dass die Körner um einen Faktor 2.3 größer sind als die Kristallite. Im Mittel besteht also ein Korn aus zwei Kristalliten. Vergleicht man die Korn- und Kristallitgrößen von LiTaO_3 bei $900\ ^\circ\text{C}$, so besitzen die Kristallite (564 nm) die gleiche Größe, wie die Körner (560 nm). Das heißt ein Korn besteht aus einem Kristallit. Die Korn- und Kristallitgrößen von LiNbO_3 bei $700\ ^\circ\text{C}$ und 48 h besitzen ungefähr die gleiche Größe. Röntgenographisch wurde die Größe 283 nm bestimmt und optisch im Rasterelektronenmikroskop zu 250 nm. Vergleicht man das Wachstum der Körner von LiTaO_3 und LiNbO_3 ist zu erkennen, dass die LiNbO_3 -Körner deutlich schneller wachsen bei gleicher Temperatur und Sinterzeit. So ist bei einer Sinterzeit von nur 48 h bei einer Temperatur von $1100\ ^\circ\text{C}$ kein Korn mehr unter dem Rasterelektronenmikroskop zu erkennen. Unabhängig von der Linienverbreiterung, die durch die kleinen Kristallite entsteht, existieren im Röntgendiffraktogramm Linienverbreiterungen, die auf Grund von Gitterdehnungen erzeugt werden. Für LiTaO_3 wurde ermittelt, dass mit zunehmender Temperatur die Gitterspannungen sinken. Das heißt, dass der Grad an Kristallinität bei höheren Temperaturen steigt. Als dritte Information, neben der Kristallitgröße und den Gitterspannungen, kann aus den Röntgendiffraktogrammen die Phasenreinheit bestimmt werden. Bei einer Zusammensetzung von 1:1 von Lithiummethoxid zu Tantalhexoxid und einer Sintertemperatur von $500\text{--}1100\ ^\circ\text{C}$ (48 h) liegt das Material immer rein in der ferroelektrischen Phase vor. Erhöht man die Temperatur auf $1150\ ^\circ\text{C}$ werden Phasen separiert zu Ta_2O_5 , Li_3TaO_4 , LiTa_3O_8 und LiTaO_3 . Das heißt, dass die ferroelektrische LiTaO_3 -Phase durch die weiteren Phasen reduziert wird. Ähnlich macht sich eine nicht-stöchiometrische Zusammensetzung bemerkbar. Bei einem Verhältnis von 1:1.5 und 1:2.4 von Lithiummethoxid zu Tantalhexoxid tritt als Nebenphase $\text{L-Ta}_2\text{O}_5$ auf und der Anteil an LiTaO_3 wird reduziert. Die Phasenseparation macht sich dann in der SHG-Effizienz bemerkbar, da zur Erzeugung der zweiten Harmonischen die ferroelektrische LiTaO_3 -Phase verantwortlich ist.

Die SHG-Energien für die Sol-Gel hergestellten ferroelektrischen Xerogele wurden in Abhängigkeit der Eingangsenergien, der Probendicken, der chemischen Zusammensetzungen und der Korngrößen gemessen. Auf die Proben wurde ein 1064 nm Laserstrahl gepulst. Die Proben haben aufgrund der ungeordneten Polarisationsrichtungen und des Brechungsindexunterschiedes zwischen Material (ca. $n=2.2$) und Lufteinschlüssen ($n=1$)

eine diffuse 532 nm Strahlung erzeugt. Ein geringer Teil des generierten Lichtes wurde in Transmission detektiert. Die SHG-Energie in Abhängigkeit der Eingangsenergie besitzt ein quadratisches Verhalten mit einem linearen Anteil. Der quadratische Part stimmt mit der Theorie für Einkristalle überein. Der lineare Teil wurde in einer theoretischen Arbeit von Morozov [32] erklärt. So wurde gezeigt, dass bei ungeordneten 180° Domänen und kleinen Eingangsintensitäten die Abhängigkeit zwischen erzeugten und einfallenden Intensität linear verläuft und erst bei größeren Intensitäten die Beziehung wieder quadratisch wird. Es konnte also durch die gesinterten ferroelektrischen Xerogele gezeigt werden, dass dies auch für völlig zufällig verteilte Polarisationsrichtungen im Material gilt. Auch konnte nachgewiesen werden, dass die SHG-Energie in Abhängigkeit der Probendicke linear verläuft, was nicht in Einklang mit der Theorie für Einkristalle steht. Für Einkristalle steigt die SHG-Intensität mit dem Quadrat der Dicke. Für ungeordnete Materialien wurde der lineare Verlauf theoretisch von Vidal ermittelt [9]. Die Abhängigkeit der zweiten Harmonischen von der Korngröße wurde für $0.25\text{-}2\text{ }\mu\text{m}$ Körner beobachtet. Für Korngrößen zwischen 0.25 bis $0.83\text{ }\mu\text{m}$ nimmt die SHG-Energie mit der Korngröße zu. Die Reduzierung der SHG-Energie auf Grund einer nicht-stöchiometrischen Zusammensetzung wurde und damit verbunden eines Anteils an Fremdphasen wurde für LiTaO_3 und LiNbO_3 beobachtet.

Getestet wurde mit einem Hohlzylinder, ob die SHG-Energie beim Einfangen der diffusen Strahlung in Reflexion auf einen Punkt größer wird und ob der Verlauf der SHG-Energie in Abhängigkeit der IR-Energie sich verändert. Es wurde beobachtet, dass die SHG-Energie ungefähr um ein Faktor fünf steigt, sobald die Strahlung in Reflexion auch detektierbar wird.

Abschließend wurde noch untersucht, ob das Sol-Gel hergestellte Kaliumniobat-Xerogel und ein Magnesiumoxid dotiertes LiTaO_3 -Xerogel frequenzverdoppelnde Eigenschaften besitzen. Für $\text{LiTaO}_3\text{:MgO}$ ist die SHG-Energie im Vergleich zum reinen LiTaO_3 -Xerogels reduziert, was an der Absorption des Magnesiumoxides liegen kann. Die SHG-Energie des KNbO_3 -Xerogels steigt wie bei LiTaO_3 und LiNbO_3 quadratisch mit der Eingangsenergie.

Kapitel 7

Ausblick

Die Herstellung neuer Materialien mit nichtlinearen optischen Eigenschaften ist seit vielen Jahren Gegenstand der Forschung. Die in dieser Arbeit aus dem Sol-Gel-Verfahren hergestellten und charakterisierten ferroelektrischen Materialien stellen die Grundlage für weitere Untersuchungen dar. Es wurde gezeigt, dass die Sol-Gel-Synthese ein einfaches und schnelles Herstellungsverfahren ist, um ferroelektrische Materialien herzustellen. Die gemessenen optisch nichtlineare Eigenschaften, speziell SHG, sind Basis und Anhaltspunkt für neue verbesserte Herstellungsmethoden in Hinblick auf eine Anwendung in der Optik. Möglich wäre die ferroelektrischen Xerogele als diffuse Leuchtmaterialien in z.B. Displays einzusetzen. Dieses Material benötigt keine Phasenanpassung und kann daher über einen weiten Spektralbereich die Frequenz im Sichtbaren verdoppeln. Eine Erhöhung des Wirkungsgrades muss allerdings noch erfüllt werden. Das kann zum Beispiel durch Modifikationen in der Synthese erreicht werden. So wäre es denkbar, dass bei einer gezielten polaren Ausrichtung der Körner, die SHG-Effizienz deutlich erhöht wird und Streuphänomene reduziert werden. Das kann realisiert werden, indem während des Sintervorganges das Kornwachstum in Richtung eines angelegten elektrischen Feldes vollzogen wird.

Für eine mögliche Anwendung in der Optik müssen die Xerogele nach dem Sintervorgang ihre Transparenz beibehalten. Bisher waren die synthetisierten und gesinterten Xerogele immer weiß. Die weiße Farbe des Materials kommt durch zwei Phänomene zustande. Zum einen wird Licht an Körnern mit einem mittleren Durchmesser um $1\text{ }\mu\text{m}$ gestreut und läßt das Material weiß erscheinen. Zum anderen wäre das Material mit Körnern um $1\text{ }\mu\text{m}$ transparent, wenn sich keine Poren mehr im Inneren befinden würden. Die Brechungsindex-Unterschiede bewirken ebenfalls Streuungen.

Daher würde Transparenz möglich sein, wenn einer der folgenden Punkte erreicht würde:

1. Herstellung von Materialien mit kleineren oder sehr viel größeren Korngrößen.
2. Herstellung von Hybrid-Xerogelen (Misch-Xerogele), z.B. $\text{TiO}_2\text{-LiTaO}_3$.

3. Herstellung von Materialien ohne Poren.

Für alle drei Lösungsansätze muss ein Kompromiss eingegangen werden. Zu Punkt 1 ist zu sagen, dass wenn die Korngrößen auf einige Nanometer reduziert sind, gäbe es für den benötigten Spektralbereich keine Streuung, aber dafür ist der SHG-Effekt wesentlich geringer als für Körner im Bereich der Kohärenzlänge (einige Mikrometer). Wenn die ferroelektrische Lösung mit einer Lösung vermischt wird, welche im getrockneten und gesinterten Zustand transparent ist, kann dadurch Transparenz des Hybrid-Xerogels gewährleistet sein. Allerdings wird die ferroelektrische Phase durch den Anteil der neuen Phase (TiO_2) reduziert. Daher muss das Fremdmaterial ebenfalls azentrisch sein, um einen ausreichenden SHG-Effekt zu detektieren. Bewußt wurde hier Titandioxid gewählt, da es in den Konfigurationen Anatase und Rutil azentrisch ist. Außerdem kann TiO_2 aus der Sol-Gel-Synthese gewonnen werden. Der Grund, warum TiO_2 nach dem Sintern immer noch transparent ist, liegt nahe. Die während des Sinterns wachsenden Körner liegen noch im Nanometerbereich (10 nm) und streuen daher nicht das sichtbare Licht. Dies wurde schon im Labor getestet.

Im dritten Fall, d.h. die Herstellung von Materialien ohne Poren, würde das Material keine lokalen Unterschiede im Brechungsindex (zwischen Luft und Material) aufweisen und somit würden keine Streuungen auftreten. Deshalb sollte dadurch das Material ausreichend transparent sein. Dazu könnte das Xerogel z.B. heißgepreßt oder heißisostatisch gepreßt werden.

Kapitel 8

Anhang

Maxwellschen Gleichungen

Gleichung 2.25 wird aus dem Maxwell-Faraday- und dem Ampère-Gesetz gewonnen:

$$\nabla \times \mathbf{H} = \frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} \quad (8.1)$$

$$\nabla \times \mathbf{E} = -\frac{1}{c} \frac{\partial}{\partial t}(\mu \mathbf{H}) \quad (8.2)$$

$$\mathbf{D} = \epsilon \mathbf{E} + 4\pi \mathbf{P} \quad (8.3)$$

H ist das magnetische Feldstärke, D ist elektrische Flussdichte, c ist die Lichtgeschwindigkeit, μ ist die magnetische Permeabilität und ϵ ist die dielektrische Konstante. $\mathbf{P}$ ist hier die nichtlineare Polarisation. Beziehung 2.25 lässt sich mit $\mu=1$ wie folgt herleiten:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \mathbf{D} &= \frac{\partial}{\partial t} \epsilon \mathbf{E} + \frac{\partial}{\partial t} 4\pi \mathbf{P} \\ \frac{\partial^2}{\partial t^2} \mathbf{D} &= \frac{\partial^2}{\partial t^2} \epsilon \mathbf{E} + \frac{\partial^2}{\partial t^2} 4\pi \mathbf{P} \end{aligned} \quad (8.4)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \mathbf{D} &= c \frac{\partial}{\partial t} \nabla \times \mathbf{H} = c \nabla \times \frac{\partial}{\partial t} \mathbf{H} \\ &= c \nabla \times (\nabla \times \mathbf{E} (-\frac{c}{\mu})) = -\frac{c^2}{\mu} \nabla \times (\nabla \times \mathbf{E}) \\ &= -\frac{c^2}{\mu} (\nabla(\nabla \cdot \mathbf{E}) - \nabla^2 \mathbf{E}) \text{ mit } \nabla \cdot \mathbf{E} = 0 \\ &= \frac{c^2}{\mu} \nabla^2 \mathbf{E} \end{aligned} \quad (8.5)$$

Setzt man Gleichungen (8.4) und (8.5) gleich folgt:

$$\nabla^2 \mathbf{E} = \frac{\partial^2}{\partial t^2} \epsilon \mathbf{E} + \frac{\partial^2}{\partial t^2} 4\pi \mathbf{P} \quad (8.6)$$

$$(8.7)$$

Gitterparameter und R-Werte für die Profil-Anpassung in Kapitel 5.4

LiTaO₃-Xerogel. Abbildung 5.24

Raumgruppe	<i>R3c</i> (161)
R_{exp} (%)	5.77
R_p (%)	4.78
R_{wp} (%)	6.83
χ^2 (1)	1.4
a (Å)	5.151(9)
c (Å)	13.773(4)
V (Å ³)	316.6
K _{$\alpha_{1,2}$} (nm)	1.54189, 1.54439

Tabelle 8.1: Stöchiometrisches LiTaO₃ (LTO1) gesintert bei 700°C für 48 Stunden.

Nicht-stöchiometrisches LiTaO₃-Xerogel (Li:Ta=1:1.5). Abbildung 5.26

	LiTaO ₃	<i>L</i> -Ta ₂ O ₅	R-Werte
Raumgruppe	<i>R3c</i> (161)	<i>C2mm</i> (8)	R_{exp} (%)=17.02
a (Å)	5.151(8)	6.185(0)	R_p (%)=18.7
b (Å)		40.255(9)	R_{wp} (%)=17.9
c (Å)	13.755(5)	3.890(2)	χ^2 (1)=1.11
α (°)	90	90	
β (°)	90	90	
γ (°)	120	90	
Massenanteil (%)	88	12	

Tabelle 8.2: Nicht-Stöchiometrisches LiTaO₃ (LTO2: LiEt:TaEt=1:1.5) gesintert bei 700°C für 48 Stunden. $K_\alpha=0.7093$ nm

Nicht-stöchiometrisches LiTaO₃-Xerogel (Li:Ta=1:2.4). Abbildung 5.27

	LiTaO ₃	<i>L</i> -Ta ₂ O ₅	R-Werte
Raumgruppe	<i>R3c</i> (161)	<i>C2mm</i> (8)	$R_{exp}=28.48\%$
a (Å)	5.152(9)	6.191(4)	$R_p=31.1\%$
b (Å)		40.245(6)	$R_{wp}=30.2\%$
c (Å)	13.755(9)	3.892(7)	$\chi^2=1.12$
α (°)	90	90	
β (°)	90	90	
γ (°)	120	90	
Massenanteil (%)	59	41	

Tabelle 8.3: Nicht-Stöchiometrisches LiTaO₃ (LTO4: LiEt:TaEt=1:2.4) gesintert bei 700 °C für 48 Stunden. $K_\alpha=0.7093$ nm

LiTaO₃-Xerogel gesintert bei 1150 °C für 48 h. Abbildung 5.29

	LiTaO ₃	Li ₃ TaO ₄	Ta ₂ O ₅	R-Werte
Raumgruppe	<i>R3c</i> (161)	<i>Pmma</i> (51)	<i>C2mm</i> (8)	
a (Å)	5.15841	16.74100	5.99899	$R_{exp}=7.24\%$
b (Å)		3.84575	43.54506	$R_p=8.37\%$
c (Å)	13.77235	8.89405	3.87208	$R_{wp}=12.8\%$
α (°)	90	90	90	$\chi^2=3.14$
β (°)	90	90	90	
γ (°)	120	90	90	
Massenanteil (%)	95	3	2	

Tabelle 8.4: Stöchiometrisches LiTaO₃ (LTO1) gesintert bei 1150 °C für 48 h. $K_\alpha=0.7093$ nm

LiTaO₃-Xerogel gesintert bei 1150 °C für 1 Woche. Abbildung 5.30

	LiTaO ₃	LiTa ₃ O ₈	Ta ₂ O ₅	R-Werte
Raumgruppe	<i>R3c</i> (161)	<i>Pmma</i> (51)	<i>C2mm</i> (8)	
a (Å)	5.157(2)	16.69885	5.99590	$R_{exp}=2.74\%$
b (Å)		3.86144	43.61214	$R_p=6.41\%$
c (Å)	13.777(8)	8.93259	3.87007	$R_{wp}=8.81\%$
α (°)	90	90	90	$\chi^2=10.3$
β (°)	90	90	90	
γ (°)	120	90	90	
Massenanteil (%)	84	9	7	

Tabelle 8.5: Stöchiometrisches LiTaO₃ (LTO1) gesintert bei 1150°C für 1 Woche.
 $K_\alpha=0.7093\text{ nm}$

LiNbO₃-Xerogel. Abbildung 5.31

Raumgruppe	<i>R3c</i> (161)	R-Werte	
a (Å)	5.143(4)		
b (Å)		R_{exp} (%)	8.55
c (Å)	13.842(7)	R_p (%)	6.45
α (°)	90	R_{wp} (%)	10.06
β (°)	90	χ^2 (1)	1.39
γ (°)	120		

Tabelle 8.6: Stöchiometrisches LiNbO₃ (LNO1) gesintert bei 700°C für 2 h.
 $K_{\alpha_1}=1.5406\text{ nm}$, $K_{\alpha_2}=1.54439\text{ nm}$

Nicht-stöchiometrischen LiNbO₃-Xerogel (Li:Ta=1:2.4). Abbildung 5.31

Raumgruppe	$R3c$ (161)	$P2_1/a$	R-Werte	
a (Å)	5.147(9)	15.264(1)	R_{exp} (%)	11.88
b (Å)		5.032(4)		
c (Å)	13.845(2)	7.456(5)	R_p (%)	10.1
α (°)	90	90	R_{wp} (%)	13.4
β (°)	90	107.335(0)	χ^2 (1)	1.27
γ (°)	120	90		
Massenanteile (%)	22	78		

Tabelle 8.7: Nicht-stöchiometrisches LiNbO₃ (LNO3) gesintert bei 700°C für 48 h.
 $K_\alpha=0.7093\text{ nm}$

KNbO₃-Xerogel. Abbildung 5.33

	orthorombisch	tetragonal	R-Werte	
Raumgruppe	$Amm2$ (38)	$P4mm$ (99)	R_{exp} (%)	12.36
a (Å)	5.736(8)	3.997	R_p (%)	8.87
b (Å)	4.014(6)		R_{wp} (%)	13.33
c (Å)	5.721	4.063	χ^2 (1)	1.16
$\alpha=\beta=\gamma$ (°)	90	90		

Tabelle 8.8: Stöchiometrisches KNbO₃ (KNO1) gesintert bei 700°C für 48 h.
 $K_{\alpha_1}=0.7093\text{ nm}$

Gitterparameter, Atompositionen und R-Werte für die Rietveld-Analyse in Kapitel 5.4 und 5.5

LiTaO₃-Phase (Li:Ta=1:1.5). Abbildung 5.26

Name	x	y	z	Biso	Occ
Li1	0.00000	0.00000	0.27945	-2.98523	0.33333
T1	0.00000	0.00000	0.00000	0.15563	0.33333
O3	0.05487	0.35377	0.07450	-0.13800	1.00000

Tabelle 8.9: Atompositionen, Temperaturfaktor Biso und Zähligkeit Occ von LiTaO₃ (1:1.5) gesintert bei 700°C für 48 h (Raumgruppe R3c)

LiTaO₃-Phase (Li:Ta=1:2.4). Abbildung 5.27

Name	x	y	z	Biso	Occ
Li1	0.00000	0.00000	0.26323	-3.80244	0.33333
T1	0.00000	0.00000	0.00000	0.10250	0.33333
O3	0.05457	0.37838	0.07362	0.07362	1.00000

Tabelle 8.10: Atompositionen, Temperaturfaktor Biso und Zähligkeit Occ von LiTaO₃ (1:2.4) gesintert bei 700°C für 48 h (Raumgruppe R3c)

L-Ta₂O₃-Phase. Abbildung 5.26 und Abbildung 5.27

Atom	Typ	x	y	z	Occ
Ta1	Ta	0.00000	0.00000	0.00000	0.25000
Ta2	Ta	0.67840	0.50000	0.00000	0.25000
Ta3	Ta	0.06550	0.08622	0.00000	0.50000
Ta4	Ta	0.05580	0.18372	0.00000	0.50000
Ta5	Ta	0.06740	0.27489	0.00000	0.50000
Ta6	Ta	0.16100	0.36266	0.00000	0.50000
Ta7	Ta	0.10940	0.45071	0.00000	0.50000
Ta8	Ta	0.59170	0.41238	0.00000	0.50000
Ta9	Ta	0.59150	0.31715	0.00000	0.50000
Ta10	Ta	0.61800	0.22243	0.00000	0.50000
Ta11	Ta	0.52200	0.13771	0.00000	0.50000
Ta12	Ta	0.54880	0.04626	0.00000	0.50000
O1	O	0.64800	0.00000	0.00000	0.25000
O2	O	0.25100	0.02900	0.00000	0.50000
O3	O	0.88200	0.04570	0.00000	0.50000
O4	O	0.40200	0.09230	0.00000	0.50000
O5	O	0.79800	0.10900	0.00000	0.12500
O6	O	0.18900	0.13540	0.00000	0.50000
O7	O	0.39800	0.18860	0.00000	0.50000
O8	O	0.97800	0.22650	0.00000	0.50000
O9	O	0.40000	0.26680	0.00000	0.50000
O10	O	0.73200	0.27750	0.00000	0.50000
O11	O	0.28300	0.31520	0.00000	0.50000
O12	O	0.46600	0.36550	0.00000	0.50000
O13	O	0.27500	0.40760	0.00000	0.50000
O14	O	0.39800	0.46810	0.00000	0.50000

wird auf der nächsten Seite fortgesetzt

O15	O	0.77300	0.45400	0.00000	0.50000
O16	O	0.02100	0.50000	0.00000	0.25000
O17	O	0.02800	0.00000	0.50000	0.25000
O18	O	0.65000	0.50000	0.50000	0.25000
O19	O	0.09000	0.08300	0.50000	0.50000
O20	O	0.09000	0.17750	0.50000	0.50000
O21	O	0.03000	0.27800	0.50000	0.50000
O22	O	0.16000	0.36100	0.50000	0.50000
O23	O	0.10000	0.45000	0.50000	0.50000
O24	O	0.56000	0.04800	0.50000	0.50000
O25	O	0.51200	0.13900	0.50000	0.50000
O26	O	0.62000	0.22300	0.50000	0.50000
O27	O	0.58000	0.31150	0.50000	0.50000
O28	O	0.58200	0.41330	0.50000	0.50000
O29	O	0.86000	0.13000	0.00000	0.37500
O30	O	0.77000	0.17250	0.00000	0.12500
O31	O	0.90000	0.32850	0.00000	0.12500
O32	O	0.83000	0.36750	0.00000	0.37500
O33	O	0.87000	0.38900	0.00000	0.12500

Tabelle 8.11: Atompositionen und Zähligkeit Occ von $L-Ta_2O_5$ (Raumgruppe $C2mm$)

LiNbO₃-Phase. Abbildung 5.32

Name	x	y	z	Biso	Occ
Nb1	0.00000	0.00000	0.00000	0.02496	0.33333
Li1	0.00000	0.00000	0.28003	2.07117	0.33333
O3	0.04382	0.35115	0.06420 0.07362	0.08141	1.00000

Tabelle 8.12: Atompositionen, Temperaturfaktor Biso und Zähligkeit Occ von LiNbO₃ (Raumgruppe R3c)

LiNb₃O₃-Phase. Abbildung 5.32

Atom	Typ	x	y	z	Occ
Nb1	Nb	0.16793	0.26154	0.00762	1.00000
Nb2	Nb	0.07463	0.76355	0.24787	1.00000
Nb3	Nb	0.16469	0.25374	0.51621	1.00000
Li1	Li	0.42938	0.29759	0.25970	1.00000
O1	O	0.28252	0.45350	0.09319	1.00000
O2	O	0.15406	0.39609	0.73590	1.00000
O3	O	0.21312	0.58242	0.41494	1.00000
O4	O	0.03872	0.10412	0.84915	1.00000
O5	O	0.10482	0.92533	0.52065	1.00000
O6	O	0.04739	0.42355	0.34976	1.00000
O7	O	0.09042	0.58546	0.01749	1.00000
O8	O	0.15665	0.08602	0.22575	1.00000

Tabelle 8.13: Atompositionen und Zähligkeit Occ von LiNb₃O₈ (Raumgruppe P2₁/a)

LiTaO₃-Xerogel gesintert bei 1150 °C für 48 h und 1 Wochen

LiTaO₃-Phase. Abbildung 5.29

Name	x	y	z	Biso	Occ
O	0.05602	0.35698	0.06713	-1.139	1.000
Li1	0.00000	0.00000	0.27973	-3.677	0.333
T1	0.00000	0.00000	0.00000	0.066	0.333

Tabelle 8.14: Atompositionen und Zähligkeit Occ von LiTaO₃ (Raumgruppe R3c)

LiTaO₃-Phase. Abbildung 5.30

Name	x	y	z	Biso	Occ
O	0.04395	0.34450	0.06388	-1.139	1.000
Li1	0.00000	0.00000	0.28573	-3.677	0.333
T1	0.00000	0.00000	0.00000	0.066	0.333

Tabelle 8.15: Atompositionen, Temperaturfaktor Biso und Zähligkeit Occ von LiTaO₃ (Raumgruppe R3c)

Ta₂O₅-Phase. Abbildungen 5.29 und 5.30

Name	x	y	z	Biso	Occ
Ta1	0.00000	0.00000	0.00000	0.000	0.250
Ta2	0.67840	0.50000	0.00000	0.000	0.250
Ta3	0.06550	0.08622	0.00000	0.000	0.500
Ta4	0.05580	0.18372	0.00000	0.000	0.500
Ta5	0.06740	0.27489	0.00000	0.000	0.500
Ta6	0.16100	0.36266	0.00000	0.000	0.500
Ta7	0.10940	0.45071	0.00000	0.000	0.500
Ta8	0.59170	0.41238	0.00000	0.000	0.500
Ta9	0.59150	0.31715	0.00000	0.000	0.500
Ta10	0.61800	0.22243	0.00000	0.000	0.500
Ta11	0.52200	0.13771	0.00000	0.000	0.500
Ta12	0.54880	0.04626	0.00000	0.000	0.500
O1	0.64800	0.00000	0.00000	0.000	0.250
O2	0.25100	0.02900	0.00000	0.000	0.500
O3	0.88200	0.04570	0.00000	0.000	0.500
O4	0.40200	0.09230	0.00000	0.000	0.500
O5	0.79800	0.10900	0.00000	0.000	0.125
O6	0.18900	0.13540	0.00000	0.000	0.500
O7	0.39800	0.18860	0.00000	0.000	0.500
O8	0.97800	0.22650	0.00000	0.000	0.500
O9	0.40000	0.26680	0.00000	0.000	0.500
O10	0.73200	0.27750	0.00000	0.000	0.500

wird auf der nächsten Seite fortgesetzt

O11	0.28300	0.31520	0.00000	0.000	0.500
O12	0.46600	0.36550	0.00000	0.000	0.500
O13	0.27500	0.40760	0.00000	0.000	0.500
O14	0.39800	0.46810	0.00000	0.000	0.500
O15	0.77300	0.45400	0.00000	0.000	0.500
O16	0.02100	0.50000	0.00000	0.000	0.250
O17	0.02800	0.00000	0.50000	0.000	0.250
O18	0.65000	0.50000	0.50000	0.000	0.250
O19	0.09000	0.08300	0.50000	0.000	0.500
O20	0.09000	0.17750	0.50000	0.000	0.500
O21	0.03000	0.27800	0.50000	0.000	0.500
O22	0.16000	0.36100	0.50000	0.000	0.500
O23	0.10000	0.45000	0.50000	0.000	0.500
O24	0.56000	0.04800	0.50000	0.000	0.500
O25	0.51200	0.13900	0.50000	0.000	0.500
O26	0.62000	0.22300	0.50000	0.000	0.500
O27	0.58000	0.31150	0.50000	0.000	0.500
O28	0.58200	0.41330	0.50000	0.000	0.500
O29	0.86000	0.13000	0.00000	0.000	0.375
O30	0.77000	0.17250	0.00000	0.000	0.125
O31	0.90000	0.32850	0.00000	0.000	0.125
O32	0.83000	0.36750	0.00000	0.000	0.375
O33	0.87000	0.38900	0.00000	0.000	0.125

Tabelle 8.16: Atompositionen, Temperaturfaktor Biso und Zähligkeit Occ von Ta_2O_5

LiTa₃O₈-Phase. Abbildungen 5.29 und 5.30

Name	x	y	z	Biso	Occ
Li	0.08700	0.50000	0.04900	-8.700	0.500
Li	0.17100	0.50000	0.23800	-8.700	0.250
Li	-0.01900	0.50000	0.39100	-8.700	1.000
Ta	0.25000	0.00000	0.68710	1.000	1.000
Ta	0.13280	0.00000	0.39210	1.000	1.000
Ta	0.06010	0.00000	0.81090	1.000	1.000
Ta	0.25000	0.03970	0.05320	1.000	0.500
O	0.25000	0.50000	0.68500	1.200	1.000
O	0.11500	0.50000	0.41100	1.200	1.000
O	0.05600	0.50000	0.80900	1.200	1.000
O	0.25000	0.50000	0.07300	1.000	1.000
O	0.16400	0.00000	0.19600	1.000	1.000
O	0.01300	0.00000	0.34500	1.000	1.000
O	0.25000	0.00000	0.46400	1.000	1.000
O	0.13300	0.00000	0.62700	1.000	1.000
O	0.17500	0.00000	0.88900	1.000	1.000
O	0.00000	0.00000	0.00000	1.000	1.000

Tabelle 8.17: Atompositionen, Temperaturfaktor Biso und Zähligkeit Occ von LiTa₃O₈

LiTaO₃-Xerogel, 700 °C. Abbildung 5.34

R_p : 11.6	R_{wp} : 12.0	R_{exp} : 12.13	χ^2 : 0.980
a=b=5.148(8)	c= 13.747(3)	$\alpha=\beta=90^\circ$	$\gamma=120^\circ$
Name	x	y	z
Li1	0.0000(0)	0.0000(0)	0.2847(0)
T1	0.0000(0)	0.0000(0)	0.0000(0)
O3	0.2762(8)	0.3051(1)	0.0953(2)

Tabelle 8.18: *R-Faktoren, Gitterparameter und Atompositionen eines LiTaO₃-Xerogels gesintert bei 700 °C für 48 h*

LiTaO₃-Xerogel, 900 °C. Abbildung 5.35

R_p : 14.8	R_{wp} : 14.3	R_{exp} : 14.06	χ^2 : 1.04
a=b=5.156(4)	c= 13.762(3)	$\alpha=\beta=90^\circ$	$\gamma=120^\circ$
Name	x	y	z
Li1	0.0000(0)	0.0000(0)	0.2858(7)
T1	0.0000(0)	0.0000(0)	0.0000(0)
O3	0.2819(0)	0.3156(4)	0.0972(4)

Tabelle 8.19: *R-Faktoren, Gitterparameter und Atompositionen von LiTaO₃ gesintert bei 900 °C für 48 h*

LiTaO₃-Xerogel, 1000 °C. Abbildung 5.36

R_p : 11.7	R_{wp} : 12.0	R_{exp} : 10.71	χ^2 : 1.25
a=b=5.154(8)	c= 13.762(2)	$\alpha=\beta=90^\circ$	$\gamma=120^\circ$
Name	x	y	z
Li1	0.0000(0)	0.0000(0)	0.2809(5)
Nb1	0.0000(0)	0.0000(0)	0.0000(0)
O3	0.02817(1)	0.3118(9)	0.0950(3)

Tabelle 8.20: *R-Faktoren, Gitterparameter und Atompositionen eines LiTaO₃-Xerogels gesintert bei 1000 °C für 48 h*

LiNbO₃-Xerogel, 700 °C. Abbildung 5.37

R_p : 9.2	R_{wp} : 12.8	R_{exp} : 5.35	χ^2 : 5.7
a=b=5.145(9)	c= 13.843(5)	$\alpha=\beta=90^\circ$	$\gamma=120^\circ$
Name	x	y	z
Li1	0.0000(0)	0.0000(0)	0.2824(2)
Nb1	0.0000(0)	0.0000(0)	0.0000(0)
O3	0.0340(7)	0.3210(6)	0.1023(5)

Tabelle 8.21: *R-Faktoren, Gitterparameter und Atompositionen von LiNbO₃ gesintert bei 700 °C für 48 h*

Literaturverzeichnis

- [1] F. Zernike and J.E. Midwinter. *Applied Nonlinear Optics*. Dover Publications, 2006.
- [2] P.A. Franken, A.E. Hill, C.W. Peters, , and G. Weinreich. Generation of optical harmonics. *Physical Review Letters*, 7(4):118–119, 1961.
- [3] H. Kouta and Y. Kuwano. β – BaB_2O_4 phase-matching.direction growth by the Czochalski method. *Journal of Crystal Growth*, 166(1-4):497–501, 1996.
- [4] S.H. Simon, A.L. Moustakas, M. Stoytchev, and H. Safar. Communication in a disordered world. *Physics Today*, pages 38–43, 2001.
- [5] D.S. Wiersma and S. Cavalieri. A temperature-tunable random laser. *Nature*, 414:708–709, 2001.
- [6] D. Wiersma. The smallest random laser. *Nature*, 406:132–133, 2000.
- [7] V.A. Melnikov, L.A. Golovan, S.O. Konorov, D.A. Muzychenko, A.B. Fedotov, A.M. Zheltikov, V.YU. Timoshenko, and P.K. Kashkarov. Second-harmonic generation in strongly scattering porous gallium phosphide. *Applied Physics B*, B79:225–228, 2004.
- [8] M. Baudrier-Raybaut, R. Haidar, Ph. Kupecek, Ph. Lemasson, and E. Rosencher. Random quasi-phase-matching in bulk polycrystalline isotropic nonlinear materials. *Nature*, 432(18):374–376, 2004.
- [9] X. Vidal and J. Martorell. Generation of light in media with random distribution of nonlinear domains. *Physical Review Letters*, 97:013902–1–3, 2006.
- [10] S. Lisinski, D. Schaniel, L. Ratke, and Th. Woike. Second-harmonic generation by ferroelectric microparticles in aerogels. *Chemistry of Materials*, 18:1534–1538, 2006.
- [11] N. Hüsing and U. Schubert. Aerogele-luftige Materialien: Chemie, Struktur und Eigenschaften. *Angewandte Chemie*, 110:22–47, 1998.

- [12] H. Schmidt, H. Scholze, and A. Kaiser. Principles of hydrolysis and condensation reaction of alkoxysilanes. *Journal of Non Crystalline Solids*, 63:1–2, February 1984.
- [13] H.D. Cogan and C.A. Setterstrom. *Chemical and Engineering News*, 24:2499, 1946.
- [14] J.D. Wright and N.A.J.M. Sommerdijk. *Sol-Gel Materials Chemistry and Applications*. Gordon and Breach Science, 2001.
- [15] R.K. Iler. *The Chemistry of Silica*. A Wiley-Interscience, 1978.
- [16] C.J. Brinker and G.W. Scherer. *Sol-Gel Science*. Academic Press, 1990.
- [17] M. Takahashi, K. Yamauchi, T. Yagi, A. Nishiwaki, K. Wakita, N. Ohnishi, K. Hotta, and I. Sahashi. Preparation and characterization of high-quality stoichiometric LiNbO_3 thick films prepared by sol-gel method. *Thin Solid Films*, 458:108–113, 2004.
- [18] V. Gottardi, M. Guglielmi, A. Bertoluzza, C. Fagnano, and M.A. Morelli. Further investigations on Raman spectra of silica gel evolving toward glass. *Journal of Non Crystalline Solids*, 63:71–80, February 1984.
- [19] R.A. Schunn M.F. Bechtold, W. Mahler. Polymerization and polymers of silicic acid. *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition*, 19(3):850, 1981.
- [20] S.S. Kistler. Coherent expanded aerogels. *Journal of Physical Chemistry*, 36(1):52 – 64, 1932.
- [21] S.S. Kistler. Coherent expanded aerogels and jellies. *Nature*, 127(3211):741, 1931.
- [22] H. Fischmeister and E. Exner. Theorien des Sinterns Teil 1: Das Sintern im festen Zustand. *Metall*, 18:932–940, 1964.
- [23] K. Ishizaki, S. Komarneni, and M. Nanko. *Porous Materials; Process technology and applications*. Kluwer Academic, 1998.
- [24] M.F. Ashby. A first report on sintering diagrams. *Acta Metallurgica*, 22:275–289, 1974.
- [25] F.B. Swinkels and M.F. Ashby. A second report on sinterung diagrams. *Acta Metallurgica*, 29:259–281, 1981.
- [26] W. Schatt. *Sintervorgänge*. VDI Verlag GmbH: Düsseldorf, 1992.

- [27] F. Schüth, K. S.W. S., and J. Weitkamp. *Handbook of Porous Solids*. Wiley-VCH.
- [28] Bergmann and Schaefer. *Lehrbuch der Experimentalphysik*. Walter de Gruyter, 1987.
- [29] P. D. Maker, R. W. Terhune, M. Nisenoff, and C. M. Savage. Effects of dispersion and focusing on the production of optical harmonics. *Physical Review Letters*, 8(1):21–22, Jan 1962.
- [30] W. Demtröder. *Laserspektroskopie: Grundlagen und Techniken*. Springer-Verlag.
- [31] S.E. Skipetrov. Disorder is the new order. *Nature*, 432(18):285–286, 2004.
- [32] E. Yu Morozov, A.A. Kaminskii, A.S. Chirkin, and D.B. Yusupov. Second optical harmonic generation in nonlinear crystals with a disordered domain structure. *JETP Letters*, 73(12):647–650, 2001.
- [33] R.C. Miller. Optical harmonic generation in single crystal BaTiO₃. *Physical Review*, 134:A1313–A1319, 1964.
- [34] S.K. Kurtz and T.T. Perry. A powder technique for the evaluation of nonlinear optical materials. *Journal of Applied Physics*, 39(8):3798–3813, 1968.
- [35] J.C. Burfoot and G.W. Taylor. *Polar dielectrics and their applications*. The Macmillan Press, 1979.
- [36] R. S. Weis and T. K. Gaylord. Lithium niobate: Summary of physical properties and crystal structure. *Applied Physics A - Materials Science and Processing*, 37(4):191–203, 1985.
- [37] S.C. Abrahams, H.J. Levinstein, and J.M. Reddy. Ferroelectric lithium niobate. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 27:1019–1026, 1966.
- [38] J.L. Servoin and F. Gervais. Displacive-type phase transition in LiTaO₃ and LiNbO₃. *Ferroelectrics*, 25(1/4):609–612, 1979.
- [39] M.E. Lines. Nature of the ferroelectric-paraelectric phase transition in lithium tantalate. *Solid State Communications*, 10(9):793–796, 1972.
- [40] A. Hushur, S. Gvasaliya, B. Roessli, S. Lushnikov, and S. Kojima. Ferroelectric phase transition of stoichiometric lithium tantalate studied by raman, brillouin, and neutron scattering. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 76(6):064104, 2007.

- [41] B. T. Matthias and J. P. Remeika. Ferroelectricity in the ilmenite structure. *Physical Review*, 76(12):1886–1887, 1949.
- [42] H. C. Schweinler. Ferroelectricity in the ilmenite structure. *Physical Review*, 87(1):5, Jul 1952.
- [43] J. A. Giordmaine and Robert C. Miller. Tunable coherent parametric oscillation in LiNbO_3 at optical frequencies. *Physical Review Letters*, 14(24):973–976, Jun 1965.
- [44] S. Hirano and K. Kato. Synthesis of LiNbO_3 by hydrolysis of metal alkoxides. *Advanced Ceramic Materials*, 2(2):142–145, 1987.
- [45] J Ravez, N Puyo, and F Duboudin. Ferroelectric ceramics with compositions close to LiTaO_3 , obtained from powders prepared by sol-gel. *Ferroelectrics*, 81:1277–1280, 1988.
- [46] JH Jean. Sol-gel derived LiTaO_3 . *Journal of Materials Science*, 25(2A):859–864, 1990.
- [47] M. Nakamura, S. Higuchi, S. Takekawa, K. Terabe, Y. Furukawa, and K. Kitamura. Refractive indices in undoped and MgO -doped near-stoichiometric LiTaO_3 crystals. *Japanese Journal of Applied Physics*, 41:465–467, apr 2002.
- [48] R. Hsu, E.N. Maslen, D. Boulay, and N. Ishizawa. Synchrotron x-ray studies of LiNbO_3 and LiTaO_3 . *Acta Crystallographica*, B53:420–428, 1997.
- [49] P. Günter. *Nonlinear Optical Effects and Materials*. Springer, 2000.
- [50] L. Katz and H. D. Megaw. The structure of potassium niobate at room temperature: the solution of a pseudosymmetric structure by Fourier methods. *Acta Crystallographica*, 22(5):639–648, May 1967.
- [51] E.A. Wood. Polymorphism in potassium niobate, sodium niobate, and other ABO_3 compounds. *Acta Crystallographica*, 4:353–362, 1951.
- [52] U. Flückiger and H. Arend. On the preparation of pure, doped and reduced KNbO_3 term single crystals. *Journal of Crystal Growth*, 43(4):406–416, 1978.
- [53] E. Wiesendanger. Optical properties of KNbO_3 . *Ferroelectrics*, 1:141–148, 1970.
- [54] S. Ono and S. Hirano. Processing of highly oriented lithium tanatalte films by chemical solution deposition. *Journal of Materials Research*, 17(10):2532–2539, 2002.

- [55] S. Youssef, R. Al Asmar, J. Podlecki, F. Pascal Delannoy, Y. Zaatar, and A. Foucaran. Characterization of LiTaO_3 thin films fabricated by sol-gel technique. *Microelectronics Journal*, 38(1):63–66, 2007.
- [56] K. Nashimoto and M.J. Cima. Epitaxial LiNbO_3 thin films prepared by sol-gel process. *Materials Letters*, 10(7,8):348–354, 1991.
- [57] Zhang H. Preparation and characterization of sol-gel derived potassium lithium niobate films. *Journal of Crystal Growth*, 211:82–85(4), April 2000.
- [58] H.X. Zhang, C.H. Kam, Y. Zhou, X.Q. Han, S.D. Cheng, C.Y. Chan, and Y.L. Lam. Preparation and characterization of nanocrystalline potassium lithium niobate powders and films. *Journal of Materials Research*, 16(12):3609–3613, 2001.
- [59] S. Brunnauer, P.H. Emmett, and E. Teller. *Journal of the American Chemical Society*, 60:309, 1938.
- [60] S. Brunauer. Pore structure analysis without a pore shape model. *Journal of Colloid and Interface Science*, 24:451, 1967.
- [61] E.P. Barrett. The determination of pore volume and area distribution in porous substances. 1. Computations from nitrogen isotherms. *Journal of the American Chemical Society*, 73:373, 1951.
- [62] E.M. Voigt and R.H. Tomlinson. The determination of pore size distribution and surface area from adsorption isotherms. *Canadian Journal of Chemistry*, 33(2), 1955.
- [63] B.C. Lippens, B. G. Linsen, and J. H. de Boer. Studies on pore systems in catalysts i. the adsorption of nitrogen; apparatus and calculation. *Journal of Catalysis*, 3(1):32–37, 1964.
- [64] D. Dollimore and G.R. Heal. Pore-size distribution in typical adsorbent systems. *Colloid Interface Science*, 33:508–519, 1970.
- [65] Netzsch TG 209 F1 Iris. <http://www.netzsch-thermal-analysis.com/de/produkte/detail/pid,6.html>.
- [66] HM Rietveld. Lines profiles of neutron powder-diffraction peaks for structure refinement. *Acta Crystallographica*, 22:151–152, 1967.
- [67] HM Rietveld. A profile refinement method of nuclear and magnetic structure. *Journal of Applied Crystallography*, 2:65–71, 1969.

- [68] G. Will. Powls: A powder least-square program. *Journal of Applied Crystallography*, 12:483–485, 1979.
- [69] G. Will. Crystal structure analysis and refinement using integrated intensities from accurate profile fits. *Australian Journal of Physics*, 41:283–296, 1988.
- [70] G. Will. Crystal structure analysis from powder diffraction data. *Zeitschrift für Kristallographie*, 188:169–186, 1989.
- [71] L.B. McCusker, R.B. von Dreele, D.E. Cox, D. Louer, and P. Scardi. Rietveld refinement guidelines. *Journal of Applied Crystallography*, 32:36–50, 1999.
- [72] T. Otto. *Local-scale optical properties of single-crystal ferroelectrics*. Dissertation: TU Dresden, 2006.
- [73] G. Gottstein. *Physikalische Grundlagen der Materialkunde*. Springer Verlag, Berlin, 2007.
- [74] W. Schatt, K.-P. Wieters, and B. Kieback. *Pulvermetallurgie*. Springer Verlag, Berlin, 1994.
- [75] Th.H. de Keijser, J.I. Langford, E.J. Mittemeijer, and A.B.P. Vogels. Use of the voigt function in a single-line method for the analysis of x-ray diffraction line broadening. *Journal of Applied Crystallography*, 15:308–314, 1982.
- [76] M.T. Weller. *Anorganische Materialien*. VCH: Weinheim, 1996.
- [77] P. Scherrer. Bestimmung der Grösse und der inneren Struktur von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlung. *Nachr. Ges. Wiss. Göttingen*, pages 98–100, 1918.
- [78] A.R. Stokes and A.J.C. Wilson. The diffraction of x rays by distorted crystal aggregates. *Proceedings of the Physical Society*, 56(3):174–181, 1944.
- [79] G.K. Williamson and W.H. Hall. X-ray line broadening from filed aluminium and wolfram. *Acta Metallurgica*, 1:22–31, 1953.
- [80] Coulter. <http://www.beckmancoulter.com/coultercounter>.
- [81] E.R Camargo and M. Kakihana. *Solid State Ionics*, 151(1-4):413–418, 2002.
- [82] S. Komarneni A.V.P Rao, D.S. Paik. Sol-gel synthesis of lithium niobate powder and thin films using lithium 2,4-pentanedionate as lithium source. *Journal of Electroceramics*, 2(3):157–162, 1998.
- [83] X.M. Chen. Crystallization characteristics of LiNbO₃ derived from sol-gel. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 7:51–54, 1996.

- [84] I. Pribosic, D. Makovec, and M. Drofenik. Chemical synthesis of KNbO_3 and $\text{KNbO}_3 - \text{BaTiO}_3$ ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*, 25:2713–2717, 2005.
- [85] S. Satapathy and K.B.R. Varma. Orientated nano grain growth and effect of annealing on grain size in LiTaO_3 thin films deposited by sol-gel technique. *Journal of Crystal Growth*, 291(1):232–238, 2006.
- [86] M.C. Kao, H.Z. Chen, C.M. Wang, Y.C. Chen, and M.S. Lee. Rapid thermal processing of lithium tantalite thin films prepared by a diol-based sol-gel process. *Applied Physics A - Materials Science and Processing*, 79(1):103–108, 2004.
- [87] analySIS 3.2. <http://www.soft-imaging.net>.
- [88] S. Cheng, C. H. Kam, Y. Zhou, Y. L. Lam, Y. C. Chan, X. Wang, and Z. Sun. Thin films of LiNbO_3 prepared on SiO_2/Si by sol-gel processing for active SOS device applications, December 1998.
- [89] H. Endo and M.J. Cima. Preparation and characterization of epitaxial KNbO_3 thin films by a sol-gel method.
- [90] V. Petricek, M. Dusek, and L. Palatinus. Jana2000. <http://www-xray.fzu.cz/jana/Jana2000/jana.html>.
- [91] FullProf Software. <http://www.ill.eu/sites/fullprof/>.
- [92] J. Szanics, T. Okubo, and M. Kakihana. Preparation of LiTaO_3 powders at reduced temperatures by a polymerized complex method. *Journal of Alloys and Compounds*, 281(2):206–210, 1998.
- [93] N.C. Stephenson and R.S. Roth. Structural systematics in the binary system $\text{Ta}_2\text{O}_5\text{WO}_3$. v. the structure of the low-temperature form of tantalum oxide $\text{L} - \text{TaO}_5$. *Acta Crystallographica B*, 27:1037–1044, 1971.
- [94] H.-U. Hummel, R. Fackler, and P. Remmert. Tantaloxide durch Gasphasenhydrolyse, Druckhydrolyse und Transportreaktion aus $2\text{H} - \text{TaS}_2$: Synthesen von $\text{TT} - \text{Ta}_2\text{O}_5$ und $\text{T} - \text{Ta}_2\text{O}_5$ und Kristallstruktur von $\text{T} - \text{Ta}_2\text{O}_5$. *Chemische Berichte*, 125(3):551–556, 1992.
- [95] J.A. Allemann, Y. Xia, R.E. Morriss, A.P. Wilkinson, H. Eckert, J.S. Speck, C.G. Levi, and F.F. Lange. Crystallization behavior of $\text{Li}_{1-5x}\text{Ta}_{1+x}\text{O}_3$ glasses synthesized from liquid precursors. *Journal of Materials Research*, 11(9):2376–2387, 1996.

- [96] G. D. Fallon, B. M. Gatehouse, R. S. Roth, and S. A. Roth. Crystal structures of some niobium and tantalum oxides, part vi. the structure of $\text{H} - \text{LiTa}_3\text{O}_8$. *Journal of Solid State Chemistry*, 27(2):255–259, 1979.
- [97] M. Lundberg. Crystal structure of LiNb_3O_8 . *Acta Chemica Scandinavica*, 25.
- [98] T. Roisnel and J. Rodriguez-Carvajal. Winplotr: a windows tool for powder diffraction patterns analysis materials science forum. *Proceedings of the Seventh European Powder Diffraction Conference*, 7:118–123, 2000.
- [99] J. Rodriguez-Carvajal. *Physica B*, 192:55, 1993.
- [100] E. Soergel T. Jungk, A. Hoffmann. Quantitative analysis of ferroelectric domain imaging with piezoresponse force microscopy. *Applied Physics Letters*, 89(16):163507, 2006.
- [101] S. Lisinski, T. Jungk, A. Hoffmann, D. Schaniel E. Soergel, H. Boysen, Th. Woike, and L. Ratke. Second-harmonic generation in macroporous LiTaO_3 and LiNbO_3 xerogels with random nano-crystallites. *to be published*.
- [102] E. Soergel. <http://www.uni-bonn.de/~soergel/>.
- [103] V.E. Kravtsov, V.M. Agranovich, and K.I. Grigorishin. Theory of second-harmonic generation in strongly scattering media. *Physical Review B*, 44(10):4931–4942, 1991.
- [104] V.M. Agranovich and V.E. Kravtsov. Nonlinear backscattering from opaque media. *Physical Review B*, 43(16):13691–13694, 1991.
- [105] S.E. Skipetrov. Quantum theory of dynamic multiple light scattering in fluctuating disordered media. *Physical Review A*, 75:053808–1 – 053808–5, 2007.
- [106] Q. Zhao, X. Zhu, X. Bai, H. Fan, and Y. Xie. Synthesis and optical properties of $\beta - \text{BaB}_2\text{O}_4$ network-like nanostructures. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 13:1829–1834, 2007.
- [107] K.S. Chang, Y.H. Park, S.D. Bu, B.A. Hernandez, E.R. Fisher, and P.K. Dorhout. Second harmonic generation of template synthesized PbTiO_3 nanostructures. *Optical Materials*, 30(1):132–134, 2007.
- [108] S. Kawai, T. Ogawa, H.S. Lee, R.C DeMattei, and R.S. Feigelson. Second-harmonic generation from needlelike ferroelectric domains in $\text{Sr}_{0.6}\text{Ba}_{0.4}\text{Nd}_2\text{O}_6$ single crystals. *Applied Physics Letters*, 73(6):768–770, 1998.

- [109] C.F. Dewey and L.O. Hocker. Enhanced nonlinear optical effects in rotationally twinned crystals. *Applied Physics Letters*, 26(8):442–444, 1975.
- [110] L.O. Hocker and C.F. Dewey. Enhancement of second-harmonic generation in zinc selenide by crystal defects. *Applied Physics Letters*, 28(5):267–270, 1976.
- [111] W. Wenshan, Z. Qun, G. Zhaohua, and F. Duan. Study of LiTaO₃ crystals grown with a modulated structure i. second harmonic generation in LiTaO₃ crystals with periodic laminar ferroelectric domains. *Journal of Crystal Growth*, 79(1-3):706–709, 1986.
- [112] F. Rubio, J. M. Albella J. Dennis, and J. M. Martinez-Duart. Reactive sputtered Ta₂O₅ term antireflection coatings. *Solar Cells*, 8(3):263–268, 1983.
- [113] A.P. Huang and Paul K. Chu. Crystallization improvement of Ta₂O₅ thin films by the addition of water vapor. *Journal of Crystal Growth*, 274(1-2):73–77, 2005.
- [114] G. Ravi, R. Jayavel, M. Nakamura S. Takekawa, and K. Kitamura. Effect of niobium substitution in stoichiometric lithium tantalate (slt) single crystals. *Journal of Crystal Growth*, 250:146–151, 2003.
- [115] Y. Furukawa, K. Kitamura, E. Suzuki K., and Niwa. Stoichiometric LiTaO₃ single crystal growth by double crucible czochralski method using automatic powder supply system. *Journal of Crystal Growth*, 197(4):889–895, 1999.
- [116] R. Wolf, G. Zscherpe, E. Welsch, V. Goepner, and D. Schäfer. Absorption-influenced laser damage resistance of Ta₂O₅ coatings. *Journal of Modern Optics*, 33(7):919–924, 1986.
- [117] H. Ogiso, M. Nakada, S. Nakano, and J. Akedo. Thz spectroscopy of ion-implanted MgO crystals. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 257(1-2):545–548, 2007.
- [118] D.A. Bryan, Robert Gerson, and H.E. Tomaschke. Increased optical damage resistance in lithium niobate. *Applied Physics Letters*, 44(9):847–849, 1984.
- [119] U. Ellenberger, R. Weber, J.E. Balmer, B. Zysset, D. Ellgehausen, and G.J. Mizell. Pulsed optical damage threshold of potassium niobate. *Applied Optics*, 31:7563, 1992.
- [120] M. Fontana, K. Chah, M. Aillerie, R. Mouras, and P. Bourson. Optical damage resistance in undoped LiNbO₃ crystals. *Optical Materials*, 16(1-2):111–117, 2001.

- [121] L. Sun, J. Wang, Q. Lv, B. Liu, F. Guo, R. Wang, W. Cai, Y. Xu, and L. Zhaoa. Defect structure and optical damage resistance of In : Mg : Fe : LiNbO₃ crystals with various Li/Nb ratios. *Journal of Crystal Growth*, 297(1):199–203, 2006.

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen Menschen bedanken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Mein ganz besonderer Dank gilt meinem Doktorvater Herrn Prof. Dr. Lorenz Ratke. Ich möchte mich bei ihm für die hilfreichen Diskussionen, die unermüdliche Unterstützung und die wissenschaftliche Freiheit bedanken.

Bei Herrn Prof. Dr. Gernot Heger möchte ich mich für die freundliche Übernahme des Koreferates und die Begutachtung der Arbeit bedanken.

Herrn Prof. Dr. Andreas Meyer danke ich für die Möglichkeit zur Durchführung der Arbeit am Institut für Materialphysik im Weltraum.

Ganz besonders bedanke ich mich bei Herrn Priv. Doz. Dr. Theo Woike für die vielen Ratschläge, die hilfreichen Diskussionen (physikalischer und philosophischer Natur: *Was ist Natur?*), sowie die Möglichkeit in seiner Arbeitsgruppe die optischen Messungen durchzuführen.

Herrn Dr. Dominik Schaniel möchte ich für die guten Ideen und die über das Fachliche hinausgehende Unterstützung bedanken.

Ich danke Herrn Prof. Dr. Hans Boysen und Herrn Dr. René Ochrombel für die Unterstützung auf dem Gebiet der Röntgendiffraktometrie.

Frau Priv. Doz. Dr. Elisabeth Soergel möchte ich für die Piezokraftmikroskopie-Aufnahmen danken.

Frau Dr. Barbara Milow und Herrn Dr. Michael Reuß möchte ich für das Korrekturlesen der Arbeit danken.

Herrn Dipl.-Phys. Christian Krause und Herrn Dr. Matthias Sperl danke ich für die spontane Diskussionsbereitschaft zu Fragen physikalischer und mathematischer Natur. Bei den Arbeitsgruppen im DLR und an der Universität zu Köln möchte ich mich ganz besonders für das angenehme Arbeitsklima bedanken.

Mein Dank gebührt natürlich meinen Eltern und meiner Schwester ohne deren Unterstützung diese Arbeit nicht möglich gewesen wäre.

Zu guter Letzt danke ich meinem Freund Guido für die Unterstützung und das Verständnis, das er besonders während des Zusammenschreibens für mich aufbringen mußte.

Lebenslauf

Name, Vorname Lisinski, Susanne

Geburtsdatum 21.12.1980

Geburtsort Leverkusen

Schule

1987-1991 Städtische Katholische Grundschule Leverkusen

1991-1997 Städtische Realschule Leverkusen

1997-2000 Städtisches Gymnasium Leverkusen; Abitur

Studium

2000-2005 Studium der Physik an der Universität zu Köln

2004-2005 Diplomarbeit
Thema: „*Synthese und nichtlineare optische Eigenschaften von Hybrid-Aerogelen mit ferroelektrischen Nano- und Mikropartikeln*“.

seit 2005 Doktorandin am Institut für Materialphysik im Weltraum,
Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt e.V.
