
Züchtung und Charakterisierung
von $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ -Kristallen im
Bereich von $0,32 < x < 0,82$

Dissertation zur Erlangung des Grades
eines Doktors der Naturwissenschaften

von
Michael Ulex
aus
Rio de Janeiro

genehmigt vom Fachbereich Physik der



Osnabrück, im Juni 2004

Prüfungskommission

Hauptberichterstatter: apl. Prof. Dr. Klaus Betzler

Nebenberichterstatter: Jun.-Prof. Dr. Mirco Imlau

Beisitzerin: Dr. Ekaterina Shamonina

Beisitzer: Dr. Rainer Pankrath

Eingereicht am 4. Juni 2004

Mündliche Prüfung am 18. Juni 2004

Inhaltsverzeichnis

1	EINLEITUNG.....	7
2	ERGEBNISSE AUS DER LITERATUR	11
2.1	<i>Das System $SrNb_2O_6$ - $BaNb_2O_6$.....</i>	11
2.2	<i>Die tetragonale Wolframbronze-Phase von SBN.....</i>	14
2.2.1	Züchtung	14
2.2.2	Struktur.....	14
2.2.3	Phasenübergangstemperatur.....	17
2.2.4	Bereich der Zusammensetzung	17
2.2.5	Brechungsindex.....	19
2.2.6	Absorptionsmessungen	20
2.2.7	Spontanpolarisation.....	21
2.3	<i>SN- und BN-Phase.....</i>	21
3	ZÜCHTUNG VON SBN-KRISTALLEN	23
3.1	<i>Grundlagen zur Kristallzüchtung.....</i>	23
3.2	<i>Kristallzüchtung.....</i>	24
3.2.1	Züchtungsverfahren	24
3.2.2	Aufbau der Züchtungsanlage	25
3.2.3	Züchtungsdaten.....	27
3.2.4	Züchtung in der Nähe der Eutektika.....	29
3.3	<i>Bestimmung der Zusammensetzung der Kristalle.....</i>	30
3.3.1	Röntgen-Fluoreszenz-Analyse	30
3.3.2	Präparation der Proben für die XRF-Analyse	31
3.3.3	Messung.....	31
3.3.4	Auswertung	32
3.3.5	Messfehlerbetrachtung.....	32

3.4	<i>Änderung der Zusammensetzung im Kristall während der Züchtung</i>	36
3.5	<i>Gezüchtete Kristalle</i>	37
3.6	<i>Optische Qualität</i>	39
3.6.1	Strontiumreiche Kristalle	40
3.6.2	Bariumreiche Kristalle	41
3.6.3	Verbesserung der optischen Qualität.....	43
4	BESTIMMUNG DES PHASENDIAGRAMMS	45
4.1	<i>Ofenaufbau</i>	45
4.2	<i>Versuchsdurchführung</i>	48
4.3	<i>Bestimmung des Verteilungskoeffizienten</i>	49
4.4	<i>Phasengrenzen</i>	52
4.5	<i>Strontiumniobat und Bariumniobat</i>	53
4.6	<i>Phasendiagramm</i>	54
5	CHARAKTERISIERUNG DER KRISTALLE	59
5.1	<i>Präparation</i>	59
5.1.1	Sägen.....	61
5.1.2	Schleifen und Polieren	61
5.2	<i>Messungen</i>	62
5.2.1	Dichte	62
5.2.2	Gitterkonstante	66
5.2.3	Phasenübergangstemperatur.....	67
5.2.4	Brechungsindex.....	71
5.2.5	Messung der Absorption im Bereich der OH-Banden	74
5.2.6	Messung der Absorption im Bereich der Bandkante	75
6	DISKUSSION	77

6.1	<i>Kristallzuchtung</i>	77
6.2	<i>Phasendiagramm</i>	78
6.3	<i>Eigenschaften der Kristalle</i>	78
6.3.1	Dichte und Gitterkonstanten.....	78
6.3.2	Phasenübergangstemperatur.....	79
7	ZUSAMMENFASSUNG	81
7.1	<i>Kristallzuchtung</i>	81
7.2	<i>Phasendiagramm</i>	81
7.3	<i>Charakterisierungen</i>	81

1 EINLEITUNG

Der heute allgegenwärtige Begriff der Globalisierung bezeichnet den Prozess eines Zusammenwachsens der Welt durch internationale Vernetzung. Die wichtigste Bedingung für die Globalisierung ist eine Informationstechnologie, die sekundenschnelle Kommunikation auch über Länder- und Kontinentgrenzen möglich macht. Diese Kommunikation benötigt zwei Voraussetzungen: die Existenz leistungsfähiger Datenverarbeitungsanlagen und die Verfügbarkeit von Netzen, um die Datenverarbeitungsanlagen zu verbinden.

Beide Voraussetzungen, Datenverarbeitungsanlagen und Netze, entstanden zunächst als elektronische Komponenten, die vor allem aus Leitern und Halbleitern hergestellt werden. Als die Grenzen der Verarbeitungskapazitäten der Elektronik sichtbar wurden, wurde die Forschung im schon lange existierenden Bereich der optischen Materialien mit dem Ziel intensiviert, zunächst Netze und später auch Datenverarbeitungsanlagen optisch statt elektronisch zu betreiben.

Während Netze zur optischen Datenübertragung in Form von Glasfasern bereits seit über 25 Jahren serienreif sind und intensiv genutzt werden, ist die optische Datenverarbeitung noch in weiten Bereichen im Stadium der Grundlagenforschung. Lediglich in der Speicherung (BAP98) steht die optische Datenverarbeitung kurz vor der Serienreife.

Um die Urzelle eines Rechners, den Transistor, durch ein optisches Element zu ersetzen, wird ein Bauteil benötigt, welches einen Lichtstrahl bzw. eine elektromagnetische Welle „schalten“ kann. Eine elektromagnetische Welle wird ihre Richtung nur ändern, wenn sich die optische Dichte des Mediums ändert, durch das sie sich bewegt. Um einen optischen Schalter zu realisieren, muss ein Medium gefunden werden, dessen optische Dichte sich in geeigneter Weise ändern lässt. Hier kommen organische Materialien wie z. B. Polymere sowie anorganische Kristalle in Betracht. Die Kristalle können eine besonders hohe optische Qualität aufweisen und zeichnen sich durch Robustheit und Langlebigkeit aus. Einer der dafür grundsätzlich geeigneten Kristalle ist der im Rahmen dieser Arbeit untersuchte Kristall mit der chemischen Formel $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$, Strontiumbariumniobat, im Folgenden kurz SBN genannt (F60).

Das diesem Kristall zu Grunde liegende Mischkristallsystem SrNb_2O_6 - BaNb_2O_6 hat einen weiten Bereich ($0,33 < x < 0,84$), in dem SBN in tetragonaler Struktur kristallisiert (ADK+84, DKGK72). In diesem Bereich existiert genau eine Zusammensetzung, bei der die Zusammensetzung des Kristalls der Zusammensetzung der Schmelze entspricht, die kongruent schmelzende Zusammensetzung. SBN-Kristalle zeichnen sich durch eine im Verhältnis zu anderen oxidischen

Kristallen wie z. B. BCT und KTN relativ gute Züchtungsmöglichkeit aus. Es existieren zahlreiche Publikationen über die physikalischen Eigenschaften von SBN-Kristallen, vor allem für solche mit kongruent schmelzender Zusammensetzung. Viele der physikalischen Eigenschaften der Kristalle dieser Zusammensetzung wurden im Rahmen des Sonderforschungsbereichs 225 „Oxidische Kristalle für elektro- und magnetooptische Anwendungen“ an der Universität Osnabrück erforscht (KPR94, SGK94, BSK96, KKN+97). Dabei wurden nicht nur reine SBN-Kristalle gezüchtet und untersucht, sondern auch solche mit Ce-, Cr- und Rh-Dotierung.

Im Gegensatz zu SBN-Kristallen der kongruent schmelzenden Zusammensetzung $x = 0,61$ (MNKF76) gibt es für SBN-Kristalle mit $x \neq 0,61$ nur vereinzelte Untersuchungsergebnisse. An strontiumreichen SBN-Kristallen gibt es vor allem wegen ihrer großen elektrooptischen Koeffizienten (VDIK75, QOPN93, MHPN97) einige Untersuchungen. Für Kristalle mit anderen Zusammensetzungen entstanden einige Veröffentlichungen sowohl in den 60er Jahren in den Bell Laboratories in New Jersey, USA (BB67, JAB68, G69, CG70) als auch ab Mitte der 80er Jahre im Forschungsteam von R. R. Neurgaonkar vom Rockwell International Science Center in Kalifornien, USA (NKL+80, NC86, BGC+87, ENCF87, HXVN95).

Somit lag vor Beginn dieser Arbeit zwar eine Anzahl einzelner Daten über SBN-Kristalle verschiedener Zusammensetzung vor, es fehlte aber eine grundlegende Untersuchung, bei der Kristalle über den gesamten Bereich der Zusammensetzung, in dem SBN-Kristalle zu züchten sind, charakterisiert werden. Diese Charakterisierung der physikalischen Eigenschaften durchzuführen war eines der Ziele dieser Arbeit. Die Ergebnisse werden in Kapitel 5 vorgestellt. Die Züchtung der SBN-Kristalle ist die Voraussetzung für die Charakterisierung und damit das erste Ziel dieser Arbeit. Die Erkenntnisse aus den Züchtungen finden sich in Kapitel 3. Ebenso wie eine systematische Charakterisierung von SBN-Kristallen fehlt, gibt es auch nur wenige Hinweise auf die Grenzen des Bereichs der Zusammensetzungen, in dem $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ in der tetragonalen Phase auftritt. Viele Veröffentlichungen gehen von einem Bereich für $0,25 < x < 0,75$ aus, wobei in der Regel nicht explizit angegeben wird, ob mit x die Zusammensetzung des Kristalls x_s oder die der Schmelze x_l gemeint ist (WPD+02). Damit ergibt sich als drittes Ziel dieser Arbeit, die Grenzen der tetragonalen Phase zu ermitteln. Als Viertes soll in dieser Arbeit das pseudobinäre Phasendiagramm neu bestimmt werden, da das bisher einzige veröffentlichte, 1970 von J. R. Carruthers vorgestellte (CG70), im Widerspruch zu Ergebnissen anderer Forscher steht. Um das Phasendiagramm neu zu bestimmen wird die Liquidustemperatur in Abhängigkeit der Schmelzzusammensetzung x_l gemessen. Phasendiagramm und Existenzbereich der tetragonalen Phase finden sich in Kapitel 4.

2 ERGEBNISSE AUS DER LITERATUR

2.1 *Das System SrNb₂O₆ - BaNb₂O₆*

Die ersten Untersuchungen zu Sr_xBa_{1-x}Nb₂O₆ wurden Ende der 50er Jahre des vergangenen Jahrhunderts von I. G. Ismailzade von der Akademie der Wissenschaften der Aserbaidsschischen SSR (I60) an Keramiken durchgeführt. Zeitgleich führte M. H. Francombe in Wembley ebenfalls Studien an Sr_xBa_{1-x}Nb₂O₆ durch (F60). Er veröffentlichte ein Phasendiagramm, in dem in Abhängigkeit von der Zusammensetzung der Übergang von der ferroelektrischen in die paraelektrische Phase dargestellt wird.

Die ersten SBN-Einkristalle wurden in den Forschungslabors der US-amerikanischen Telefongesellschaft Bell in New Jersey von A. A. Ballman gezüchtet (BB67). Sie wurden auf viele physikalische Eigenschaften untersucht, u. a. auf elektrooptische (LSB67) und pyroelektrische (G68) Eigenschaften, außerdem wurden die Brechungsindizes (VSLB68), Gitterkonstanten (JAB68), dielektrische Konstanten und die Leitfähigkeit (G69) bestimmt. Ebenfalls in den Bell-Laboratories wurden zwei Phasendiagramme von J. R. Carruthers ermittelt (CG70). Zunächst untersuchte er das ternäre System SrO - BaO - Nb₂O₅ (Abbildung 2-1) bei Raumtemperatur.

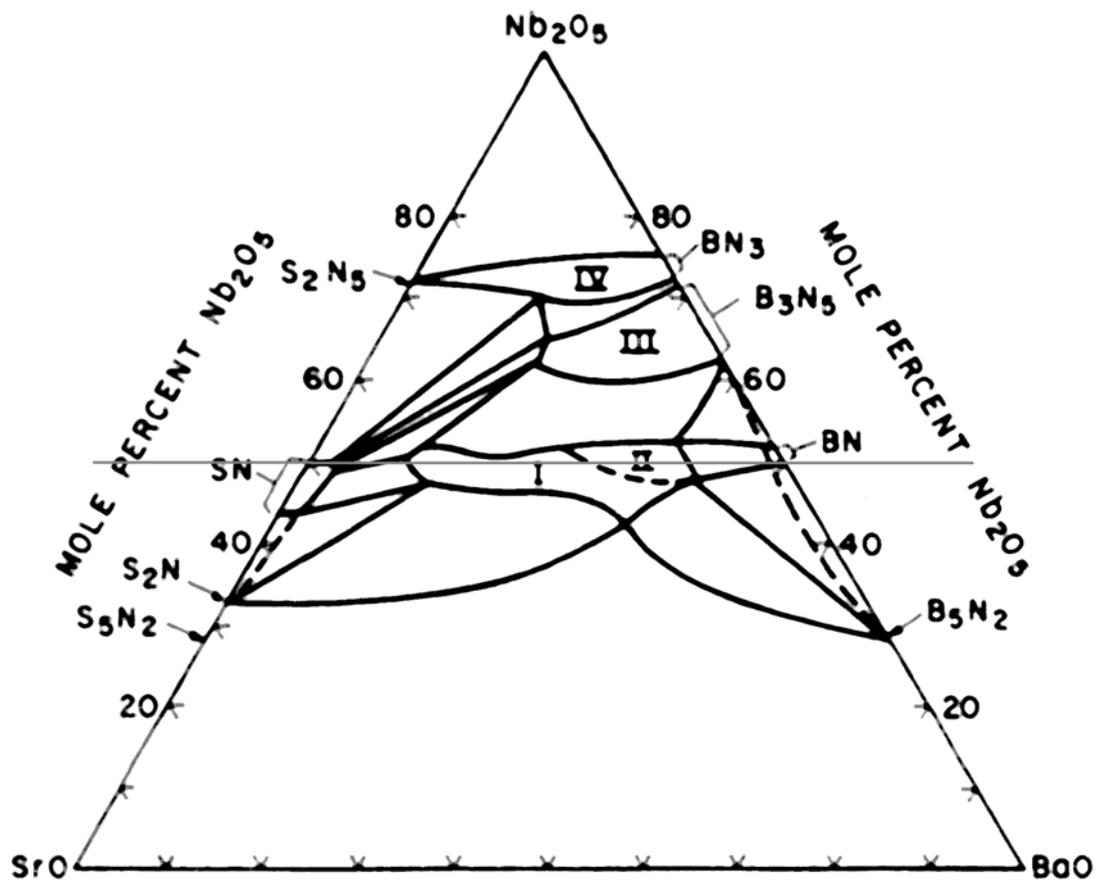


Abbildung 2-1: Isothermes ternäres Phasendiagramm bei Raumtemperatur. Die graue Linie entspricht dem System SrNb_2O_6 - BaNb_2O_6 (CG70).

Anschließend reduzierte er die Komponentenzahl auf zwei: SrNb_2O_6 - BaNb_2O_6 . In Abbildung 2-1 ist die Lage dieses quasibinären Systems im ternären Phasendiagramm durch eine graue Linie gekennzeichnet. Auch für dieses System veröffentlichte er ein Phasendiagramm (Abbildung 2-2).

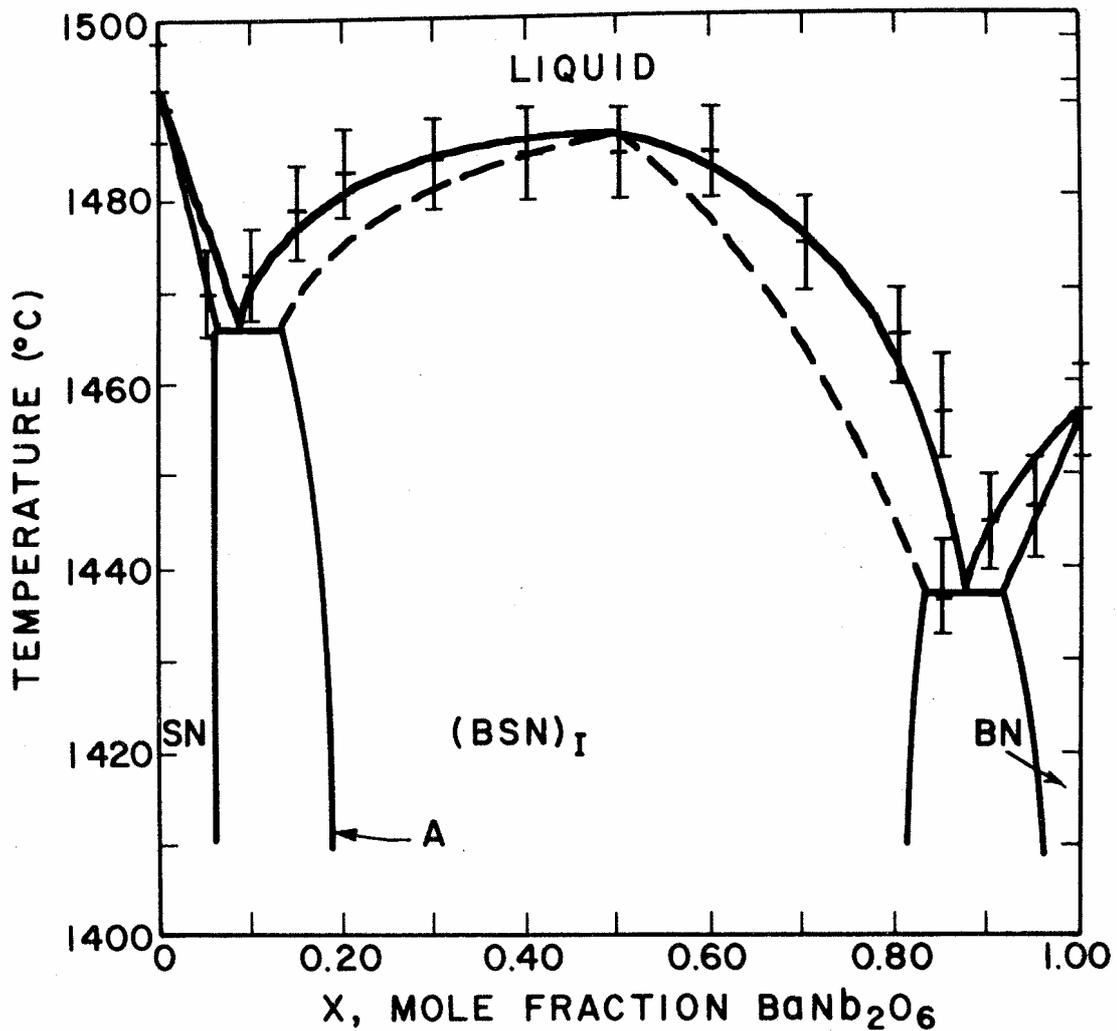


Abbildung 2-2: Pseudobinäres Phasendiagramm von SBN im Bereich der Schmelztemperatur. Das x der Abbildung bezeichnet den Molenbruch, entspricht somit $(1-x)$ der in dieser Arbeit verwendeten Bezeichnung der Zusammensetzung (CG70).

Die obere Kurve gibt die Liquidustemperaturen an, diese beruhen auf Messwerten von Carruthers. Die untere gestrichelte Linie gibt die Solidustemperaturen an, diese beruht auf nicht näher erläuterten theoretischen Überlegungen in der Arbeit von Carruthers. Es existieren drei einkristalline Phasen: SN, BSN und BN. Für diese Arbeit ist die mit BSN gekennzeichnete Phase von Interesse. Sie wird in dieser Arbeit als tetragonale Phase bezeichnet. Es ist die tetragonal kristallisierende Wolframbronze-Phase, die von Carruthers für die Zusammensetzungen von $x_s = 0,18$ bis $x_s = 0,82$ angegeben wird.

2.2 Die tetragonale Wolframbronze-Phase von SBN

Die Schmelztemperatur der tetragonalen Phase hat ein Maximum, bei dem sich Liquiduskurve (durchgezogene Linie, sie gibt die Temperatur an, oberhalb der die Lösung flüssig ist) und Soliduskurve (gestrichelte Linie, sie gibt die Temperatur an, unterhalb derer die Lösung fest ist) berühren. Bei der Zusammensetzung mit der maximalen Schmelztemperatur sind die Zusammensetzungen von Schmelze und Kristall gleich, sie wird deshalb die kongruent schmelzende Zusammensetzung genannt. Sie wurde von Carruthers mit $x = 0,5$ angegeben. 1976 korrigierten Megumi et al. die kongruent schmelzende Zusammensetzung auf $x = 0,610$ (MNKF76), dieser Wert wurde von Takekawa et al. 2001 bestätigt (TFKK01).

2.2.1 Züchtung

Die ersten SBN-Kristalle wurden von A. A. Ballman nach dem Czochralski-Verfahren gezüchtet (BB67). Ballman gibt nicht an, wie der Ofen geheizt wurde; die von ihm angegebenen Ziehgeschwindigkeiten von 10-15 mm/h lassen sich nur bei hohen Gradienten realisieren und deuten deshalb auf eine Hochfrequenzheizung hin. Die meisten der später gezüchteten Kristalle wurden ebenfalls nach dem Czochralski-Verfahren gezüchtet, so z. B. Dudnik et al. (DGK+70), Brice et al. (BHWW71), Cockayne et al. (CPV72), Voronov et al. (VDIK74), Valena (DissValena), Reiche et al. (RSBS80), Neurgaonkar et al. (NKL+80) und Li et al. (LCXK01). Alle aufgeführten Züchter arbeiteten mit Hochfrequenzheizung. Widerstandsbeheizte Öfen für die Czochralskizüchtung von SBN-Kristallen wurden erstmals an der Universität Osnabrück (BKF+95) eingesetzt, seit 2001 wird diese Technik auch von Kubota et al. verwendet (KXO+01).

Mit dem formgebenden Stepanov-Verfahren arbeiten zwei Arbeitsgruppen, L. Ivleva in Moskau (IBPO95) und S. Takekawa in Tokio (TFLK01). Das ebenfalls formgebende Bridgeman-Verfahren wandten Lee et al. in Stanford, Kalifornien an (LWF98). Zwei Berichte gibt es über SBN-Kristallzüchtung mit dem tiegellosen Zonenschmelz-Verfahren (floating zone). Bereits 1975 züchtete A. J. R. de Kock SBN-Kristalle sowohl mit diesem Verfahren als auch mit dem Czochralski-Verfahren (KRB75), 2001 veröffentlichte S. Takekawa seine Ergebnisse über SBN-Kristallzüchtung mit dem Zonenschmelz-Verfahren (TFKK01). Es sind keine Veröffentlichungen über weitere Verfahren, mit denen SBN-Kristalle gezüchtet wurden, bekannt.

2.2.2 Struktur

SBN-Kristalle kristallisieren in der tetragonalen Wolframbronze-Struktur (JAB68). Die allgemeine Beschreibung der tetragonalen Wolframbronzen lautet $A_xB_yC_zR_{10}O_{30}$ (BL77). Für SBN gilt

$x + y = 5$ und $z = 0$, A ist Strontium, B Barium und R Niob. Die Elementarzelle setzt sich aus zehn NbO_6 -Oktaedern zusammen. In Abbildung 2-3 werden diese entlang der c-Achse betrachtet. Die Oktaeder sind eckenverknüpft und formen dabei drei Kationenplätze A1, A2 und C (JAB68). Der C-Platz bleibt beim SBN-Kristall unbesetzt. Von den sechs A-Plätzen werden statistisch nur fünf besetzt, ein A-Platz bleibt unbesetzt (G69). Aufgrund dieses freien A-Platzes wird die Struktur als „offene“ Wolframbronze bezeichnet (BL77). Die nicht fest zugeordnete Besetzung der A-Plätze führt zu einer begrenzten strukturellen Unordnung (G68, WMS+00). Ba^{2+} kann aufgrund der Größe der Atome nur die 15-fach koordinierten A2-Plätze besetzen, Sr^{2+} kann sowohl die 12-fach koordinierten A1- als auch die A2-Plätze besetzen (CMV+97).

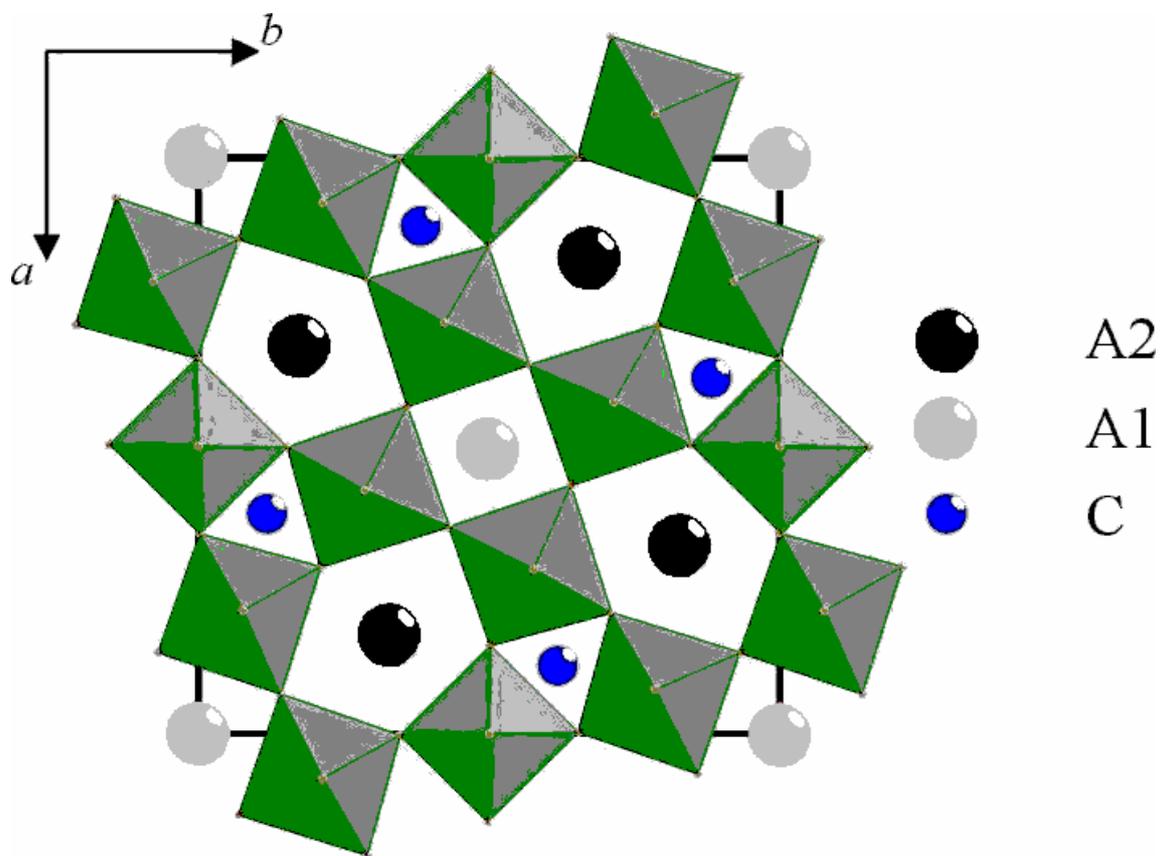


Abbildung 2-3: Kristallstruktur der tetragonalen Wolframbronze in Projektion auf die a-b-Ebene. Beim SBN-Kristall bleibt C unbesetzt, A1 wird von Sr^{2+} , A2 wird von Sr^{2+} und Ba^{2+} besetzt.

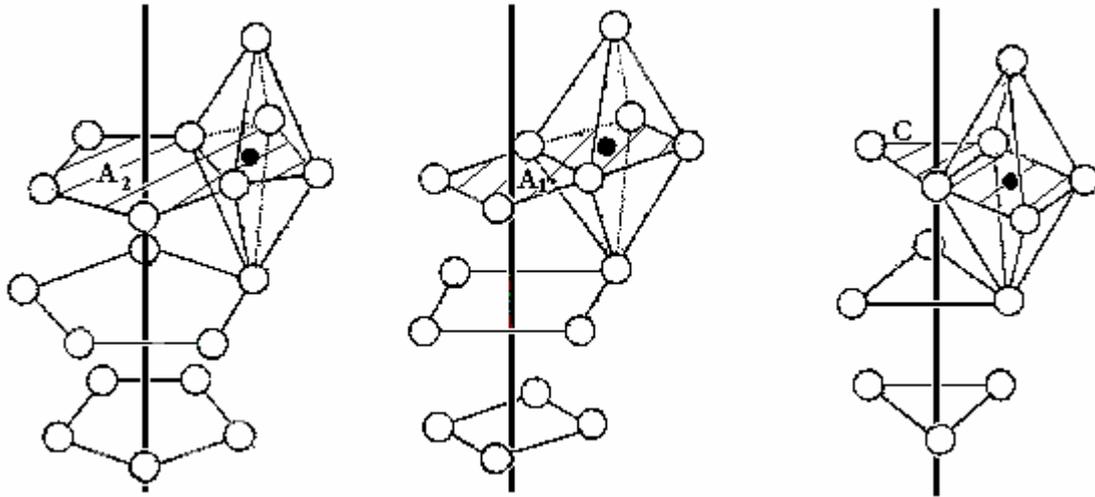


Abbildung 2-4: Wolframbronzestruktur senkrecht zur polaren Achse (c -Achse) betrachtet. Der in Abbildung 2-3 dargestellte Schnitt ist schraffiert gezeichnet. Links wird der fünfzehnfach koordinierte A_2 -Platz gezeigt, in der Mitte der zwölffach koordinierte A_1 -Platz und rechts der leere, neunfach koordinierte C -Platz. Die senkrechten Linien zeigen die Richtung der $[001]$ -Achse, jeweils rechts oben ist eines der NbO_6 -Oktaeder dargestellt.

Beim Abkühlen des SBN-Kristalls gibt es einen Phasenübergang von der paraelektrischen Phase (zentrosymmetrische Punktgruppe $4/m\bar{m}m$) in die ferroelektrische Phase (polare Punktgruppe $4mm$) (BL77). Abhängig von der Zusammensetzung x_s liegt die Phasenübergangstemperatur zwischen $T_f = 200$ °C ($x_s = 0,4$) und $T_f = 60$ °C ($x_s = 0,75$) (BB67). Es gibt Hinweise auf einen weiteren Phasenübergang in die monokline Punktgruppe m bei -210 °C bis -170 °C (XLL+89, WGKS95). Die Größe der Einheitszelle ist von der Kristallzusammensetzung x_s abhängig, wobei die Parameter bei $c = 0,391$ nm bis $c = 0,400$ nm bzw. $a = 1,242$ nm bis $a = 1,249$ nm liegen (IUO+78). Die Gitterkonstanten und damit das Volumen der Einheitszelle vergrößern sich mit steigendem Bariumanteil.

Es existieren einige Untersuchungen über die Verteilung der kristallografischen Positionen der Atome auf die möglichen Plätze im Kristall. Andreichuk et al. untersuchten bariumreiche Kristalle mit $x_s = 0,33$ (ADK+84), bei dieser Zusammensetzung werden die A_2 -Plätze zu 84% von Barium besetzt, die A_1 -Plätze zu 70,5% von Strontium. Auf den A_2 -Plätzen fand sich kein Strontium. Chernaya et al. untersuchten strontiumreiche Kristalle mit $x_s = 0,75$ (CMV+00), hier werden die A_2 -Plätze zu 30,9% von Barium und zu 57,2% von Strontium besetzt, die A_1 -Plätze sind zu 71,5% von Strontium besetzt. Beide Studien berichten, dass auf den A_1 -Plätzen kein Barium zu finden war. Über Inkommensurabilitäten berichten Woike et al. (WPD+02).

2.2.3 Phasenübergangstemperatur

SBN-Kristalle wechseln bei Erwärmung von der ferroelektrischen Phase $4mm$ in die paraelektrische Phase $4/m\ mm$ (Phasenübergangstemperatur T_f). Der SBN-Kristall gehört zu den Relaxor-Kristallen, bei Relaxor-Kristallen gibt es keine klar definierte Phasenübergangstemperatur, der Phasenübergang findet über einen Temperaturbereich „verschmiert“ statt (SA59). Da sich deshalb T_f nicht eindeutig bestimmen lässt, wird analog zu anderen Kristallen als Phasenübergangstemperatur die Temperatur bestimmt, bei der sich physikalische Eigenschaften am stärksten ändern. Bei einigen Eigenschaften wie bei der Dielektrizitätskonstante, der Leitfähigkeit und der spezifischen Wärme tritt ein Maximum während des Phasenübergangs auf, die bei steigender Temperatur sinkende Polarisation und die Frequenzverdopplung sinken bei der Phasenübergangstemperatur am schnellsten (G69). Die Phasenübergangstemperaturen nach A. M. Glass sind in Tabelle 2-1 aufgelistet. Er gibt die Phasenübergangstemperaturen aus Messungen der Dielektrizitätskonstante T_{DK} , der Leitfähigkeit T_{Leit} und der Polarisation T_{Pyro} an.

Tabelle 2-1: Phasenübergangstemperaturen nach A. M. Glass.

Zusammensetzung	$x_j = 0,25$	$x_j = 0,48$	$x_j = 0,60$	$x_j = 0,67$	$x_j = 0,73$
$T_{DK} / ^\circ\text{C}$	196	116	80	67	57
$T_{Leit} / ^\circ\text{C}$	196	115	78	62	47
$T_{Pyro} / ^\circ\text{C}$	196	115	78	62	44

2.2.4 Bereich der Zusammensetzung

Das Existenzgebiet der tetragonalen Phase in Abhängigkeit von der Zusammensetzung wird in den meisten Publikationen mit $0,25 < x_j < 0,75$ angegeben (HWCY01, WPD+02). In der Literatur ist jedoch keine Veröffentlichung zu finden, die über die Züchtung von SBN-Kristallen mit $x_j < 0,32$ berichtet. In den Bell-Laboratories in New Jersey, USA züchtete A. A. Ballman erfolgreich die ersten SBN-Kristalle im Bereich von $0,35 < x_j < 0,75$ (BB67). Lenzo et al. aus dem selben Labor untersuchten die von Ballman gezüchteten SBN-Kristalle. Sie gaben eine Zusammensetzung mit $x = 0,25, 0,50$ und $0,75$ an, ohne genau sagen, ob es sich um die Zusammensetzung der Schmelze oder die der Kristalle handelt (LSB67). Der Veröffentlichung von Ballman ist zu entnehmen, dass es sich um x_j handeln muss. Im Januar 1968 veröffentlichten P. B. Jamieson, S. C. Abrahams und J. L. Bernstein (JAB68), ebenfalls Wissenschaftler bei Bell, einen Artikel über

die Struktur von SBN-Kristallen und geben die Zusammensetzung mit $0,25 < x_j < 0,75$ an. Sie beziehen sich dabei auf die oben zitierten Veröffentlichungen von Ballman et al. und Lenzo et al., obwohl im zitierten Artikel dieser Wert für die Schmelzzusammensetzung x_j angegeben wird. Im November 1970 veröffentlichten die ebenfalls bei Bell arbeitenden J. R. Carruthers und M. Grasso ihre Untersuchungen des ternären Systems BaO - SrO - Nb₂O₅(CG70). Dort wird mit Bezug auf die drei zitierten Veröffentlichungen berichtet, dass Ballman Kristalle aus der Schmelze mit Zusammensetzungen $0,25 < x_j < 0,75$ züchtete. Es wird das pseudobinäre Phasendiagramm SbNb₂O₆ - BaNb₂O₆ veröffentlicht. Es wird die Aussage von Jamieson übernommen, dass zwischen x_j und x_i kaum Unterschiede seien. Diese Aussage bezieht sich aber nur auf einen SBN-Kristall strontiumreicher Zusammensetzung ($x_i = 0,73$). Alle vier Artikel stammen aus dem gleichen Labor und alle vier ziehen ihre Erkenntnisse aus den Kristallen von Ballman bzw. den Veröffentlichungen der Kollegen. Seitdem wird häufig mit Bezug auf diese vier Veröffentlichungen angegeben, dass SBN-Kristalle im Bereich $0,25 < x_j < 0,75$ zu züchten seien.

Von Kristallzüchtern wurde ein einziger Versuch dokumentiert, Kristalle mit einer Zusammensetzung $x_j > 0,75$ zu züchten. Dudnik et al. züchteten SBN-Kristalle aus einer Schmelze von $x_j = 0,84$ (DKGK72). Alle anderen strontiumreichen SBN-Kristalle, u. a. die von Ballman, wurden aus einer Schmelze mit maximal $x_j = 0,75$ gezüchtet.

Die Züchtung bariumreicher Kristalle wurde von einigen Arbeitsgruppen versucht, dabei gelang die Züchtung bis zu $x_j = 0,33$. Ballman züchtete wie oben erwähnt die ersten SBN-Kristalle, die bariumreichsten hatten eine Zusammensetzung von $x_j = 0,35$. Den ersten Vergleich mit Ballmans Kristallen zogen Brice et al. 1971, sie züchteten Kristalle mit $x_j = 0,40$ aus einer Schmelze mit $x_j = 0,25$ (BHW71). 1975 berichtete I. Valena in seiner Dissertation über erfolglose Versuche, Kristalle mit $x_j < 0,41$ zu züchten (DissValena). Es entstanden bei der Züchtung aus der Schmelzzusammensetzung $x_j = 0,25$ nur wenige einzelne Kristallsplitter, deren Zusammensetzung mit der Mikrosonde auf $x_j = 0,33$ bestimmt wurden. Reiche et al. züchtete SBN-Kristalle aus einer Schmelze mit $x_j = 0,25$, ohne die Zusammensetzung der Kristalle zu untersuchen (RSBS80). R. R. Neurgaonkar und W. K. Cory untersuchten SBN-Kristalle ab Anfang der 80er Jahre und züchteten bis $x \geq 0,4$ ohne explizit anzugeben, ob es sich um die Zusammensetzung der Schmelze oder die im Kristall handelt (NCO+93). Seitdem ist in der Literatur nur noch ein Versuch zu finden, im bariumreichen Bereich zu züchten: Takekawa et al. berichten von erfolgreichen Versuchen, SBN-Kristalle mit $x_j = 0,40$ und erfolglosen Versuchen, Einkristalle mit $x_j = 0,30$ zu züchten (TFKK01).

Tabelle 2-2: Überblick über Züchtungsversuche barium- und strontiumreicher Kristalle.

Autor	Jahr	max. x_l	max. x_s	min. x_l	min. x_s
Ballman	1967	0,75	0,75	0,25	0,35
Brice	1971	0,75	0,73	0,25	0,40
Dudnik	1972	0,84			
Valena	1975			0,25	0,33
Reiche	1980	0,75		0,25	
Andreichuk	1984				0,33
Neurgaonkar	1993		0,75		0,40
Takekawa	2001		0,75		0,40

Zusammenfassend ist festzustellen, dass bariumreiche SBN-Kristalle mit einer Zusammensetzung bis zu einem BaNb_2O_6 -Anteil von 0,67 ($x_s = 0,33$) gezüchtet wurden. Bei strontiumreichen SBN-Kristallen lassen sich dagegen nicht nur SBN-Kristalle mit einem SrNb_2O_6 -Anteil von 0,75 ($x_s = 0,75$) züchten, sondern es sind SBN-Kristalle mit $x_s = 0,78$ und $x_l = 0,84$ dokumentiert. Die bislang gängige Behauptung, dass SBN-Kristalle im Bereich von $0,25 < x_s < 0,75$ zu züchten seien, beruht nicht auf dokumentierten Forschungsergebnissen. Die Überprüfung der Zusammensetzung, in der Kristalle der tetragonalen Phase existieren, ist daher eine wichtige Aufgabe dieser Arbeit.

2.2.5 Brechungsindex

Die Brechungsindizes sind von der Struktur der Kristalle abhängig. SBN-Kristalle sind doppelbrechend, der Brechungsindex, mit ordentlich polarisiertem Licht ist größer als der mit außerordentlich polarisiertem ($n_o > n_e$), d. h. die Indikatrix der SBN-Kristalle ist einachsigt negativ. Die ersten Brechungsindexmessungen an SBN-Kristallen wurden von Venturini et al. in den Bell-Laboratories mit einem He-Ne-Laser nach dem Prinzip der minimalen Ablenkung durchgeführt (VSLB68). Es ergaben sich für n_o Werte von 2,312 ($x_l = 0,25$) bis 2,314 ($x_l = 0,75$) und für n_e Werte von 2,299 ($x_l = 0,25$) bis 2,260 ($x_l = 0,75$). Eine Messung der Brechungsindizes an SBN-Kristallen mit kongruent schmelzender Zusammensetzung mit unterschiedlichen Wellenlängen führten u. a. Woike et al. durch (WGD+01). Sie stimmen bei $\lambda = 633$ nm mit den Werten von

Venturini et al. überein. In Abbildung 2-5 sind die von Woike et al. ermittelten Brechungsindizes n_o und n_e als Funktion der Wellenlänge dargestellt.

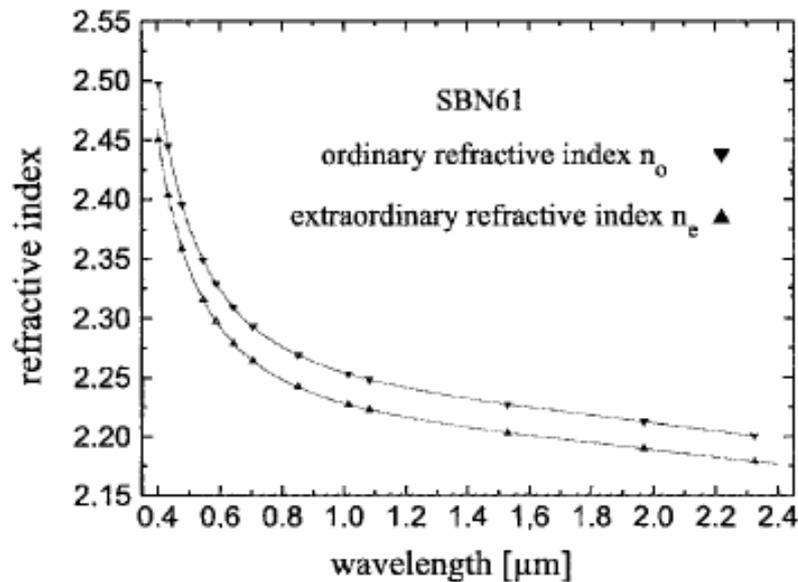


Abbildung 2-5: Brechungsindizes von kongruent schmelzendem SBN ($x_s = 0,61$) als Funktion der Wellenlänge (WGD+01).

2.2.6 Absorptionsmessungen

Undotierte SBN-Kristalle sind farblos, d. h. im gesamten sichtbaren Bereich transparent (BB67). Bei Zimmertemperatur liegt die Absorptions- bzw. Bandkante von kongruent schmelzendem SBN bei $\lambda = 350$ nm bzw. $E = 3,542$ eV (ordentlich polarisiertes Licht) und bei $\lambda = 353$ nm bzw. $E = 3,512$ eV (außerordentlich polarisiertes Licht) (MWS00).

In vielen Kristallen mit Wolframbronze-Struktur finden sich OH-Ionen, wie z. B. in KLN (KY89), PBN (LLRF97) und SBN (HGG+95, LLF98). Die Vibrationsfrequenz der OH-Ionen lässt sich gut mit Infrarotabsorptionsspektroskopie messen, damit kann ermittelt werden, ob SBN-Kristalle für OH-Ionen aufnahmefähig sind. Der Absorptionskoeffizient von SBN-Kristallen ist von der Zusammensetzung der Kristalle abhängig. Lee et al. geben die maximale Absorption für SBN-Kristalle der kongruent schmelzenden Zusammensetzung bei einer Wellenzahl von 3490 cm^{-1} mit $\alpha = 0,30$ (senkrecht zur c-Achse gemessen) bzw. $\alpha = 0,56$ (parallel zur c-Achse) an (LLF98).

2.2.7 Spontanpolarisation

Piezoelektrische Kristalle mit einer ausgezeichneten Achse wie SBN zeigen eine Spontanpolarisation P_s entlang der ausgezeichneten Achse. Die Spontanpolarisation ändert sich in Abhängigkeit von der Temperatur. Sie nimmt mit steigender Temperatur ab. Wie im vorherigen Abschnitt erläutert, haben Relaxorferroelektrika wie SBN-Kristalle keinen abrupten Phasenübergang, deshalb haben Glass et al. als Phasenübergangstemperatur die Temperatur angenommen, bei der die Änderung der Polarisation maximal ist. Neurgaonkar et al. geben die Polarisation mit $27 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ($x = 0,75$) bis $32 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ($x = 0,50$) an (NHO+88).

2.3 SN- und BN-Phase

Die ersten Untersuchungen von SrNb_2O_6 (SN) und BaNb_2O_6 (BN) sind 1960 von I. G. Ismailzade veröffentlicht worden (I60). Ismailzade untersuchte die Struktur beider Materialien genau wie bei SBN an Keramiken. M. H. Francombe untersuchte im gleichen Zeitraum das System SrNb_2O_6 - BaNb_2O_6 , indem er SBN zunächst einschmolz und dann aus der wieder kristallisierten Schmelze kleine Einkristalle gewann und untersuchte (F60). Die ersten Züchtungserfolge an BN- und SN-Kristallen wurden von Ballman et al. in Zusammenhang mit der Züchtung der ersten SBN-Kristalle 1967 veröffentlicht (BB67). Ballman untersuchte alle drei Phasen. Wie Francombe beschränkte er sich auf die Angabe, dass es sich bei BN um eine orthorhombische Struktur handelt. Die selbe Struktur gibt Francombe für getemperte BN an, während er bei BN, das abgeschreckt wurde, eine hexagonale Struktur analysierte. Beide haben SN nicht weiter untersucht, Ballman gab aber zumindest an, dass es sich um eine andere Struktur als BaNb_2O_6 gehandelt hat.

Weitergehende Untersuchungen von SN wurden von Brusset et al. (BGV71) und I. Valena (DissValena) durchgeführt, sie ermittelten beide die pseudoorthorhombische monokline Raumsymmetriegruppe $P2_1/c1$ für SN bei Raumtemperatur. In Tabelle 2-3 sind die Gitterkonstanten von SN aufgelistet.

Tabelle 2-3: *Gitterkonstanten und Winkel von SrNb₂O₆.*

	a / nm	b / nm	c / nm	β / °
Brusset	1,102	0,560	0,773	90,2
Valena	1,096 ± 0,003	0,557 ± 0,002	0,771 ± 0,002	90,3 ± 0,1
Desplanches	1,0997	0,5666	0,7751	90,3

Den Zusammenhang zwischen SN und der tetragonalen Phase bilden Desplanches et al., sie entdeckten SN in der SBN-Schmelze der Zusammensetzungen $x_l = 0,71, 0,75, 0,80$ und $0,85$ (DBL74). Als Punktgruppe geben sie $P2_1/a$ an, die Gitterkonstanten und der Winkel β stehen ebenfalls in Tabelle 2-3.

3 ZÜCHTUNG VON STRONTIUMBARIUMNIOBAT-KRISTALLEN

In diesem Kapitel werden zunächst die Grundlagen der Kristallzüchtung angesprochen, es folgt eine Beschreibung des Züchtungsverfahrens, anschließend wird die Bestimmung der Zusammensetzung beschrieben und abschließend wird die optische Qualität der Kristalle analysiert.

3.1 Grundlagen zur Kristallzüchtung

Grundlage jeder Kristallzüchtung ist das Phasendiagramm. Das Phasendiagramm des Systems $\text{SrNb}_2\text{O}_6 - \text{BaNb}_2\text{O}_6$ wurde erstmals von Carruthers veröffentlicht (Abbildung 2-2, Seite 13). Zur prinzipiellen Erläuterung des Züchtungsprozesses ist in Abbildung 3-1 schematisch das pseudo-binäre Phasendiagramm des Systems $\text{SrNb}_2\text{O}_6 - \text{BaNb}_2\text{O}_6$ dargestellt.

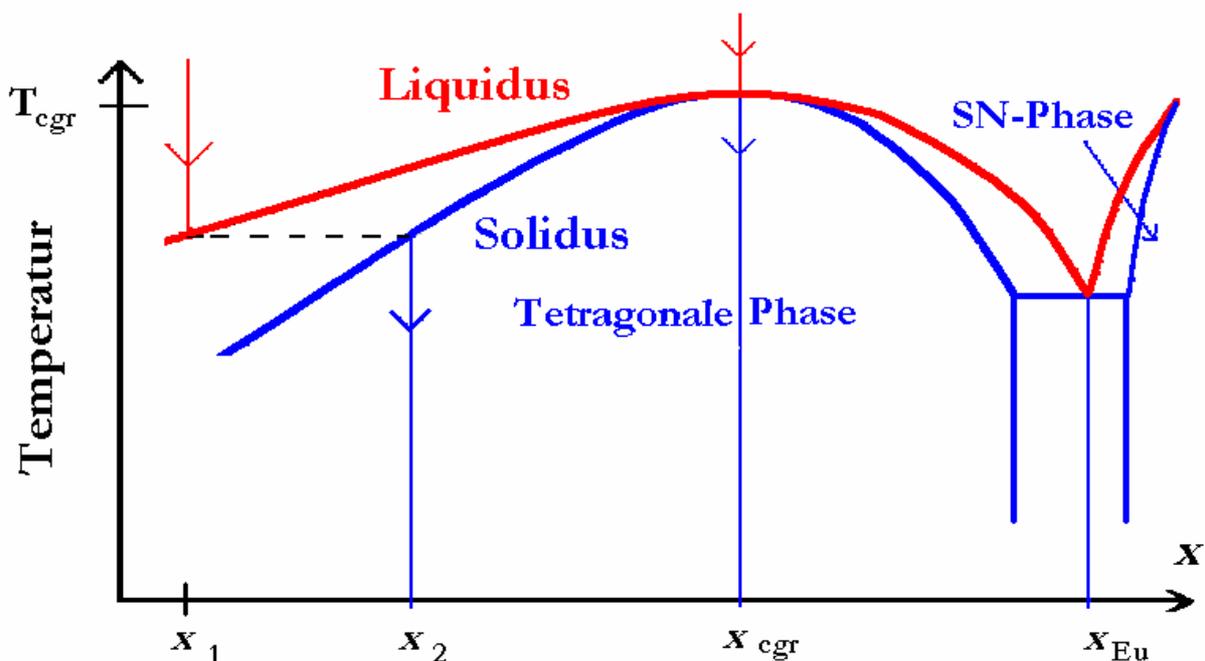


Abbildung 3-1: Schematisches Phasendiagramm (Erläuterung im Text).

Die obere schwarze Linie gibt die Liquidustemperatur an, sie wird kurz Liquiduskurve genannt. Oberhalb der Liquidustemperatur ist die Lösung flüssig. Die Soliduskurve ist grau gezeichnet, sie gibt die Temperatur an, unterhalb der die Lösung fest ist. Beim Wachsen eines Einkristalls an der Phasengrenze sind Schmelze und Kristall auf gleicher Temperatur. Dagegen ist die Zusammensetzung von Schmelze und wachsendem Kristall, abgesehen von einer Ausnahme (x_{cgr} , siehe un-

ten) unterschiedlich. Wird ein Kristall aus einer Schmelze von z. B. $x_i = x_1$ gezüchtet, so ist dem Phasendiagramm zu entnehmen, dass ein Kristall mit der Zusammensetzung $x_i = x_2$ wächst. Unterschiedliche Zusammensetzungen x_i und x_j führen zu Inhomogenitäten im Kristall, wie z. B. leicht unterschiedliche Zusammensetzungen. Es gibt in der tetragonalen Phase nur genau eine Schmelzzusammensetzung, aus der ein Kristall mit gleicher Zusammensetzung wächst, die kongruent schmelzende Zusammensetzung x_{gr} .

Die beiden Randphasen SN und BN werden nur untersucht, um das pseudobinäre Phasendiagramm neu bestimmen zu können. Zwischen der tetragonalen und der BN- bzw. SN-Phase befinden sich Bereiche, in denen ein Phasengemisch aus beiden angrenzenden Phasen auskristallisiert. Bei der Einkristallzüchtung aus der Schmelze können Kristalle nur in einer Phase (SN, Tetragonal oder BN) wachsen, bei Züchtungsversuchen ohne Keim kommt es dagegen vor, dass sowohl SN bzw. BN als auch SBN-Kristalle nebeneinander wachsen.

3.2 Kristallzüchtung

3.2.1 Züchtungsverfahren

In der Kristallzüchtung werden bei Einkristall-Züchtungen aus der Schmelze zwei Arten von Züchtungsverfahren unterschieden: Züchtung mit und ohne Tiegel. Bei der Züchtung ohne Tiegel kann die Schmelze nicht mit verunreinigendem Tiegelmateriale in Kontakt kommen, bei der Züchtung aus dem Tiegel kann diese Verunreinigung auftreten. Für SBN-Kristalle kommen aufgrund der hohen Schmelztemperatur von ca. 1500 °C zwei Materialien in Frage: Iridium und Platin. Bei Iridium ist die Verunreinigung geringer, es gehen jedoch beim Züchten große Mengen an Iridium verloren. Das kann durch eine Stickstoffatmosphäre vermieden werden. Die unter Stickstoffatmosphäre gezüchteten SBN-Kristalle sind aber tiefschwarz und zerspringen schneller als in Luft oder Sauerstoff-Atmosphäre gezüchtete (BHW71). In Osnabrück liegt jahrelange Erfahrung mit der Züchtung von SBN-Kristallen aus Platintiegeln vor (SFB 225), daher ist bekannt, dass eventuelle Verunreinigung durch Platin keinen messbaren Einfluss auf die SBN-Kristalle haben. Aus diesem Grund werden die in dieser Arbeit vorgestellten SBN-Kristalle aus Platintiegeln gezüchtet.

Bei der Züchtung mit Tiegel werden vor allem zwei Verfahren angewandt: Czochralski und Top-Seeded Solution Growth (TSSG). Beim TSSG-Verfahren wird der Keim in die Schmelze getaucht. Der Kristall wächst innerhalb der Schmelze. Beim Czochralski-Verfahren wird der Keim ebenfalls in die flüssige Schmelze getaucht. Während der Züchtung wird er jedoch kontinuierlich

nach oben und damit von der Schmelze weg bewegt. Ist diese Bewegung nach oben, Ziehgeschwindigkeit genannt, bei der zur Zusammensetzung der Schmelze passenden Temperatur eingestellt, so wächst der Kristall leicht oberhalb der Schmelzoberfläche. Czochralski entwickelte diese Methode, um die Wachstumsgeschwindigkeit von Metallen zu ermitteln (C18). Das Czochralski-Verfahren bietet gegenüber dem TSSG-Verfahren den Vorteil einer hohen Qualität der Kristalle (Wilke). Bei beiden Verfahren wird nach Möglichkeit als Keim ein bereits vorhandener Kristall mit gleicher oder ähnlicher Zusammensetzung benutzt.

Die Schmelze kann beim Czochralski-Verfahren auf zwei Arten erhitzt werden: Hochfrequenzheizung und Widerstandsheizung. Bei der Hochfrequenzheizung erzeugen elektrische Felder im Tiegel und in der Schmelze Wirbelströme. Dabei entstehen in der Schmelze starke Temperaturgradienten. Diese ermöglichen hohe Wachstumsgeschwindigkeiten und erleichtern bei Kristallen wie SBN die Verbreiterung der Kristalle. Bei der Widerstandsheizung werden Heizelemente durch Strom erhitzt. Der Vorteil dieser Heizung sind geringe Temperaturgradienten, die die Züchtung homogener Kristalle erleichtern.

3.2.2 Aufbau der Züchtungsanlage

Das verwendete Czochralski-Verfahren wird in einem an der Universität Osnabrück gefertigten Ofen durchgeführt (Abbildung 3-2).

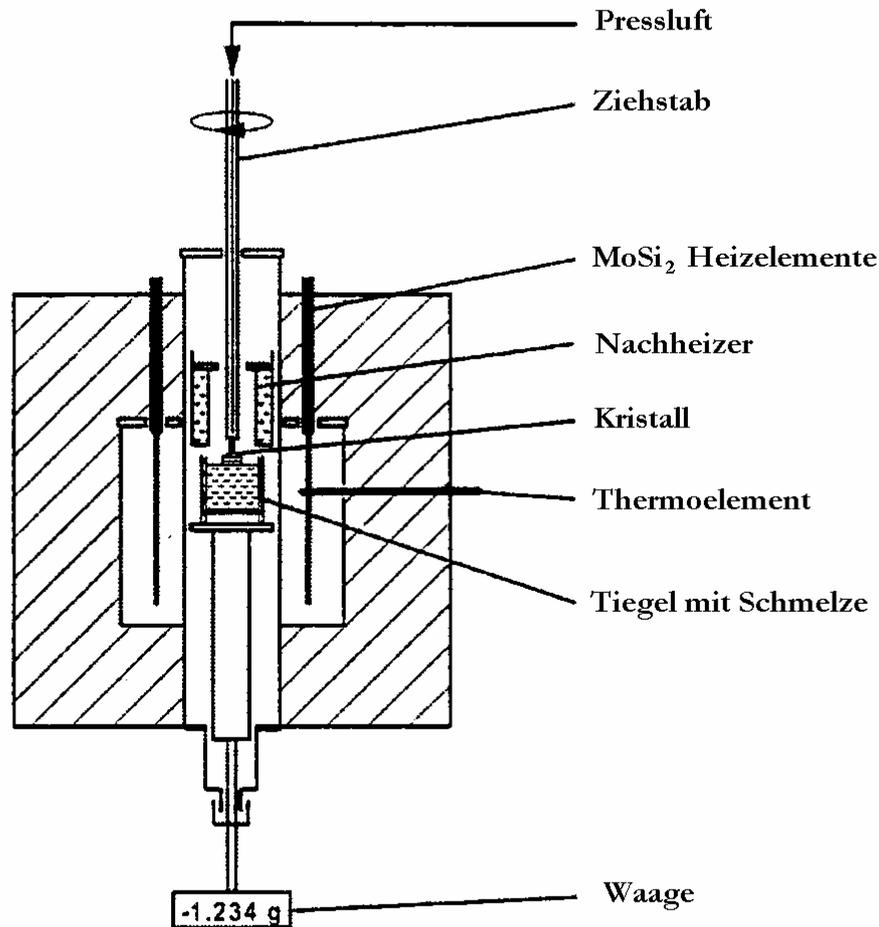


Abbildung 3-2: Schematische Darstellung des KristallzüchtungsOfens.

Der gesamte Ofen ist auf einem separaten Fundament aufgebaut, um eventuelle Erschütterungen zu minimieren. Den Ofen umgebende wassergekühlte Stahlplatten führen die während des Züchtungsprozesses entstehende Hitze ab. Zusätzlich wird oberhalb des Ofens die Luft abgesaugt, so dass bei dem Einsatz gesundheitsschädlicher Stoffe die Gefahr der Kontamination verringert wird. Der Ofen wird im Unterschied zu der bei den meisten anderen Czochralski-Anlagen verwendeten Hochfrequenzheizung widerstandsbeheizt. Dazu sind vier U-förmige MoSi₂-Heizelemente (Kanthal Super 33) um ein Al₂O₃-Rohr angebracht. Innerhalb des Rohres steht der Tiegel auf einem Teller, der wiederum auf der Waage steht. Eine weitere feste Verbindung zwischen Tiegel und Ofen existiert nicht. Um die Luftkonvektion durch die großen Temperaturunterschiede zwischen der kalten Raumluft und der heißen Luft innerhalb des Ofens zu vermeiden, ist ein Öltopf an der Verbindungsstange zwischen Tiegelhalter und Waage angebracht. Dieser verhindert einen zirkulierenden Luftaustausch entlang des Tiegels. Zwischen Al₂O₃-Rohr und

Heizelementen sind vier Thermoelemente angebracht, die die Temperatur messen. Ein Rechner regelt die Temperatur an den Thermoelementen durch veränderten Stromfluss in den Heizelementen mit Temperaturschwankungen unter $\Delta T = 0,05 \text{ }^\circ\text{C}$ (DissBaller).

Die Wachstumsgeschwindigkeit wird automatisch geregelt. Dazu wird die mit der Schmelze verbundene Präzisionswaage (Sartorius 1507) mit einer Genauigkeit von 1 mg durch den Rechner ausgelesen. Die Änderung des Gewichts der Schmelze ist gleich der Änderung des Gewichts des Kristalls: wächst der Kristall, so wird die Schmelze leichter. Der Rechner vergleicht die gemessene Wachstumsgeschwindigkeit mit einem Vorgabewert. Wächst der Kristall zu schnell, wird die Temperatur erhöht, wächst er zu langsam, wird die Temperatur erniedrigt. Mit diesem Verfahren können Kristalle über mehrere Tage nur durch den Rechner überwacht und geregelt wachsen.

Der Platintiegel ist zur Stabilisierung mit Al_2O_3 -Kügelchen in einen Al_2O_3 -Tiegel eingebettet. Der Tiegel fasst bei einem Durchmesser von 4 cm etwa 45 ml. Durch die Widerstandsheizung liegen sowohl der horizontale als auch der vertikale Gradient in der Schmelze nur bei 2 bis 3 $^\circ\text{C}/\text{cm}$ (DissBaller).

Zu Beginn der Züchtung wird ein SBN-Kristall als Keim von oben in die flüssige Schmelze getaucht. Der Keim ist mit einem Platinhalter an einem Ziehstab aus Al_2O_3 befestigt. Der Ziehstab ist hohl und wird durch Pressluft gekühlt, die durch ein in dem Ziehstab befindliches weiteres Al_2O_3 -Rohr oben in den Ziehstab eingeführt und auch oben wieder herausgeblasen wird. Die Rotationsgeschwindigkeit des Ziehstabs kann stufenlos auf bis zu 80 U/min eingestellt werden. Durch ein Ziehgestänge kann der Ziehstab bis zu 200 mm angehoben werden, damit wird die maximale Länge eines Kristalls auf diese Länge limitiert. Dokumentiert wird durch Datenausgabe auf einen Schreiber die von den Thermoelementen gemessene Temperatur, das Gewicht der Schmelze sowie ein Wert, der den Unterschied zwischen Soll-Wachstums und Ist-Wachstum des Kristalls angibt. Zusätzlich kann an einem Längenmaßstab die Höhe, die der Ziehstab mit dem Keim angehoben wurde, abgelesen werden.

3.2.3 Züchtungsdaten

Die Herstellung der Schmelze geschieht in dem Tiegel, aus dem später auch gezüchtet wird. Entsprechend den Anteilen in der Schmelze werden BaCO_3 , SrCO_3 und Nb_2O_5 mit einer Präzisionswaage ($\Delta m < 0,15 \text{ mg}$) abgewogen, dann vermischt und anschließend in den Tiegel gefüllt. Der Tiegel wird im Züchtungs-ofen erhitzt. Da das Pulver ein etwa fünf mal größeres Volumen als die Schmelze besitzt, wird insgesamt fünf mal Pulver eingefüllt, bevor der erste Züchtungsversuch

starten kann. Bei weiteren Züchtungsversuchen wird nur noch Pulver nachgefüllt. Die Menge richtet sich nach zwei Kriterien. Zum Einen sollte die Gesamtmenge der Schmelze zwischen 0,28 und 0,3 Mol liegen, damit die Züchtungen vergleichbar sind. Zum Anderen wird bei geänderter Zusammensetzung zum Großteil oder ausschließlich das Pulver nachgefüllt, dessen Anteil im Kristall vergrößert werden soll. Wird z. B. ein Kristall aus einer Schmelze mit $x_l = 0,30$ gezüchtet und soll die darauf verwandte Schmelze $x_l = 0,25$ haben, so wird nur BaCO_3 und Nb_2O_5 nachgefüllt.

Wie in Abschnitt 3.1 erläutert, können SBN-Kristalle der kongruent schmelzenden Zusammensetzung mit den wenigsten Inhomogenitäten gezüchtet werden. Deshalb werden zunächst Kristalle mit $x_l = 0,61$ gezüchtet.

Die mit den Thermoelementen gemessene Gleichgewichtstemperatur während des Ziehens liegt zwischen 1496 °C ($x_l = 0,61$) und 1478 °C ($x_l = 0,19$). Dieses ist die in der Nähe der Heizelemente gemessene Temperatur (Abbildung 3-2). Die Ermittlung der genauen Schmelztemperaturen erfolgt an einem speziellen Ofen im Rahmen einer separaten Messreihe, diese wird in Abschnitt 4.2 beschrieben. Die Ziehgeschwindigkeit liegt zu Beginn bei $0,7\text{ mm/h}$, bei späteren Züchtungen wird sie zur Verbesserung der optischen Qualität der Kristalle teilweise auf $0,4\text{ mm/h}$ verringert. Geringere Ziehgeschwindigkeit bedeutet, dass die Schmelze pro entnommener Masse besser durchmischt ist. Die Rotation wird aus dem selben Grund von 12 min^{-1} bei den ersten Kristallen schrittweise bis auf 48 min^{-1} bei den Kristallen mit Zusammensetzungen in der Nähe des Eutektikums erhöht. Bei einer höheren Rotationsfrequenz rührt die Schmelze besser durch, damit kann die Unterversorgung von Strontium bzw. Barium durch die Unterschiede zwischen x_s und x_l an der Stelle der Schmelze, an der der Kristall wächst, schneller ausgeglichen werden. Die längsten gezogenen Kristalle sind 10 cm lang. Die Züchtung längerer Kristalle ist theoretisch möglich, da jedoch bei fehlgeschlagenen Züchtungsversuchen der gesamte Boule verloren gehen kann, und bereits 4 cm für eine vollständige Charakterisierung genügen, wird auf das Züchten längerer Kristalle verzichtet.

3.2.4 Züchtung in der Nähe der Eutektika

Das pseudobinäre Phasendiagramm von Carruthers (Abbildung 2-2, Seite 13) gibt den eutektischen Punkt auf der strontiumreichen Seite bei $x = 0,9$ und auf der bariumreichen Seite mit $x = 0,12$ an. Die Züchtung in der Nähe der Eutektika ist wie in den nächsten Absätzen beschrieben schwierig. Bei der Züchtung von Einkristallen nach dem Czochralski-Verfahren treten diese Schwierigkeiten schon bei Werten der Schmelzzusammensetzung von $x_1 \geq 0,8$ und $x_1 \leq 0,25$ auf.

Zwar gibt es auch bei Schmelzzusammensetzungen näher an der kongruent schmelzenden Zusammensetzung gelegentlich Schwierigkeiten wie z. B. in die Schmelze hineinwachsende Kristalle oder seitlich wachsende Nadeln, jedoch findet in diesen Fällen ein langsamer Prozess statt, der sich in der Regel über 30 bis 150 Minuten hinzieht. Gleiches gilt für zu langsames Wachstum. Hierbei steigt die Phasengrenzen zwischen festem Kristall und flüssiger Schmelze so lange an, bis der Meniskus reißt, die Verbindung von Kristall und Schmelze getrennt wird und das Wachstum des Kristalls endet. Hier kann der Vorgang von den ersten messbaren Anzeichen bis zur Trennung vom Kristall von der Schmelze bis zu drei Stunden dauern. Da sich diese Schwierigkeiten langsam entwickeln, besteht in der Regel die Möglichkeit, durch Änderung der Temperatur und der Ziehgeschwindigkeit, die Schwierigkeiten zu beseitigen.

In der Nähe der Eutektika zeigte sich dagegen ein im Rahmen dieser Arbeit vollkommen neues Verhalten. Während des Ziehens wuchs der Kristall plötzlich, d. h. ohne jedes vorheriges Anzeichen innerhalb einer Minute mit dem Tiegel zusammen. Da bei Temperaturen um die 1500 °C der Keimhalter aus Platin bereits weich wird, reißt sich der festgewachsene Kristall aus dem weiter drehenden Keimhalter heraus. Ist die Schmelze noch längere Zeit flüssig, versinkt der Kristall inklusive Keim innerhalb von Minuten kontinuierlich in der Schmelze und ist verloren. Um diesen vor allem Zeit und Material kostenden Fall zu vermeiden, wird der Rechner so programmiert, dass bei plötzlichem Gewichtswechsel ($\Delta m > 300$ mg) die Temperatur innerhalb von 3 Minuten um 20 °C heruntergefahren wird. Damit ist der Keim und manchmal auch ein Teil des gezogenen Kristalls gerettet. Der Nachteil dieses Sicherungsverfahrens zeigt sich, wenn aus anderen Gründen während des Züchtungsprozesses ein Gewichtssprung von über 300 mg auftritt. Dann wird die Temperatur ebenfalls heruntergeregelt und der Kristall wächst fest. Da dieser Fall aber nur selten auftritt, wird dieses Risiko bei Kristallen mit einer Zusammensetzung in der Nähe der Eutektika in Kauf genommen.



Abbildung 3-3: Tiegel mit festgewachsenem Kristall. Da der Kristall nicht in der Mitte aus der Schmelze ragt, ist zu vermuten, dass das Ende des Kristalls zum Zeitpunkt der Kristallisation der Schmelze nicht an der Schmelzoberfläche, sondern auf dem Boden stand.

Mit dem oben beschriebenen Verfahren und mit weiteren Maßnahmen wie Anwesenheiten rund um die Uhr gelingt es, je drei Zentimeter Kristall der Zusammensetzungen $x_s = 0,822$, $x_s = 0,342$ und $x_s = 0,340$ zu züchten. Die Züchtungsversuche enden jeweils mit dem oben beschriebenen Hereinwachsen in die Schmelze.

3.3 Bestimmung der Zusammensetzung der Kristalle

Die Bestimmung der Zusammensetzung der Kristalle ist entscheidend um das Phasendiagramm (Abschnitt 4.6) bestimmen zu können. Des weiteren sind sämtliche in Kapitel 5 präsentierten Ergebnisse in Abhängigkeit der Zusammensetzung der Kristalle x_s angegeben, so dass auch dafür die Zusammensetzung bekannt sein muss.

3.3.1 Röntgen-Fluoreszenz-Analyse

Die Röntgen-Fluoreszenz-Analyse (engl.: X-ray fluorescence, XRF-Analyse) ist ein Verfahren, bei dem die zu analysierenden Atome weißer Röntgenstrahlung ausgesetzt werden. Die Atome werden durch die Energiezufuhr ionisiert, indem Elektronen aus inneren Schalen angeregt werden. Wenn Elektronen aus höheren in die inneren Schalen zurückfallen, senden sie Photonen aus, deren Energie der Energiedifferenz der beteiligten Terme entspricht. Diese charakteristische Röntgenstrahlung wird analysiert, d. h. die Intensität der XRF-Strahlung der jeweiligen Atome

wird gemessen. Bei idealen Voraussetzungen ist die gemessene Intensität der XRF-Strahlung proportional zum Anteil des Elements in der Probe.

3.3.2 Präparation der Proben für die Röntgenfluoreszenz-Analyse

Es wurden zwei Arten von Proben hergestellt:

a) Standard-Proben

Um die aus den XRF-Messungen der Kristall-Proben zu ermittelnden Intensitäten einem quantifizierbaren Messwert zuzuordnen, werden zunächst Standard-Proben hergestellt. Dazu wird ein Pulver aus 1,15 mMol Material (ca. 0,5 g) SrCO_3 , BaCO_3 und Nb_2O_5 im selben Mengenverhältnis wie im SBN-Kristall hergestellt. Das Pulver wird mit der zehnfachen (Gewichts)menge Aufschlussmittel (Merck Spectromelt A12, enthält 34 % LiBO_2 und 66% $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$) sowie 1,5 mg NaBr in einem Pt/Au-Tiegel vermischt. Auf einem Gaskocher wird der Tiegel auf 900 °C erhitzt. Mit dem Abkühlen entsteht eine glasartige Tablette von 33 mm Durchmesser und 1 mm Dicke. Diese Tablette wird in den XRF-Analysator eingesetzt. Standard-Proben wurden in der Zusammensetzung $0,2 \leq x \leq 0,85$ mit einer Schrittweite von $\Delta x = 0,05$ hergestellt.

b) Kristall-Proben

Von den zu untersuchenden SBN-Kristallen werden 1,15 mMol Material (ca. 0,5 g) in einem Mörser gemahlen. Aus dem Pulver wird wie unter a) beschrieben mit dem Aufschlussmittel und NaBr vermischt Tabletten hergestellt.

3.3.3 Messung

Die Messungen werden an einem Siemens SRS 1 Röntgen-Fluoreszenz-Spektrometer durchgeführt. Zur Anregung wird die Bremsstrahlung einer Chrom-Röntgenröhre verwendet. Die von der Probe emittierte sekundäre Röntgenstrahlung wird durch einen LiF-Analysatorkristall ($2d = 0,4028$ nm) in ein Winkelspektrum umgewandelt und mit einem Argon-Methan-Durchflusszähler (Siemens Typ F, Proportionalzählrohr, Messbereich: 0,15 nm bis 2 nm) gemessen. Zunächst wird bei einer Standard-Probe zu jedem der drei zu messenden Elemente Strontium ($K\alpha$ -Linie), Barium ($L\alpha$ -Linie) und Niob ($K\alpha$ -Linie) die Intensität rund um einen Peak sowie der dazugehörigen Schultern aufgenommen. Die den Peaks und den Schultern zugehörigen Winkel werden im Weiteren gemessen. Die Intensität der Peaks abzüglich des durchschnittlichen

Betrags der Schultern für alle drei Elemente wird bei allen Standard-Proben und bei allen Kristall-Proben berechnet.

3.3.4 Auswertung

Um bei der Bestimmung des Verhältnisses zwischen SrNb_2O_6 und BaNb_2O_6 eine hohe Genauigkeit zu erhalten, werden die folgenden Vorkehrungen getroffen:

- Anstatt die einzelnen Intensitäten N_{Sr} und N_{Ba} auszuwerten, wird das Verhältnis I_{Rel} der Intensitäten zwischen Strontium und Barium berechnet:

$$I_{\text{Rel}} = \frac{N_{\text{Sr}}}{N_{\text{Sr}} + N_{\text{Ba}}} \quad (3.1)$$

- Jede dritte Messung wird mit der immer selben Korrekturprobe durchgeführt, um durch Erwärmung und andere Effekte entstehende Änderungen der gemessenen Intensitäten kompensieren zu können. Aus dem Durchschnitt der vorherigen und der nachfolgenden Korrekturprobenmessung wird ein Faktor berechnet, mit dem die gemessene Intensität korrigiert wird
- Jeder Messwert wird mit mindestens 1.000.000 Impulsen aufgenommen. Damit ist die statistische Abweichung aus der Zählrate maximal 0,1 %
- Die vom Hersteller mit $1 \mu\text{s}$ angegebene Totzeit wird in die Berechnung der Zählrate mit einbezogen (XRF-Manual).

Alle vier Punkte werden sowohl bei den Kristall-Proben als auch bei den Standard-Proben durchgeführt.

Eine ausführliche Vorstellung des mathematischen Verfahrens sowie der physikalischen Hintergründe findet sich im Anhang I. Die Berechnungen ergeben eine statistischen Genauigkeit von $\Delta x < 0,0026$.

3.3.5 Messfehlerbetrachtung

Grundsätzlich gibt es zwei Arten von Fehlern zu betrachten, statistische und systematische Fehler. Der statistische Fehler wird bei Impulszählungen durch $\Delta N = \pm\sqrt{N}$ bestimmt. Alle Messungen werden mit min. 10^6 Impulsen durchgeführt, damit beträgt $\Delta N = \pm 1000$ bzw.

$\Delta N/N = \pm 0,1\%$. Aus Gleichung 3.1 ist zu ersehen, dass N_{Ba} und N_{Sr} beide zum Fehler beitragen, somit erhöht sich der relative Fehler auf $\Delta x/x = 0,2\%$.

Um zu überprüfen, ob sich noch weitere systematische Fehler durch den Herstellungsprozess der Tabletten (z. B. Wiegefehler) oder andere Gründe bemerkbar machen, wird die Reproduzierbarkeit der XRF-Messung überprüft. Dazu werden insgesamt fünf Proben aus SBN-Kristallen der gleichen Zusammensetzung ($x_s = 0,61$) hergestellt und mit XRF vermessen. Die statistische Abweichung der fünf Proben beträgt $\Delta x = \pm 0,0013$ und liegt damit im Bereich der statistischen Abweichung der XRF-Analyse. Ein zusätzlicher Fehler tritt somit nicht auf. Damit wird der absolute statistische Fehler nur durch den Fehler aus der Impulszählung bestimmt.

Der absolute statistische Fehler der Zusammensetzung beträgt $\Delta x = 0,002$.

Für systematische Fehler gibt es aufgrund des mehrstufigen Verfahrens viele Fehlerquellen, die im Folgenden aufgelistet und abgeschätzt werden.

Die ersten drei Punkte (a bis c) betreffen die Herstellung der Proben.

a) Entnahmeposition am Kristall

Es werden bei drei Kristallen Proben an mehreren Stellen entnommen. Bei einem Kristall mit $x_s = 0,610$ liegen die gemessenen Werte im Bereich der statistischen Abweichung. Bei einem Kristall mit $x_s = 0,322$ ist die Differenz größer, da sich bei diesen Kristallen die Zusammensetzung der Schmelze während der Züchtung merkbar ändert. Die Berechnung der Änderung wird in Abschnitt 3.4 durchgeführt.

b) Mörsern

Falls nicht fein genug gemörsert würde, blieben Kristallsplitter zurück. Damit hier keine Fehlmessung verursacht wird, wird darauf geachtet, dass die Kristalle fein genug gemörsert werden.

c) Verhältnis Kristall - Aufschlussmittel

Bei der Berechnung der Reabsorption (Anhang I) wird darauf hingewiesen, dass die Probendicke bei allen Messungen konstant sein sollte. Deshalb wird für alle Proben die selbe Menge Aufschlussmittel verwandt. Sicherheitshalber wird trotzdem überprüft, welchen Einfluss eine Abweichung vom Massenverhältnis $Sr_xBa_{1-x}Nb_2O_6$ zu Aufschlussmittel von 1:10 hat. Es werden vier Proben mit einem Mischungsverhältnis von 1:8, 1:9, 1:11 und 1:12 hergestellt. Dabei stieg x mit

steigendem Mischungsverhältnis. Da die Molmenge von SBN konstant gehalten wurde, wurden diese Proben dünner bzw. dicker als die üblichen Proben. Wie in Anhang I dargestellt, führen dickere Proben zu Messergebnissen, die eine strontiumreichere Zusammensetzungen als tatsächlich vorhanden angeben. Deshalb lässt sich nicht sagen, ob der Effekt durch die Probendicke oder durch den Einfluss von Aufschlussmittel verursacht wird. Für die Fehlerauswertung ist das jedoch nicht relevant, da die Änderung des Verhältnisses zwischen $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ und Aufschlussmittel um 20 % nur zu einer Änderung der Intensität um maximal 0,5 % führt. Da die Genauigkeit der Einwaage des Aufschlussmittels unter 0,1 % liegt, kann der Beitrag zum Gesamtfehler mit 0,0025 % vernachlässigt werden.

Die folgenden Punkte (d bis g) betreffen die Röntgenfluoreszenzmessung.

d) Korrekturmessung

Wie bereits zu Beginn erwähnt, wird jede dritte Messung mit immer der selben Korrekturprobe durchgeführt. Das errechnete Ergebnis x jeder Probe wird mit einem Faktor, der sich aus der Summe der x der vor- und nachher gemessenen Korrekturproben bildet, korrigiert. So können durch Erwärmung oder andere Effekte entstehende Verschiebungen des Messwerts eliminiert werden. In Abbildung 3-4 sind Messungen an zwei aufeinanderfolgenden Tagen zu sehen, wiedergegeben ist die Messung der Korrekturprobe. Es ist zu sehen, dass Sprünge um $\Delta x = 0,004$ nur zu Beginn oder nach längeren Messpausen stattfinden. Um diesen Fehler auszuschließen, wird die Anlage jeweils zu Beginn zwei Stunden ohne Messung laufen gelassen und zusätzlich sowohl zu Beginn als auch nach Pausen zunächst der Korrekturstandard zweimal gemessen. Als weitere Sicherung wird die Differenz zwischen zwei Korrekturstandards während der Messung ausgewertet. Überschreitet er den Wert von $\Delta x = 0,002$, so werden die Messungen dazwischen nicht verwendet. Dieser Fall tritt bei den Messungen nur selten auf. Damit wird dieser Fehler auf $\Delta x < 0,001$ reduziert. Da zudem die Schwankungen statistisch und nicht systematisch sind, ist dieser Fehler im Rahmen der Rechnungen zu Beginn des Abschnitts eliminiert.

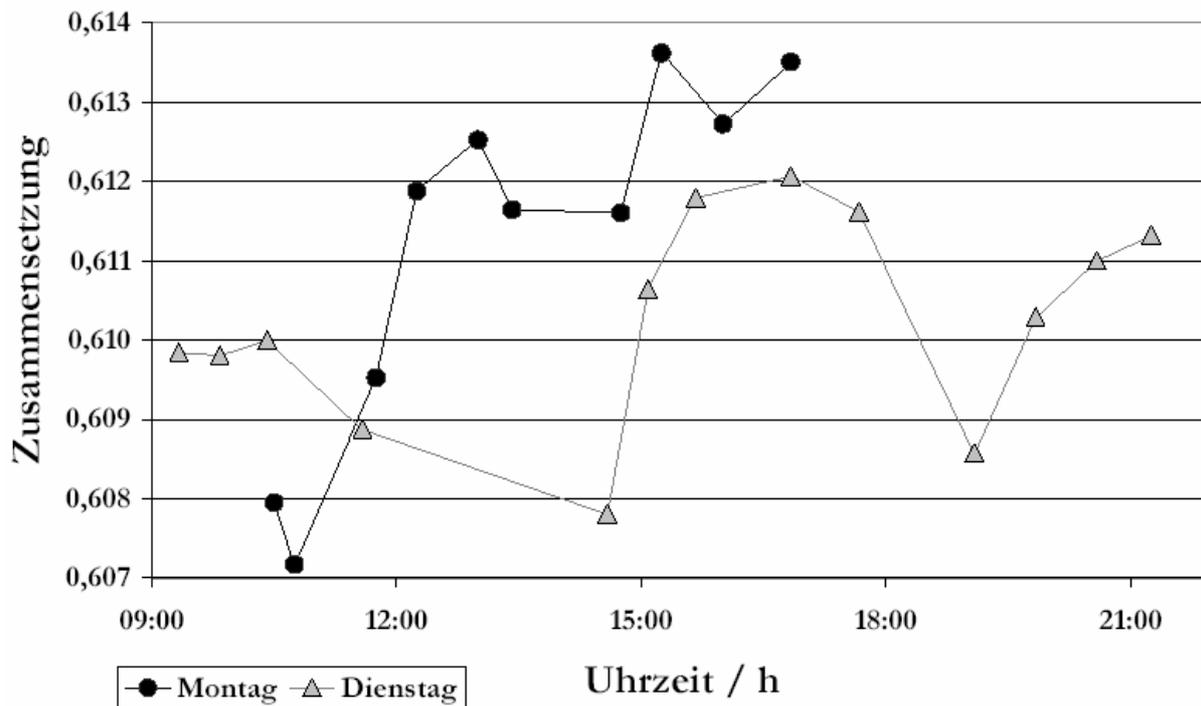


Abbildung 3-4: Änderung der gemessenen Zusammensetzung an der Standardprobe an zwei aufeinander folgenden Tagen. Die Linien dienen der Augenführung.

e) Probenposition während der Messung

Die Messungen werden bei unbewegter Probe durchgeführt. Das Rotieren einer Probe bringt eine Änderung des Messwertes von $\Delta x < 0,001$. Es tritt kein systematischer Fehler auf.

f) Durchflussmenge des Gases

Der Einfluss einer Änderung der Durchflussmenge des Argon-Methan-Gases wird überprüft, indem diese von 0,5 bis 2,0 ml/min eingestellt wird. Es tritt keine messbare Änderung der Intensität auf. Während der Messungen wird der Durchfluss im Fenster von 1,5 bis 2,0 ml/min gehalten, der Fehler kann vernachlässigt werden.

g) Einstellgenauigkeit beim Analysatorwinkel

Der Analysatorkristall kann mit $\Delta\theta < 0,05^\circ$ eingestellt werden. Der Peak zeigt in einem Bereich von $\Delta\theta = 0,2^\circ$ die gleiche Intensität, dieser Fehler kann auch vernachlässigt werden.

h) Zusammenfassung

Alle möglichen systematischen Fehler sind so gering, dass sie vernachlässigt werden können.

3.4 **Änderung der Zusammensetzung im Kristall während der Züchtung**

Die Messung der Kristallzusammensetzung x_s verbraucht je nach Durchmesser des Kristalls zwischen 3 mm und 5 mm Material. Deshalb wird von den meisten Kristallen nur eine einzige Bestimmung der Zusammensetzung durchgeführt. Da aber beim Züchten von Kristallen außerhalb der kongruent schmelzenden Zusammensetzung $x_s \neq x_l$ ist, ändert sich, wie in Abschnitt 2.2.5 beschrieben, die Schmelzzusammensetzung während der Züchtung. Zur Abschätzung dieser Änderung wird im Folgenden berechnet, wie groß der Unterschied zwischen Anfang und Ende eines 10 cm langen Kristalls ist. Dabei wird zunächst davon ausgegangen, dass die Konvektion in der Schmelze so gut ist, dass sich Konzentrationsunterschiede zwischen dem Ort, an dem diese entstehen (d. h. an der Oberfläche in der Mitte) und der restlichen Schmelze so schnell ausgleichen, dass diese Konzentrationsunterschiede vernachlässigt werden können.

Die Kristalle werden aus einer Schmelze von ca. 0,3 Mol gezogen. Die entnommene Menge an Schmelze beträgt bei einem Kristall von 100 mm Länge max. 0,03 Mol, also 10 %.

Es gilt für die Änderung der Zusammensetzung der Schmelze Δx_s :

$$\Delta x_l = \frac{m_s}{m_l - m_s} \cdot (x_l - x_s) \cong 0,1 \cdot (x_l - x_s) \quad (3.2)$$

Mit m sind die Molmengen von Schmelze und gezüchtetem Kristall bezeichnet. Die Änderung der Differenz der Zusammensetzungen während der Züchtung kann in der folgenden Rechnung vernachlässigt werden.

Es wird bei zwei Kristallen die Zusammensetzung zu Anfang und am Ende des Kristalls untersucht. Der erste Kristall besitzt die kongruent schmelzende Zusammensetzung. Die Änderung der Zusammensetzung ist im Bereich der statistischen Abweichung. Als zweiter Kristall wird der bariumreichste Kristall, der erfolgreich gezogen wird, ausgewählt. Aus 0,253 Mol Schmelze mit $x_l = 0,194$ wird 0,00567 Mol Kristall von 35 mm Länge gezogen. Die Zusammensetzung zu Beginn der Messung beträgt $x_s = 0,322$. Mit Gleichung 3.2 ergibt sich damit ein $\Delta x_s = -0,0029$. Es müsste also am Ende eine Zusammensetzung von $x_s = 0,319$ vorhanden sein, gemessen wird $x_s = 0,318$. Die Differenz ist innerhalb des errechneten Fehlers der XRF-Analyse, die Durchmi-

schung im Tiegel kann auch bei großen Abständen zwischen x_l und x_s als vollständig angenommen werden.

3.5 Gezüchtete Kristalle

Es werden ungefähr 100 Versuche, einen Kristall zu ziehen, durchgeführt, daraus können insgesamt 29 Kristalle gezogen werden. Erfolgreiche Versuche entstehen aus verschiedenen Gründen, zum Teil provoziert, indem Parameter versuchsweise verändert werden, zum Teil technisch bedingt (Rechnerprobleme, Stromausfall etc.) sowie züchtungsbedingt vor allem bei Versuchen in der Nähe des Eutektikums (siehe Abschnitt 3.2.4). Die Länge der Kristalle beträgt bis zu 100 mm, der Durchmesser liegt bei 4 bis 6 mm. Es entstehen mindestens acht Facetten, maximal 24. In der Regel sind einige der Flächen so groß, dass sie für optische Versuche verwandt werden können.

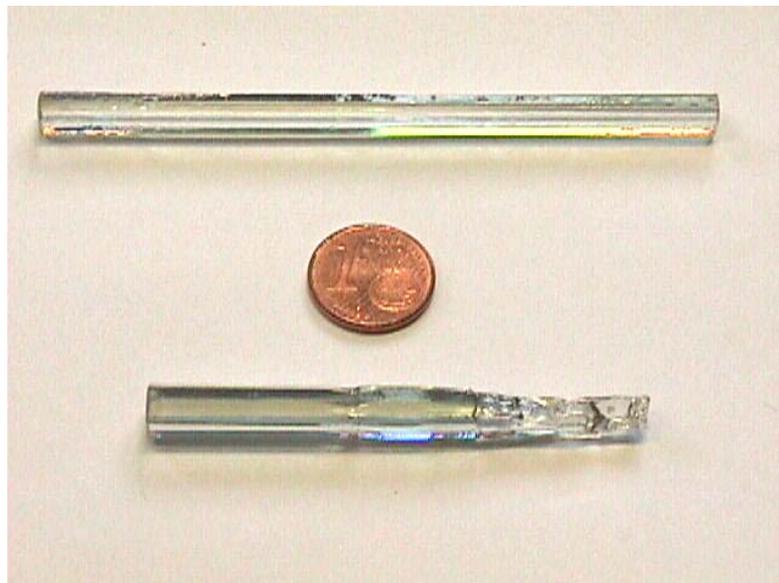


Abbildung 3-5: Der obere Kristall hat die kongruent schmelzende Zusammensetzung. Der untere ist ein bariumreicher Kristall mit $x_s = 0,340$. Am unteren Kristall ist rechts der Keim noch zu sehen.

Bei Zusammensetzungen in der Nähe und oberhalb der kongruent schmelzenden Zusammensetzung gab es kaum Probleme, erst bei einer Schmelzzusammensetzung von $x_l > 0,8$ mussten mehrere Versuche gefahren werden. Bei bariumreichen Zusammensetzungen dagegen waren mindestens drei Versuche pro Zusammensetzung nötig, in der Nähe der kongruent schmelzenden Zusammensetzung meist aus technischen Gründen, bei Schmelzzusammensetzungen von $x_l < 0,25$ auf Grund der Nähe des Eutektikums.

Eine Liste der Kristalle mit Schmelz- und Kristallzusammensetzungen, die zum Charakterisieren verwendet wurden, findet sich in Tabelle 3-1. Der Fehler der Kristallzusammensetzung stammt aus Abschnitt 3.3.5, der der Schmelzzusammensetzung ergibt sich aus der Einwaage. Letzterer ist im Verhältnis zum Fehler der Kristallzusammensetzung vernachlässigbar gering.

Tabelle 3-1: *Gezüchtete Kristalle. Die Zusammensetzung der Schmelze ist x_p , x_s die im Kristall. Die Messfehler für die Kristalle beträgt $\pm 0,002$, der der Schmelze $\pm 0,0001$.*

x_s	x_l
0,822	0,8400
0,789	0,8054
0,765	0,7791
0,737	0,7526
0,689	0,7004
0,644	0,6498
0,611	0,6100
0,563	0,5474
0,511	0,4905
0,477	0,4309
0,445	0,3732
0,406	0,3189
0,383	0,3000
0,340	0,2429
0,322	0,1942

3.6 Optische Qualität

Bei einigen Messungen der physikalischen Eigenschaften im Kapitel 5 werden die Kristalle mit Licht durchstrahlt. Somit ist zu überprüfen, ob die Kristalle in diesen Fällen den Lichtstrahl so stark ablenken oder deformieren, dass die Messungen beeinflusst werden. Bei allen im Rahmen dieser Arbeit gezogenen Kristallen tritt dieser Fall nicht ein, die Homogenität der Kristalle ist ausreichend für die benötigten Anwendungen. Die folgenden Untersuchungen dienen also zur Optimierung der Kristallqualität, nicht um Charakterisierungen überhaupt zu ermöglichen.

Die Kristalle werden auf optische Inhomogenitäten untersucht, indem die Kristalle durch das Mikroskop zwischen gekreuzten Polarisatoren betrachtet werden. Vollkommen homogene Kristalle erscheinen schwarz, wenn die Polarisatoren rechtwinklig zueinander eingestellt werden. Inhomogenitäten in den Kristallen erscheinen als helle Flecken. Die betrachteten Inhomogenitäten sind abhängig von der Orientierung des Kristalls. Wird der Kristall senkrecht zur optischen Achse betrachtet (a-Schnitt), so sind mit diesem Verfahren keine Inhomogenitäten zu entdecken, parallel zur optischen Achse (c-Schnitt) sind dagegen bei Kristallen außerhalb der kongruent schmelzenden Zusammensetzung deutliche Inhomogenitäten zu sehen. Alle Fotos dieses Abschnitts (Abbildung 3-6 bis Abbildung 3-12) sind mit gekreuzten Polarisatoren an 0,8 mm dicken c-Schnitten von SBN-Kristallen bei Raumtemperatur aufgenommen.

3.6.1 Strontiumreiche Kristalle

In Abbildung 3-6 sind die Unterschiede zwischen einem Kristall mit kongruent schmelzender Zusammensetzung und einer leicht abweichenden Zusammensetzung zu sehen. Sehr viel deutlicher wird der Unterschied ab der Zusammensetzung von $x_s = 0,74$ (Abbildung 3-7), die dort auftretenden kleblattartigen Inhomogenitäten sind typisch für SBN-Kristalle (KKM79). Kristalle mit noch höherem Strontiumanteil (Abbildung 3-8) sind bei Raumtemperatur bereits im Phasenübergang. Aussagen über die optische Qualität können deshalb nur im gekühlten Zustand gemacht werden.

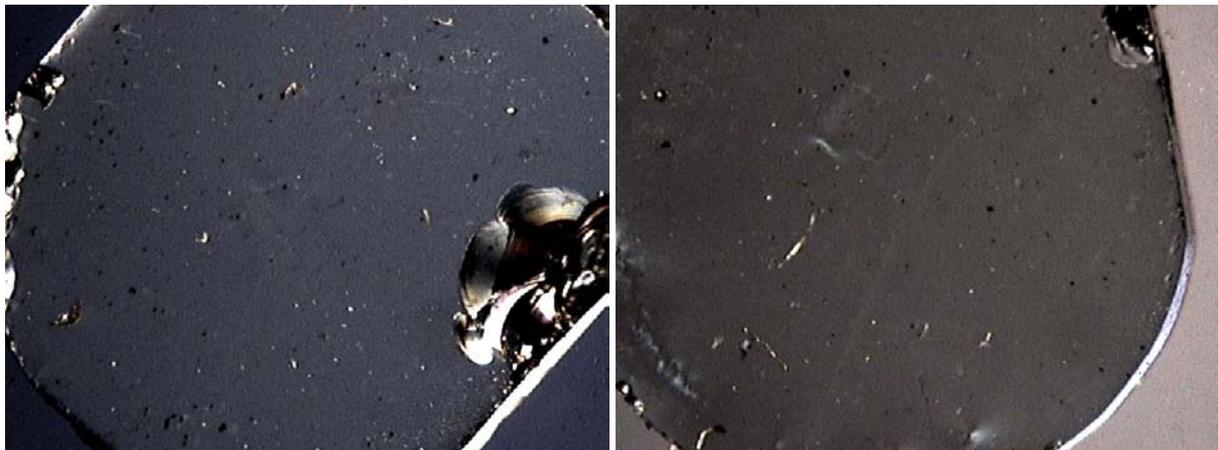


Abbildung 3-6: Kristall kongruent schmelzender Zusammensetzung ($x_s = 0,61$, links) und $x_s = 0,64$.

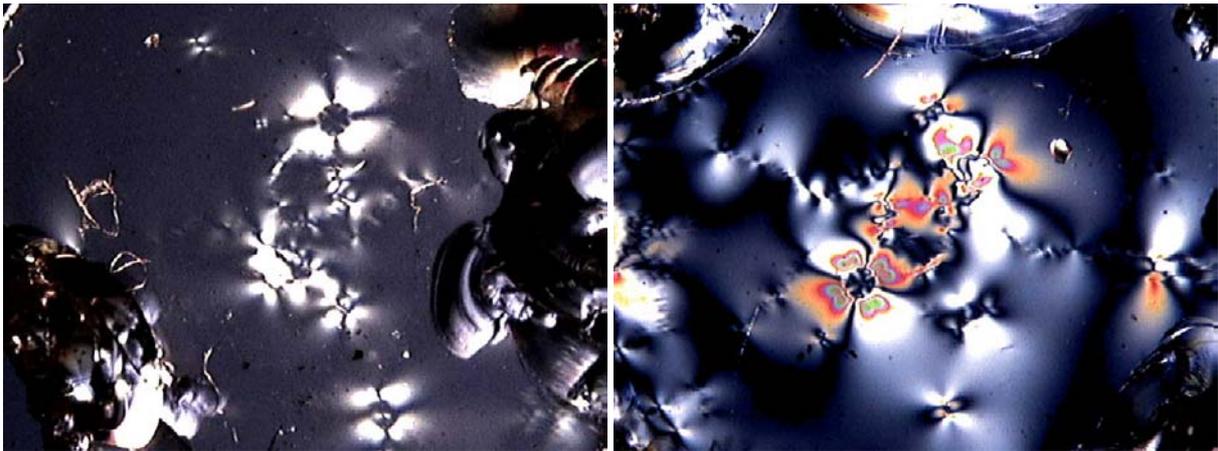


Abbildung 3-7: Strontiumreiche Kristalle: $x_s = 0,74$ (links) und $x_s = 0,77$.

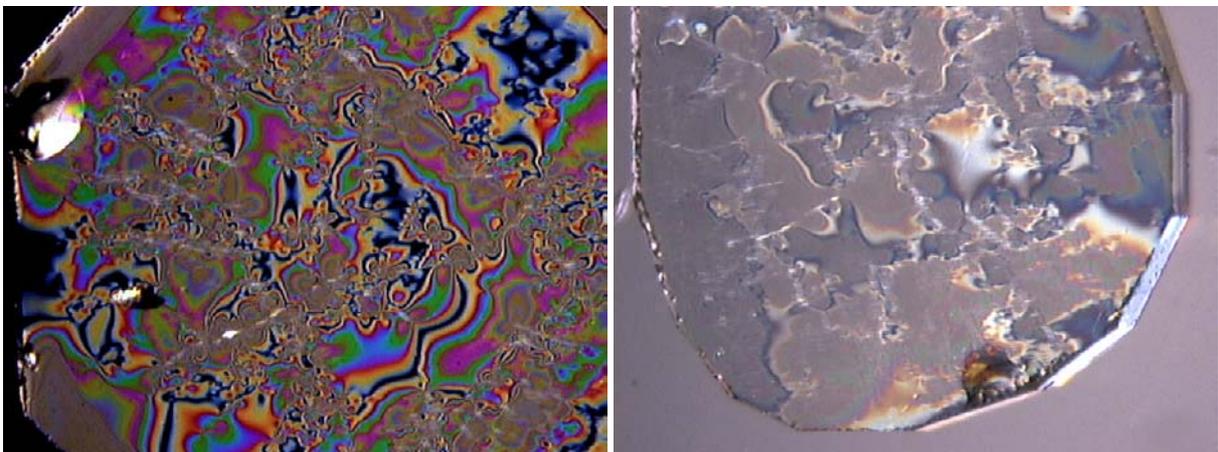


Abbildung 3-8: Kristalle im Phasenübergang zur paraelektrischen Phase: $x_s = 0,79$ (links) und $x_s = 0,82$.

3.6.2 Bariumreiche Kristalle

Auch bei SBN-Kristallen mit einer Zusammensetzung nur wenige Prozent bariumreicher als in der kongruent schmelzenden Zusammensetzung zeigen sich bereits deutlich sichtbare Unterschiede. Es wird vermutet, dass sich Inhomogenitäten durch den Keim auf die Kristalle übertragen. In Abbildung 3-9 ist die Bestätigung der Vermutung deutlich zu sehen, das übertragene Muster ist in beiden Proben zu erkennen.

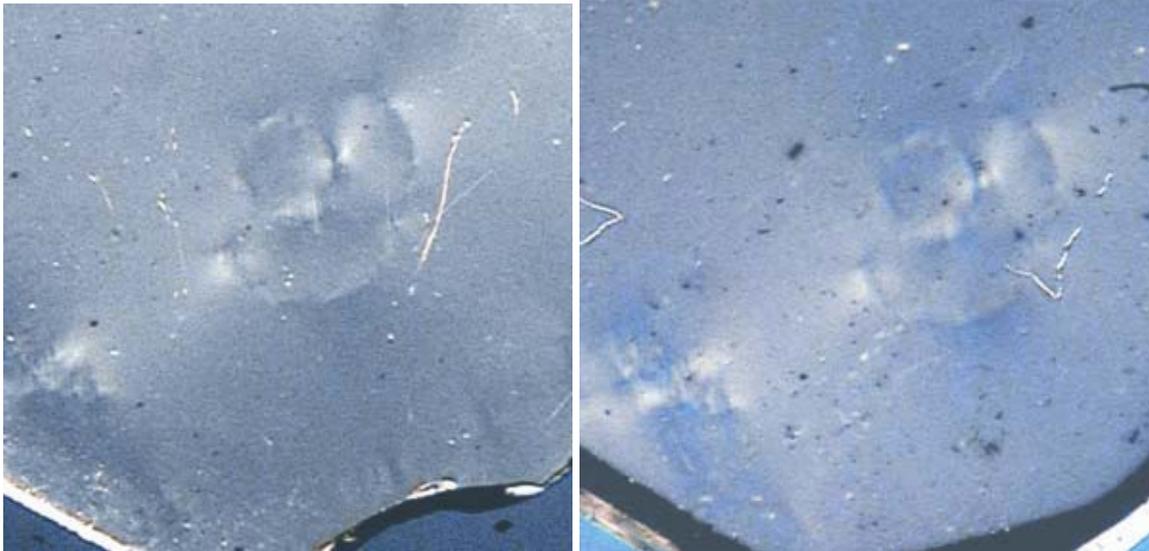


Abbildung 3-9: Kristall mit $x_s = 0,52$ zu Beginn (links) und am Ende des Züchtens. Der Abstand zwischen beiden Proben beträgt 55 mm. Die Inhomogenität zieht sich durch den ganzen Kristall.

Bei Kristallen mit sehr großer Differenz zwischen den Zusammensetzungen von Schmelze und Kristall ($\Delta x > 0,04$) treten flächenhafte Inhomogenitäten auf. Diese nehmen mit steigendem Δx zu (Abbildung 3-10). Als Grund für diese Inhomogenitäten sind innere Spannungen zu vermuten. Bei einigen Kristallen mit großem Bariumanteil kommt es zu Sprüngen im Kristall zwischen der Mittelachse und dem Rand, die sich durch die gesamte Länge in der Wachstumsrichtung ziehen. Einer der Sprünge ist in Abbildung 3-12 (Seite 44) zu sehen.

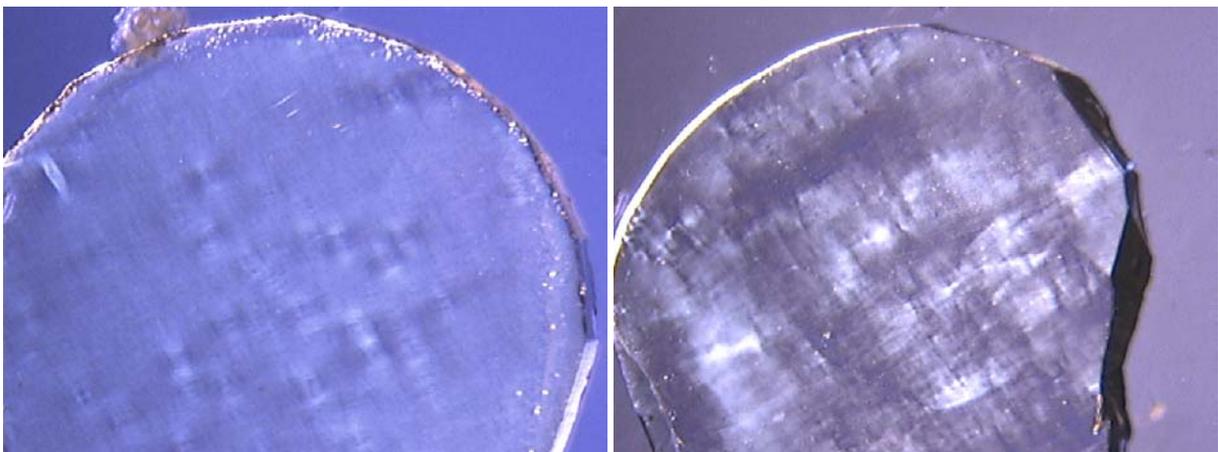


Abbildung 3-10: Flächenhafte Inhomogenitäten bei stark bariumreichen Kristallen. Die Zusammensetzungen betragen $x_s = 0,48$ (links) und $x_s = 0,32$.

3.6.3 Verbesserung der optischen Qualität

Inhomogenitäten entstehen, wie in Abschnitt 3.1 erläutert, durch die Differenz Δx zwischen x_z und x_r . Diese Differenz lässt sich durch eine bessere Durchmischung der Schmelze verringern. Deshalb wird die Ziehgeschwindigkeit verringert und die Rotationsgeschwindigkeit erhöht. Ersteres führte zu keinen sichtbaren Verbesserungen. Die Rotationsgeschwindigkeit dagegen hat deutlichen Einfluss auf die optische Qualität. Eine von 12 min^{-1} schrittweise auf 48 min^{-1} erhöhte Rotation führt dazu, dass die aus dem Keim in den Kristall wachsende Inhomogenität (Abbildung 3-9) später im Kristall nicht mehr sichtbar ist. Aus einem so „gereinigten“ Kristall wird ein neuer Keim gefertigt, so dass bei späteren Versuchen die Inhomogenität gar nicht mehr zu beobachten ist (Abbildung 3-10).

Als weiterer Versuch zur Verbesserung der optischen Qualität wird ein Kristall verbreitert. Durch die Verbreiterung entstehen Bereiche des Kristalls, die von übertragenen Keimfehlern nicht beeinflusst werden und besonders wenig Strukturfehler aufweisen. Diese Methode wurde erstmals bei Kristallzuchtungen von R. B. Maciolek (MSL76) verwandt. Es zeigt sich jedoch, dass durch die Verbreiterung sowohl zwischen dem unter dem Keim wachsendem Bereich und dem aufgewachsenen Bereich als auch innerhalb des aufgewachsenen Bereichs Grenzen entstehen (Abbildung 3-11). Außerdem treten Farbzentren im Inneren des Kristalls auf. Diese lassen sich zwar durch Tempern reduzieren, aber nicht ganz abbauen. Deshalb wird im Weiteren darauf verzichtet, Kristalle zu verbreitern.

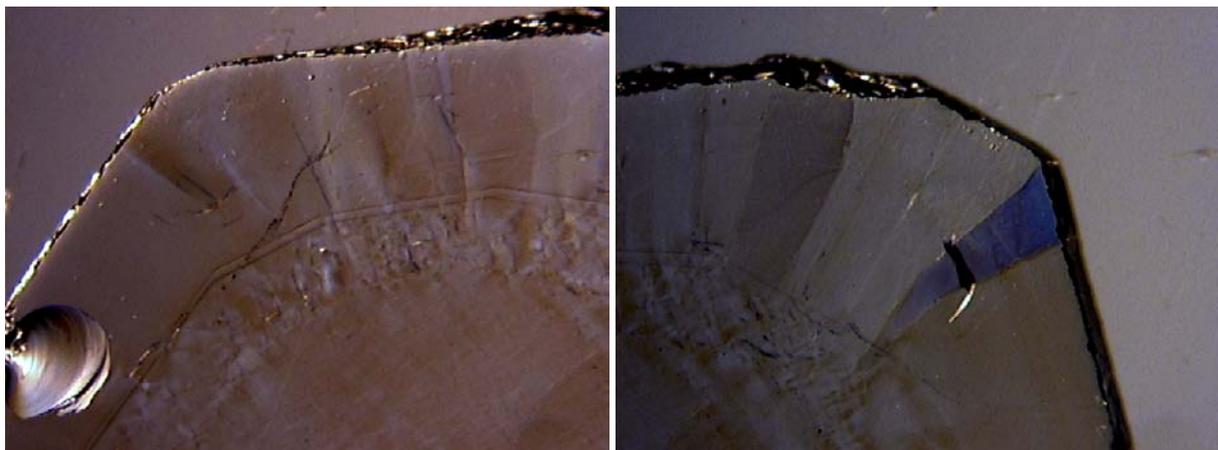


Abbildung 3-11: Randbereich des verbreiterten Kristalls ($x_s = 0,49$).

Abschließend werden die beiden SBN-Kristalle mit einer Zusammensetzung am Rande der tetragonalen Phase unter nicht polarisiertem Licht gezeigt (Abbildung 3-12). Der bariumreiche Kristall zeigt nur am Rand leichte Inhomogenitäten und ist für optische Anwendungen uneinge-

schränkt nutzbar, der strontiumreiche Kristall ist aufgrund des einsetzenden Phasenübergangs ohne Kühlung für optische Anwendungen unbrauchbar.

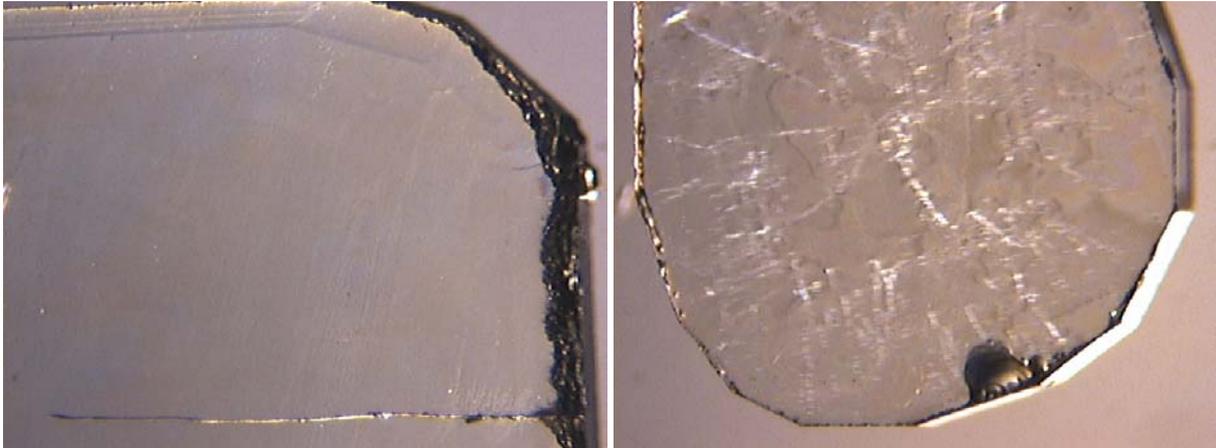


Abbildung 3-12: Kristalle mit maximal erreichter Zusammensetzung unter nicht polarisiertem Licht. Das linke Bild zeigt einen bariumreichen Kristall ($x_s = 0,32$), das rechte einen strontiumreichen ($x_s = 0,82$). Dieser Kristall ist bereits im Phasenübergang zur paraelektrischen Phase.

4 BESTIMMUNG DES PHASENDIAGRAMMS

Um das x - T -Phasendiagramm des Systems SrNb_2O_6 - BaNb_2O_6 neu zu erstellen, müssen Liquidus- und Soliduskurve bestimmt werden. Für beide Kurven müssen für einzelne Messpunkte auf der Kurve jeweils die Werte der Zusammensetzung (x -Werte) und der Temperatur (y -Werte) ermittelt werden. Die Temperaturwerte für die Liquiduskurve sind die Temperaturen, bei denen der Kristall in der Schmelze weder wächst noch schmilzt. Um diese Temperaturen zu bestimmen, wird ein Thermoelement in die Schmelze getaucht und die Temperatur so lange verringert, bis durch Spontankristallisation ein Kristall wächst. Durch Erhitzen und Abkühlen der Schmelze wird die Temperatur ermittelt, bei der der Kristall schmilzt bzw. wächst. Die Liquidustemperatur liegt zwischen diesen beiden Temperaturen. Das genaue Verfahren zur Bestimmung der Liquidus- sowie der Solidustemperatur ist in Abschnitt 4.6 erläutert.

4.1 Ofenaufbau

Der für die Bestimmung der Liquidustemperaturen verwendete Ofen ist in Abbildung 4-1 schematisch dargestellt. Es handelt sich um einen an der Universität Osnabrück entwickelten und gefertigten Ofen (DissKuper), der für diese Arbeit angepasst wird.

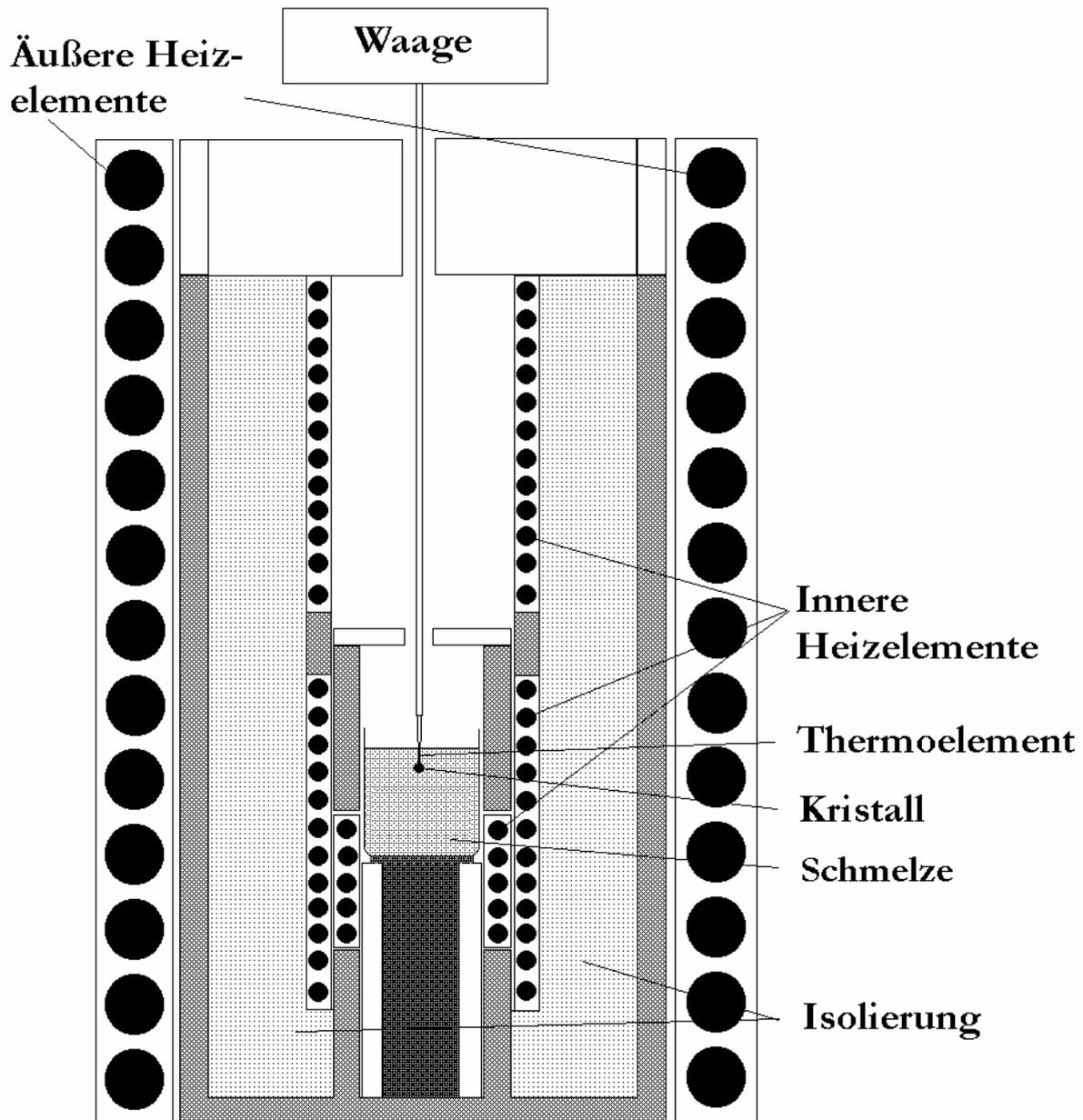


Abbildung 4-1: Schematische Darstellung des Ofens zur Bestimmung der Liquidustemperaturen.

Der Ofen hat ein doppeltes Heizsystem. Die äußeren Heizelemente aus Cr-Al-Stahl (Kanthal A1) heizen den inneren Ofen auf 1200 °C auf. Dieser befindet sich innerhalb eines 180 cm hohen Keramikrohrs mit einem Durchmesser von 80 mm. Der Zwischenraum zwischen dem inneren Ofen und dem Keramikrohr wird durch Keramikwolle isoliert. Als innere Heizelemente werden Platindrähte (technisch rein) verwendet. Es gibt drei innere Heizwicklungen, die separat angesteuert werden können (Abbildung 4-2). Der innere Ofen wird durch ein PID-Regelsystem gesteuert. Ein Sollwert wird mit der Spannung eines sich innerhalb des Ofens befindlichen Ther-

moelements verglichen. Der Regler bestimmt die Summe des Stromflusses aller drei Heizwicklungen, der Strom durch die einzelnen Heizwicklungen kann zusätzlich durch Potentiometer gegeneinander reguliert werden. Dadurch kann der Gradient in der Schmelze verändert werden. Das äußere Heizelement wird mit einem Strom von 22 A geheizt, durch die inneren Heizelemente fließen bis zu 5 A.



Abbildung 4-2: Auf dem linken Bild führt der Blick auf die beiden unteren, inneren Heizelemente. Um den inneren Keramikzylinder herum sieht man die zur elektrischen Isolierung in Keramikröhrchen gefassten Platinheizdrähte. In dem inneren Zylinder ist der horizontal spiralförmig gewickelte Platindrabt des innersten Heizelements zu sehen – wiederum in Keramikröhrchen gelegt. Rechts ist die Zuführung für das Thermoelement zur Regelung des inneren Ofens angebracht. Der Tiegel steht auf Korundkügeln. Auf dem rechten Bild ist der eingebaute innere Heizer zu sehen. In der Mitte ist der im linken Bild gezeigte innere Keramikzylinder abgebildet.

Der Tiegel hat einen Durchmesser von 19 mm und ist 24 mm hoch. Wird er das erste Mal gefüllt, so passt 6 g Pulver, das entspricht etwa 14 mMol SBN-Pulver, in den Tiegel. Ist das Pulver geschmolzen, so ist der Tiegel etwa 5 mm gefüllt. Vor jedem Züchtungsversuch wird zunächst der Tiegel eingesetzt und mit einem Platinplättchen abgedeckt. Anschließend wird das obere der inneren Heizelemente aufgesetzt und elektrisch mit dem Netzteil verbunden. Nachdem das Platinplättchen an die Seite verschoben wurde und die obere Öffnung des Ofens abgedeckt wurde, wird der gesamte Hohlraum mit Al_2O_3 -Wolle fest gestopft. Abschließend wird das an der Waage hängende Thermoelement über einen horizontal verschiebbaren Waagentisch (Abbildung 4-3) in den Ofen gefahren.



Abbildung 4-3: Der über dem Ofen angebrachte Waagentisch mit Waage. Unter dem Waagentisch ist der Halter für das Thermoelement zu sehen.

4.2 Versuchsdurchführung

Zunächst wird der Ofen mit dem äußeren Heizer auf 1200 °C erhitzt. Der innere Ofen wird anschließend in zwei Stunden auf 1500 °C aufgeheizt.

Das EL18-Thermoelement (PtRh6% gegen PtRh30%) wird 2 mm tief in die flüssige Schmelze getaucht und die Temperatur so lange verringert, bis sich durch Spontankristallisation am Thermoelement ein Keim bildet. Die Temperatur wird wieder erhöht, bis der Kristall abschmilzt und eine Masse von ca. 70 mg an der Waage anzeigt. Durch langsames Absenken und Erhöhen der Temperatur wird der Kristall mehrfach um ca. 10 mg vergrößert und verkleinert. Ein Zyklus dauert 30 bis 90 Minuten, je nachdem wie schnell der Wachstums- bzw. Schmelzprozess auf Temperaturänderungen reagiert. Anschließend wird die höchste Temperatur, bei der der Kristall noch wächst und die niedrigste Temperatur, bei der der Kristall noch schmilzt, bestimmt. Die Liquidustemperatur wird als der Mittelwert zwischen beiden Temperaturen angenommen (Abbildung 4-4). Die Zusammensetzung wird aus den bei der Einwaage dokumentierten Anteilen der Komponenten in der Schmelze berechnet.

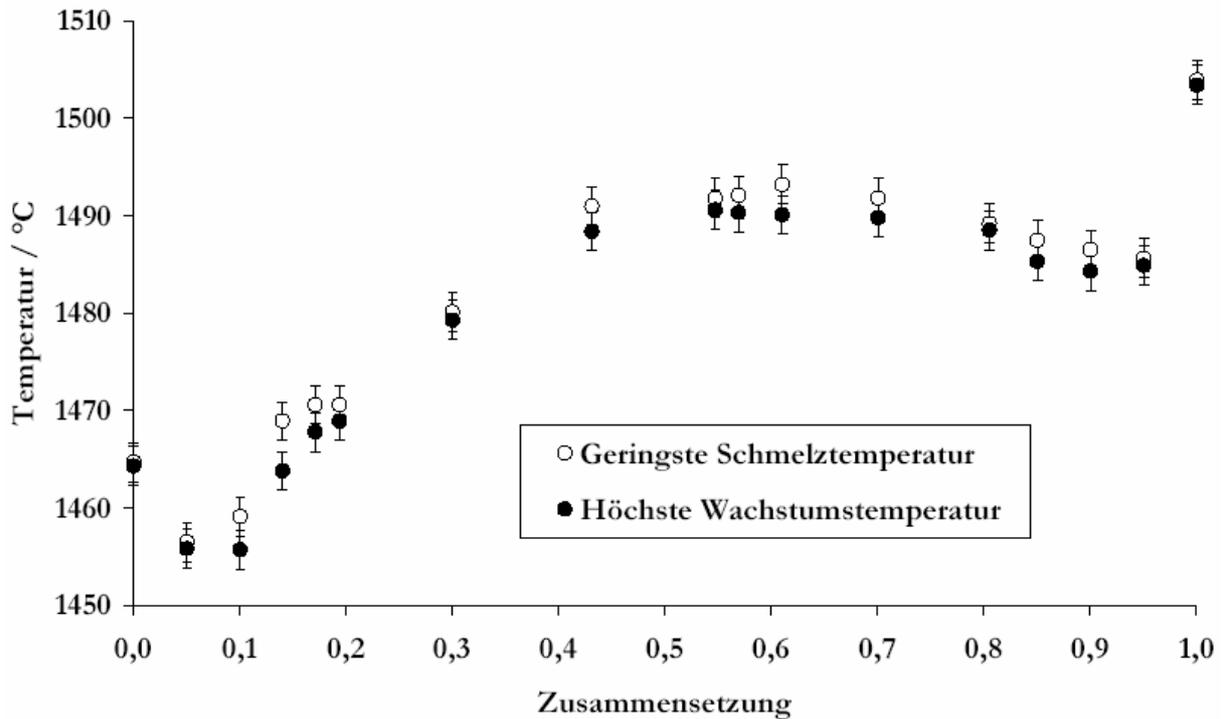


Abbildung 4-4: Gemessene Temperaturen zur Bestimmung der Liquidustemperaturen.

Die Liquiduskurve liegt zwischen den Werten der geringsten Schmelztemperatur und der höchsten Wachstumstemperatur. Sie wird in Abschnitt 4.6 (Abbildung 4-9, Seite 57) im Phasendiagramm eingezeichnet.

4.3 Bestimmung des Verteilungskoeffizienten

Einer der wichtigsten Punkte im pseudobinären Phasendiagramm ist die kongruent schmelzende Zusammensetzung. Eine Methode zur Berechnung der kongruent schmelzenden Zusammensetzung ist das Verwenden des Verteilungskoeffizienten. Er gibt das Verhältnis zwischen den Zusammensetzungen von Schmelze und Kristall an.

Der effektive Verteilungskoeffizient k_{eff} ist definiert als:

$$k_{eff} = \frac{x_s}{x_l} \quad (3.1)$$

Die kongruent schmelzende Zusammensetzung ist durch die folgende Bedingung definiert:

$$k_{\text{eff}} = 1$$

Der Tabelle 3-1 (Seite 39) ist zu entnehmen, dass für Kristalle aus Schmelzen mit einer Zusammensetzung $x_l > 0,61$ der Verteilungskoeffizient $k_{\text{eff}} < 1$ beträgt und für Kristalle aus Schmelzen mit einer Zusammensetzung $x_l < 0,61$ bei $k_{\text{eff}} > 1$ liegt. Für $x_l = 0,610$ beträgt der Verteilungskoeffizient im Rahmen der Messgenauigkeit $k_{\text{eff}} = 1$. Damit wird der von Megumi et al. angegebene Wert der kongruent schmelzenden Zusammensetzung (MNKF76) bestätigt.

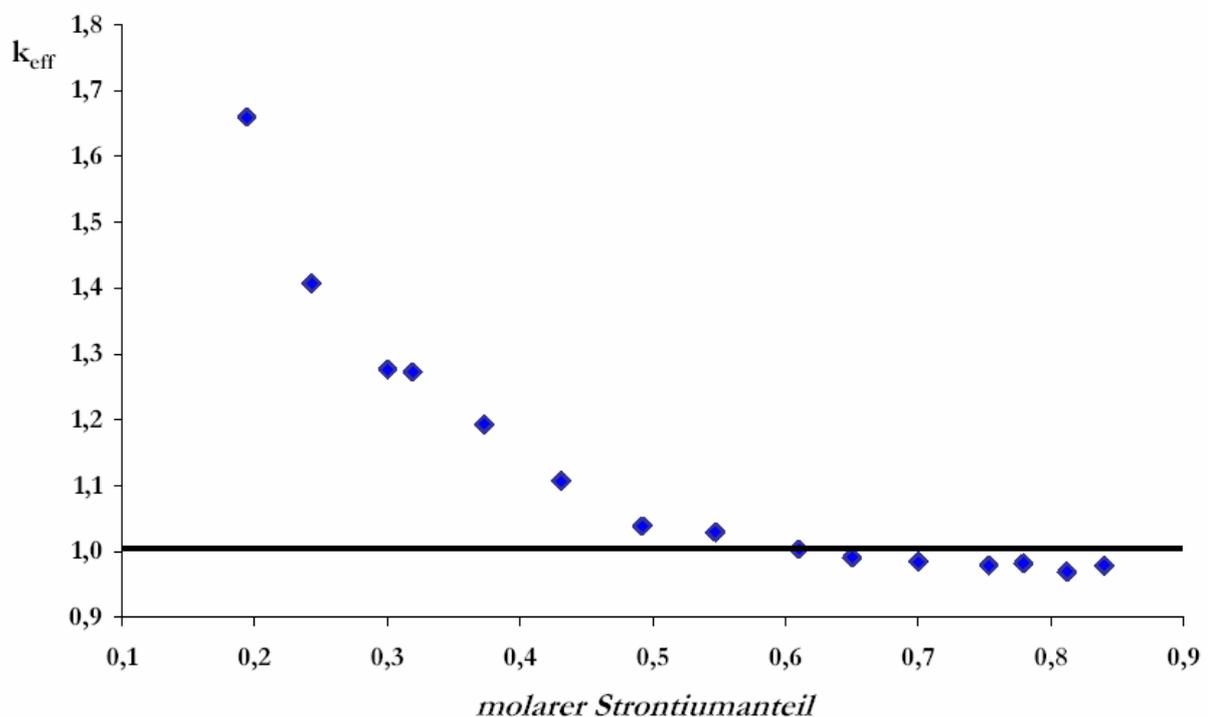


Abbildung 4-5: Verteilungskoeffizient in Abhängigkeit von der Schmelzzusammensetzung.

In Abbildung 4-5 ist der Verteilungskoeffizient k_{eff} über der Schmelzzusammensetzung angegeben. In Abbildung 4-6 wird die Differenz zwischen x_s und x_l über x_l aufgetragen. Wenn $k_{\text{eff}} = 1$ gilt ist $x_s = x_l$ und damit $x_s - x_l = 0$. Mit einem Fit über ein Polynom 4. Grades wird die Zusammensetzung bestimmt, bei der $x_s - x_l = 0$ und damit $k_{\text{eff}} = 1$ ist. Der ermittelte Wert von $x_{\text{gr}} = 0,617$ liegt etwas oberhalb des Literaturwertes von 0,610.

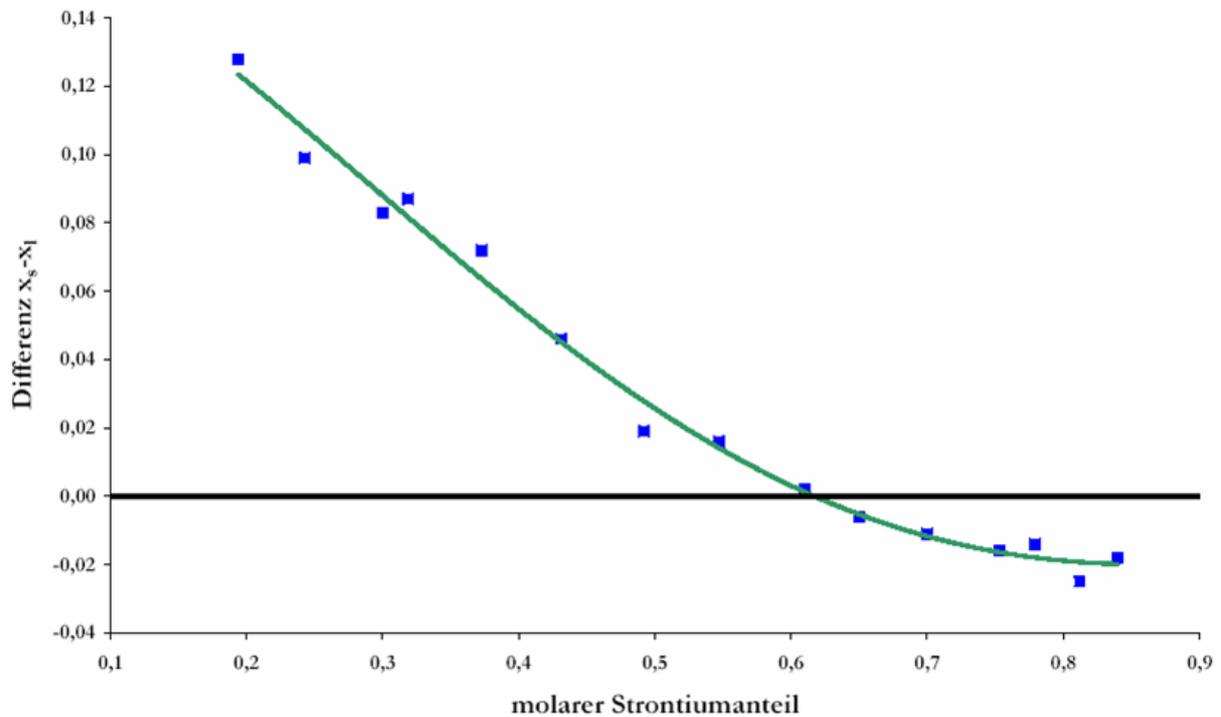


Abbildung 4-6: Differenz der Zusammensetzungen von Schmelze und Kristall. Die x -Achse entspricht $k_{\text{eff}} = 1$. Die durchgezogene Linie ist ein Fit über die eingezeichneten Werte. Die Fitkurve schneidet die x -Achse bei $x = 0,617$.

Die kongruent schmelzende Zusammensetzung wird außer über den Verteilungskoeffizienten noch mit einer weiteren Methode ermittelt. Dazu wird die durchschnittliche Zusammensetzung von fünf Proben gemittelt, die aus drei Kristallen mit der laut Literatur kongruent schmelzenden Zusammensetzung $x_l = 0,610$ genommen wurden (Abbildung 4-7). Die durchschnittliche Zusammensetzung beträgt $x_s = 0,6115 \pm 0,0025$, damit liegt die statistische Abweichung in der Größenordnung der statistischen Abweichung, wie sie in Abschnitt 3.3.5 (Seite 32) berechnet wurde ($\Delta x = 0,02$). Der Literaturwert für die kongruent schmelzende Zusammensetzung liegt innerhalb der statistischen Abweichung des ermittelten Wertes.

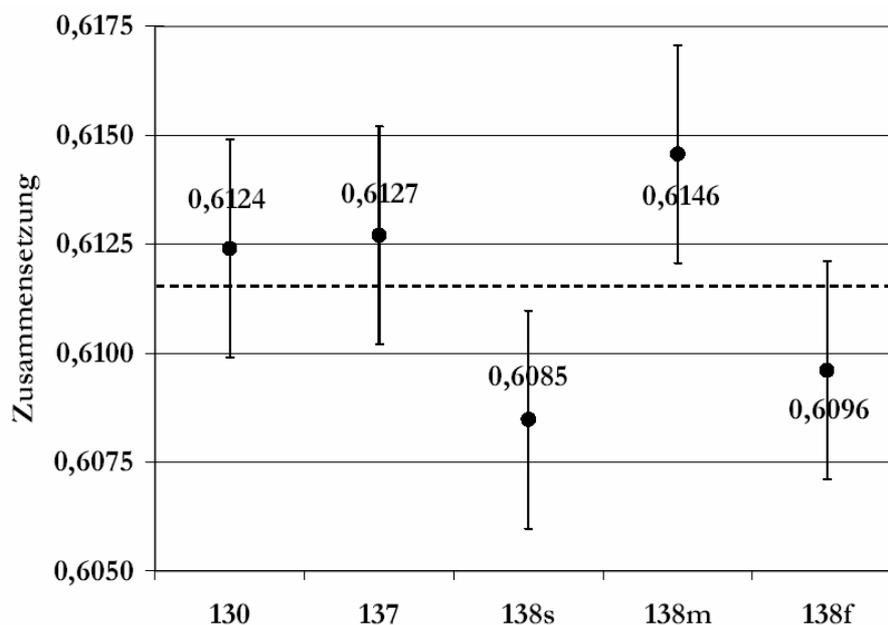


Abbildung 4-7: Fünf Proben der kongruent schmelzenden Zusammensetzung. Die beiden linken Werte sind unterschiedliche Züchtungen, die drei rechten Werte sind vom Beginn (138s), der Mitte (138m) und dem Ende (138f) eines Kristalls entnommen. Die gestrichelte Linie gibt den Mittelwert an, die Fehlerbalken den statistischen Fehler der fünf Messungen.

4.4 Phasengrenzen

In Abschnitt 2.2.3 wurde eine Literaturrecherche zu den Grenzen der tetragonalen Phase durchgeführt. Im selben Abschnitt sind in Tabelle 2-2 die unterschiedlichen Angaben zu den Phasengrenzen sowohl im strontiumreichen als auch im bariumreichen Bereich aufgelistet. Die Unterschiede in den Angaben erfordern eine grundlegende Untersuchung über die Lage der Phasengrenzen.

In dieser Arbeit macht sich die Phasengrenze beim Ziehen der Kristalle auf der bariumreichen Seite bereits bei $x_s = 0,35$ bemerkbar. Einkristalle können bis $x_s = 0,19$ bzw. $x_s = 0,32$ gezüchtet werden. Auf der strontiumreichen Seite beginnen die Züchtungsschwierigkeiten bei $x_s = 0,81$ bzw. $x_s = 0,79$, der strontiumreichste Einkristall kann bei $x_s = 0,84$ bzw. $x_s = 0,82$ gezüchtet werden.

Die Kristallzusammensetzung x_s für Kristalle aus den Schmelzen $x_s < 0,19$ bzw. $x_s > 0,84$ kann nicht ermittelt werden, da eine Einkristallzüchtung nicht gelingt. Damit ist eine Röntgenfluoreszenzanalyse nicht möglich, da die Kristallmenge, die bei der Kristallzüchtung zur Bestimmung der Schmelztemperatur erzeugt wird, zu gering ist. Zudem zeigen Röntgendiffraktometrie-

Untersuchungen an diesen Kristallen, dass es bei Züchtungen in der Nähe der Eutektika Anteile sowohl von tetragonalen als auch von BN- bzw. SN-Phase gibt. Die Phasengrenze kann daher nur für die Liquiduskurve auf Messwerten basierend angegeben werden. Die Phasengrenze für die Soliduskurve wird durch Extrapolation der Soliduskurve bis zur Eutektikum-Temperatur berechnet.

Der eutektische Punkt liegt am Schnittpunkt der Liquiduskurven von BN- bzw. SN-Phase und tetragonaler Phase. Um diesen näherungsweise zu bestimmen, werden je zwei Schmelztemperaturen in der BN- und SN-Phase bestimmt. Weiteres dazu findet sich im nächsten Abschnitt.

Die einzelnen Ergebnisse sind in Tabelle 4-1 zusammengefasst.

Tabelle 4-1: Grenzen der tetragonalen Phase

	$T / ^\circ\text{C}$	x_l	x_s
Eutektikum zur BN-Phase	1452	0,08	0,27
Kongruent schmelzende Zusammensetzung	1491,6	0,61	0,61
Eutektikum zur SN-Phase	1485	0,94	0,86

4.5 Strontiumniobat und Bariumniobat

Da zur Bestimmung des pseudobinären Phasendiagramms einige Schmelztemperaturen der SN- und BN-Phase gemessen werden muss, liegt es nahe, die entstandenen Kristalle auch in Grundzügen zu analysieren. Die Untersuchungen im Zusammenhang mit der Messung der Gitterkonstanten ergeben, dass sowohl SrNb_2O_6 als auch BaNb_2O_6 die monokline Struktur $\text{P2}_1/\text{a}$ aufweisen. Die Gitterkonstanten werden beim SrNb_2O_6 bestimmt, sie sind in Tabelle 4-2 aufgeführt. Es werden nur polykristalline Proben verwendet, da keine Einkristalle gezüchtet werden.

Tabelle 4-2: *Gitterkonstanten von SrNb_2O_6 .*

a / nm	$1,09926 \pm 0,00004$
b / nm	$0,55975 \pm 0,00002$
c / nm	$0,77284 \pm 0,00003$
$\beta / ^\circ$	$90,371 \pm 0,002$

Die Messergebnisse stimmen mit den in der Literatur angegebenen Werten (Abschnitt 2.3) überein.

4.6 Phasendiagramm

Das pseudobinäre $T(x)$ Phasendiagramm (Abbildung 4-8) setzt sich aus folgenden Abschnitten zusammen:

- a) Liquiduskurve der tetragonalen Phase
- b) Liquiduskurve der BN-Phase
- c) Liquiduskurve der SN-Phase
- d) Soliduskurve der tetragonalen Phase
- e) Soliduskurve der BN-Phase
- f) Soliduskurve der SN-Phase
- g) Solidustemperatur zwischen BN- und tetragonaler Phase
- h) Solidustemperatur zwischen tetragonaler und SN-Phase

Es gibt zwei Nebenbedingungen für das Phasendiagramm:

- i) Die kongruent schmelzende Zusammensetzung liegt bei $x = 0,610$.
- j) Es gibt zwei Eutektika.

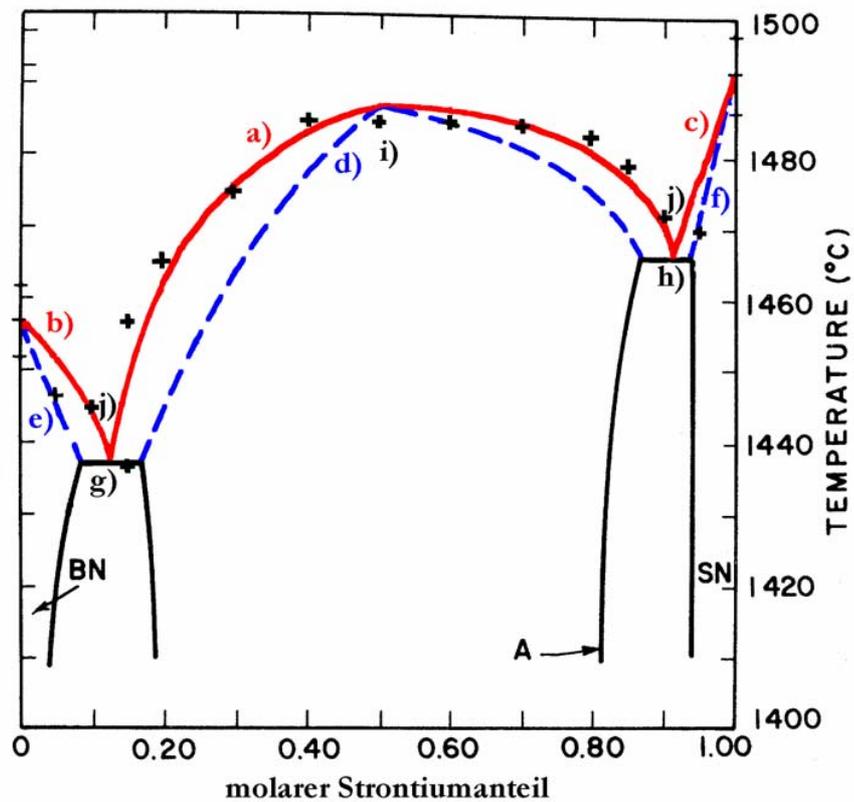


Abbildung 4-8: Spiegelverkehrt aufgetragenes Phasendiagramm von Carruthers mit Angabe der zu Beginn dieses Abschnittes aufgelisteten Kurvenabschnitte. Das Original ist auf Seite 13, Abbildung 2-2, zu finden (CG70).

Im Folgenden wird beschrieben, wie die genannten Bedingungen gelöst werden.

Liquidus- und Soliduskurve der tetragonalen Phase

Die Kurven a) und d) werden durch die Bedingung i) verknüpft und deshalb gemeinsam ermittelt. Dazu werden zunächst die Messpunkte auf der Liquiduskurve bestimmt. Konkret muss die Zusammensetzung und die Temperatur für jeden Messpunkt ermittelt werden. Dafür werden die Ergebnisse der Versuche und Berechnungen aus Abschnitt 4.2 verwendet. Die Genauigkeit der Zusammensetzung ergibt sich aus der Genauigkeit der Einwaage, sie beträgt $\Delta x_i < 0,001$. Die Temperaturen werden den in Abbildung 4-4, Seite 49, dargestellten Werten entnommen.

Die Temperaturwerte auf der Soliduskurve sind identisch mit denen der Liquiduskurve, falls der Kristall aus einer Schmelze mit der selben Zusammensetzung wie für die Liquiduskurve gezogen wurde. Das ist hier der Fall, da die Schmelzen entsprechend gewählt wurden. Die Zusammensetzungen

zungen der aus dieser Schmelze gezüchteten Kristalle wird durch XRF-Analyse ermittelt (Abschnitt 3.3). Aus den so ermittelten Werten für die Liquidus- und Soliduskurve werden unter Beachtung der Nebenbedingung i) die Kurven jeweils mit einem Polynom 4. Ordnung gefittet.

Liquiduskurve der BN- und SN-Phase

Die Liquiduskurven in den BN- bzw. SN-Phasen b) und e) werden auf der Basis von je zwei Messwerten extrapoliert. Gemessen wird das reine BaNb_2O_6 bzw. SrNb_2O_6 sowie eine Mischung mit $x_j = 0,05$ bzw. $x_j = 0,95$. Da die Verbindungen der beiden Punkte jeweils sehr steil sind, kann nahezu von einer Geraden ausgegangen werden.

Eutektika

Temperatur und Zusammensetzung der Eutektika werden grafisch ermittelt. Sie liegen in den Schnittpunkten der Liquiduskurven. Die Werte für die Eutektika betragen:

BN-Seite: $x = 0,06 \pm 0,01$; $T = 1452 \text{ °C} \pm 1 \text{ °C}$

SN-Seite: $x = 0,946 \pm 0,005$; $T = 1483 \text{ °C} \pm 1 \text{ °C}$

Solidustemperatur zwischen tetragonaler Phase und BN- bzw. SN-Phase

Die Soliduskurve liegt zwischen den Phasen bei konstanter Temperatur - der Temperatur des Eutektikums. Damit sind die Kurven g) und h) bestimmt.

Soliduskurve in der BN- bzw. SN-Phase

Die Soliduskurven der SN- und BN-Phase e) und f) können nicht genau bestimmt werden, da keine Einkristallzüchtung von BN und SN stattgefunden hat. Bestimmt werden können die Werte der Temperatur und der Zusammensetzung der reinen SN bzw. BN; hier fallen die Liquidus- und Soliduskurve zusammen. Mit Nebenbedingung k) kann der Wert der Temperatur der Soliduskurve am unteren Ende bestimmt werden, es ist die Eutektikatemperatur. Die Zusammensetzung an dieser Stelle kann aber nicht bestimmt werden, deshalb werden die Soliduskurven der SN- und BN-Phase nicht eingezeichnet.

Damit ist das Phasendiagramm bestimmt. Es ist das erste veröffentlichte $T(x)$ -Phasendiagramm für das Mischsystem SrNb_2O_6 - BaNb_2O_6 mit berechneter Soliduskurve und das erste, seit der Veröffentlichung des ersten publizierten Phasendiagramm von J. R. Carruthers 1970.

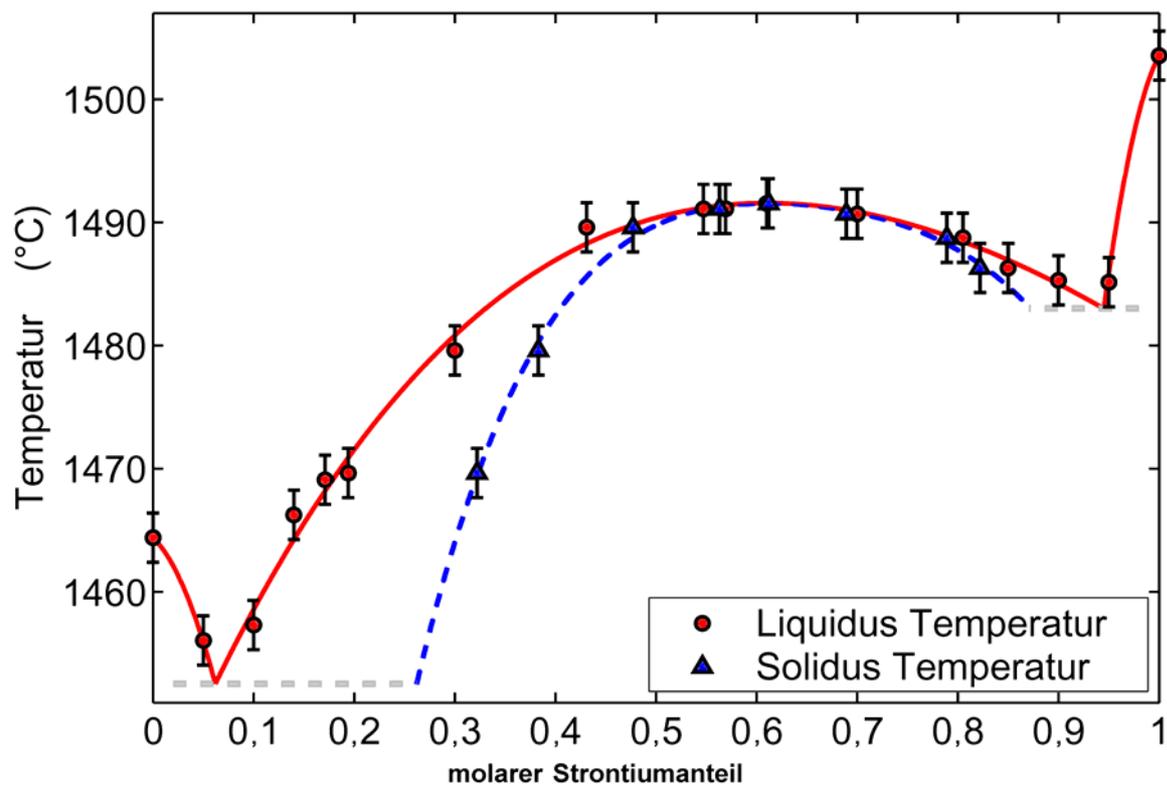


Abbildung 4-9: Im Rahmen dieser Arbeit bestimmtes Phasendiagramm.

Die Formeln für die Solidus- und Liquiduskuve lauten:

$$T_L = (1441,3 + 196,50 x - 247,70 x^2 + 114,22 x^3 - 24,023 x^4) \text{ } ^\circ\text{C}$$

$$T_S = (1247,1 + 1382,9 x - 2968,9 x^2 + 2893,7 x^3 - 1091,0 x^4) \text{ } ^\circ\text{C}$$

5 CHARAKTERISIERUNG DER KRISTALLE

5.1 *Präparation*

Zur optischen Untersuchung der Kristalle wie z. B. zur Bestimmung des Brechungsindex oder der Ramanstreuung ist es nötig, aus den Kristallen Stücke zu präparieren. Pro gezüchteter Zusammensetzung werden bis zu neun Kristallstücke präpariert. Eine Auflistung der verschiedenen Stücke und ihre Anwendung findet sich in Tabelle 5-1. Alle Kristalle werden senkrecht zur (100)-Richtung (a-Schnitt) oder (001)-Richtung (c-Schnitt) geschnitten. Da SBN eine tetragonale Symmetrie hat, sind die (100)- und (010)-Richtungen vertauschbar. Es gibt also keinen expliziten b-Schnitt, dieser ist mit einem a-Schnitt identisch. Die c-Schnitte sind Scheiben aus dem Boule, bei denen nach dem Sägen nur die c-Flächen geschliffen und poliert werden. Die weiteren Flächen werden bei c-Schnitten nicht bearbeitet. Bei den a-Schnitten wird in Tabelle 5-1 angegeben, welche Flächen verwendet werden. Dafür werden nach Möglichkeit die gewachsenen Flächen verwendet. Falls diese zu klein sind, werden die Flächen durch Schleifen vergrößert und anschließend poliert. Die c-Schnitte sind acht- bis 24-eckig, also kreisähnlich, die a-Schnitte rechteckig. Neben den a- und c-Schnitten werden auch Prismen präpariert. Prismen werden an zwei Seiten poliert, der Winkel zwischen den beiden polierten Seiten beträgt 45° und die Kante zwischen beiden Flächen ist parallel zur c-Richtung. Einige der Kristallstücke sind in Abbildung 5-1 abgebildet.

Tabelle 5-1: Präparierte Kristallstücke

Name	Form	Schnitt	Verwendete Flächen	Größe / mm	Anwendung(en)
A	Prisma, 45°	a	2	5 hoch	Brechungsindex
B	Quader	a	6	2x5x6	Ramanstreuung
C	Platte	a	2	0,5x6x5	Absorption
D	Würfel		6	4x6x5	Frequenzverdopplung
E	Scheibe	c	0	2 dick	Dielektrizitätskonstante
F	Scheibe	c	2	2 dick	Optische Qualität, Absorption
G	wie F, aber am Ende statt zu Beginn des Kristalls entnommen				
H	Scheibe	c	2	2 dick	OH-Messung
I	Platte	a	2	2x5x6	OH-Messung

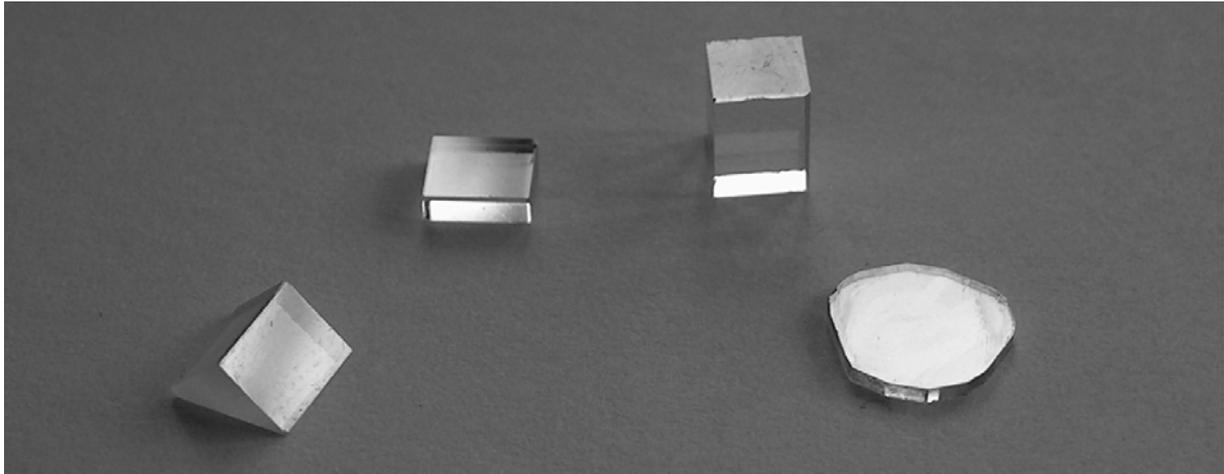


Abbildung 5-1: Einige der präparierten Kristallstücke. Die in Tabelle 5-1 verwendeten Buchstaben lauten von links nach rechts: A, B, D, F.

Im Folgenden werden die einzelnen Präparationsschritte erläutert.

5.1.1 Sägen

Die Kristalle werden mit einer Innenlochsäge mit einer Schnittbreite von weniger als 0,2 mm geteilt. Um sicher zu stellen, dass die Schnitte rechtwinklig zur (001)-Richtung erfolgen, werden mit einem Winkeleisen genau 90° zwischen dem Sägeblatt und der (010)- sowie der (100)-Richtung eingestellt. Da beim SBN-Kristall die Wachstumsflächen in den Wachstumsrichtungen $\{100\}$ und $\{110\}$ in der Regel perfekte Flächen bilden, ist das Einstellen des Sägeblatts auf 90° gut möglich.

5.1.2 Schleifen und Polieren

In der Regel sind die Flächen entlang der Wachstumsrichtung (001) von perfekter optischer Qualität. Trotzdem müssen einige Flächen mechanisch behandelt werden, weil

- sie nicht parallel zur Wachstumsrichtung (001) liegen,
- die Wachstumsflächen zu klein sind,
- die Wachstumsflächen bei der Züchtung Stufen erhielten.

In diesen Fällen müssen die Flächen geschliffen und poliert werden. Das Schleifen der Flächen erfolgt aus mehreren Gründen. Es werden Sägespuren entfernt, Flächen vergrößert und geebnet sowie zur gegenüber liegenden Fläche parallel gemacht. Der zuletzt aufgeführte Grund macht es unumgänglich, dass Flächen vor dem Polieren immer abgeschliffen werden.

Die zu bearbeitenden SBN-Kristalle werden mit einem Heißkleber (Crystal-Bond 509) auf einem Edelstahlträger mit 10 mm Durchmesser aufgeklebt. Dieser wird auf einen Messingstab geschraubt, der es dem Kristall während des Schleifens und Polierens erlaubt, sich um die eigene Achse zu drehen. Damit wird eine Schleifmusterbildung vermieden. Den gleichen Zweck erfüllt der Arm, an dem der Kristallhalter befestigt ist. Dieser bewegt sich rechtwinklig zur Drehrichtung der Schleifscheibe. Dieses System wird beim Schleifen und Polieren angewendet.

SBN-Kristalle werden auf einer Edstahlscheibe mit einer Suspension aus destilliertem Wasser und Granatschleifpulver mit einer Korngröße von 5 μm geschliffen. Um größere Volumen abzuschleifen, kann der Kristallhalter mit Gewichten beschwert werden. Das Polieren erfolgt auf einer strukturierten Kunststoffscheibe (Desmopan) mit einer kolloidalen Lösung von Kieselsäure in Natronlauge (Syton W35). Die Kanten des zu schleifenden Kristalls runden im Bereich von Mikrometern ab. Wenn dieser Effekt die geplante Anwendung erschwert, werden Marmorblöcke als Hilfsstücke bündig an die Kristalle mit auf den Halter geklebt. Damit wird das Abrunden verringert. Noch bessere Ergebnisse werden erzielt, wenn die Hilfsstücke aus dem selben Material wie die Kristalle gefertigt sind. Da aber SBN-Kristalle nur begrenzt zur Verfügung stehen, wird dieses Verfahren nur einmal versuchsweise angewandt.

5.2 Messungen

In diesem Abschnitt werden die Messmethoden beschrieben und -ergebnisse beschrieben, die zur Charakterisierung der Kristalle verwendet werden. Die Charakterisierungen 5.2.3 bis 5.2.6 wurden von den Doktoranden Calin David und Arthur Tunyagi durchgeführt und werden in deren Dissertationen ausführlich vorgestellt werden. In dieser Arbeit werden sie deshalb nur kurz dargelegt.

5.2.1 Dichte

Die Dichte eines Kristalls ρ_{cr} errechnet sich aus der Masse des Kristalls m_{cr} und seinem Volumen V_{cr}

$$\rho_{Cr} = m_{cr} / V_{cr} \quad (5.1)$$

Masse und Volumen der Kristalle wurde an Geräten der Universität zu Köln, AG Prof. Dr. L. Bohatý, bestimmt. Während die Masse über die Gewichtskraft mit einer Waage gemessen wurde, wurde das Volumen nach dem Auftriebsprinzip ermittelt. Demnach ist der Auftrieb eines Körpers gleich dem Gewicht des Wassers, dass er verdrängt. In Abbildung 5-2 ist das Messprinzip dargestellt.

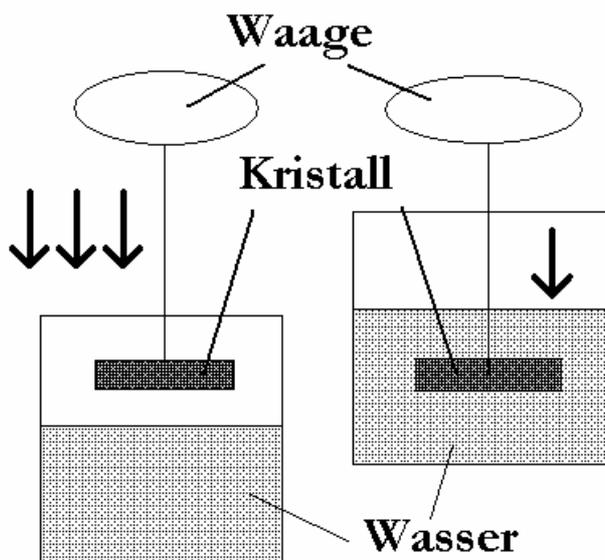


Abbildung 5-2: Messung der Dichte nach dem Auftriebsprinzip.

Um den relativen Fehler gering zu halten, werden möglichst große Kristalle verwendet. Die Dichte wurde deshalb gemessen, bevor die Kristalle zersägt wurden. Der in Ethylacetat gereinigte und anschließend getrocknete Kristall wird an einem Haar an einer Waage aufgehängt. Es wird das Gewicht des Haares sowie das Gewicht von Haar plus Kristall mit einer Genauigkeit von $\pm 50 \mu\text{g}$ gemessen. Anschließend wird der Kristall vollständig unter Wasser getaucht, indem ein Becherglas mit destilliertem und entgastem Wasser angehoben wird. Bei jeder Messung werden Luft- und Wassertemperatur gemessen. Zur Kontrolle wird von einem gut 50 g schweren Siliziumstück die Dichte ermittelt. Silizium kann mit sehr regelmäßiger Struktur hergestellt werden, die Genauigkeit der Dichte ist im Bereich von 0,2 ppm bestimmt (PTB2002).

Die Masse des Kristalls m_{Cr} errechnet sich aus der Masse m_L , die die Waage aufgrund des Gewichts des in Luft hängenden Kristalls anzeigt, und dem Auftrieb durch die Dichte Luft ρ_L .

$$m_{Cr} = m_L + \rho_L \cdot V_{Cr} = m_W + \rho_W \cdot V_{Cr} \quad (5.2)$$

Die Masse des Kristalls wird wie oben beschrieben gewogen. Das Volumen wird berechnet, indem zunächst die Differenz zwischen dem Gewicht des Kristalls über m_L und im Wasser m_W gemessen wird. Das Volumen kann dann mithilfe der Dichten von Wasser $\rho_W(T) = 997,60 \text{ kg/m}^3$ bis $997,84 \text{ kg/m}^3$ (LB96) und Luft $\rho_L(T) = 1,209 \text{ kg/m}^3$ bestimmt werden (L89).

$$V_{Cr} = \frac{m_L - m_W}{\rho_W - \rho_L} \quad (5.3)$$

Aus den Gleichungen 5.1 und 5.3 ergibt sich die Dichte des Kristalls:

$$\rho_{Cr} = m_L \frac{\rho_W - \rho_L}{m_L - m_W} + \rho_L \quad (5.4)$$

Die Dichte der SBN-Kristalle in Abhängigkeit von der Zusammensetzung ist in Abbildung 5-3 dargestellt.

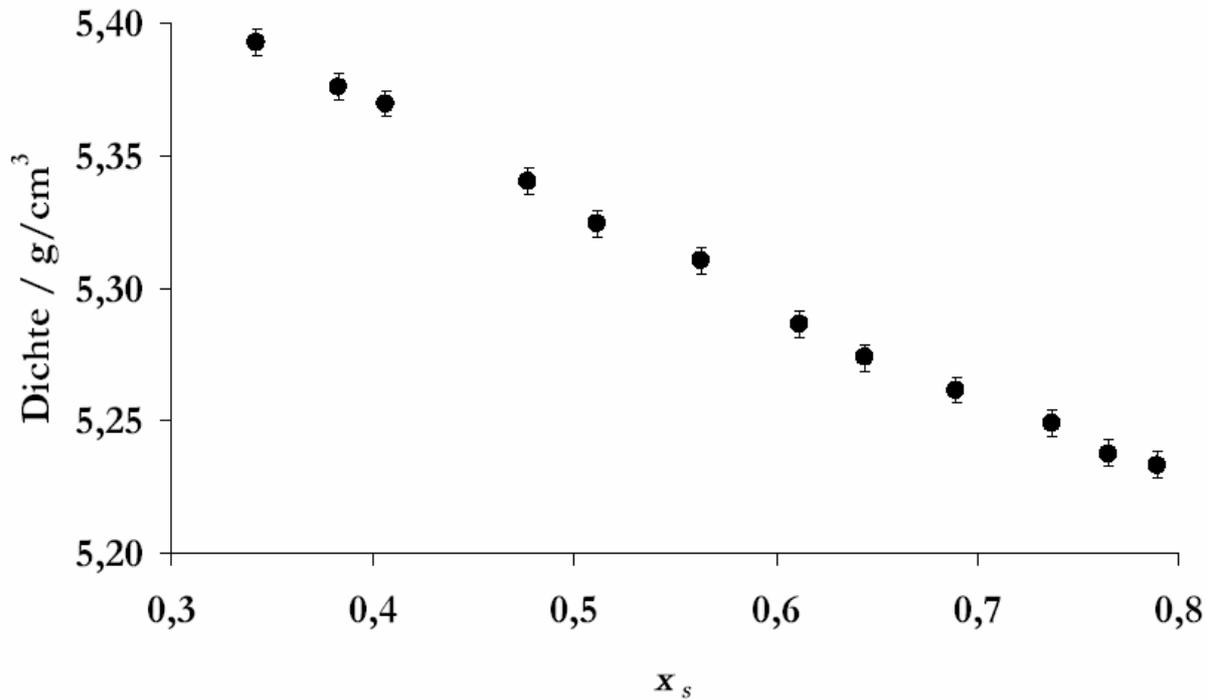


Abbildung 5-3: Dichte in Abhängigkeit von der Zusammensetzung.

Fehlerrechnung

Zum Skalieren der Messmethode wurde ein Siliziumblock mit einer Masse von 50,96 g verwendet. Die Reproduzierbarkeit der Dichtemessung des Siliziums wird überprüft, indem der Siliziumblock insgesamt drei Mal gemessen wird. Es ergeben sich folgende Dichten:

$$\rho_1 = 2,32741 \text{ g/cm}^3, \rho_2 = 2,32741 \text{ g/cm}^3, \rho_3 = 2,32736 \text{ g/cm}^3$$

Der Durchschnitt beträgt $\rho_s = (2,32739 \pm 0,00003) \text{ g/cm}^3$, das entspricht einem relativen statistischen Fehler von 0,0011 %. Die Differenz gegenüber dem Literaturwert von 2,32907 (PTB2002) beträgt $-0,00168 \text{ g/cm}^3$ bzw. $-0,072\%$. Aus der Gleichung 5.4 ist zu entnehmen, dass als Fehlerquellen die Waage sowie die Dichte von Wasser und Luft in Frage kommen. Der Einfluss der Dichte von Luft ist so gering, dass er vernachlässigt werden kann, die Dichte von Wasser ist so genau bestimmt, dass als Fehlerquelle nur noch die Waage bleibt. Eine prozentuale Abweichung der gewogenen Masse nimmt, wie in Gleichung 5.4 zu sehen ist, keinen Einfluss auf die errechnete Dichte. Eine Nullpunktverschiebung der Waage hat ebenfalls keinen Einfluss, da die Werte als Differenzen aufgenommen wurden. Fehlmessungen aufgrund von geringen nichtlinearen Waagenfehlern sind dagegen nicht ausgeschlossen.

Ein weiterer Grund für die gegenüber dem Literaturwert abweichende Dichte ist die Möglichkeit, dass am Silizium beim Wiegen in Luft noch Wasserreste haften oder dass beim Wiegen im Wasser am oder im Silizium Luft vorhanden ist. Gegen Wasser als zusätzliches Gewicht sprechen zwei Gründe: Das Silizium wird vor dem Wiegen in Luft mehrere Stunden gelagert, so dass alles Wasser verdampft sein müsste. Außerdem würde Wasser das Gewicht erhöhen, die Dichte also höher sein als der Literaturwert, die gemessene Dichte gibt aber einen höheren Wert als den Literaturwert an. Dagegen führt Luft am Silizium während des Wiegens im Wasser zu geringerer Gewichtsanzeige und damit zu niedrigerer Dichte. Es ist demnach zu vermuten, dass am Siliziumblock Luftbläschen hängen, oder das Silizium Einschlüsse geringerer Dichte hat.

Der statistische Fehler der Dichtemessung lässt sich durch mehrfaches Messen unter gleichen Bedingungen ermitteln. Da nicht unbegrenzt Messzeit zur Verfügung steht, werden nur einige Proben doppelt gemessen. Die Differenz lag nie über $\Delta\rho = 0,005 \text{ g/cm}^3$. Damit kann der Gesamtfehler mit $\Delta\rho < 0,005 \text{ g/cm}^3$ angegeben werden.

5.2.2 Gitterkonstante

Die Gitterkonstanten werden in Zusammenarbeit mit Prof. Dr. W. Schmalh von der Ruhr-Universität Bochum von Dr. Th. Reinecke ermittelt. Sie werden mithilfe der Pulverröntgenbeugung berechnet. Dazu wird etwa 40 mg Kristallpulver mit 12 mg F-Phlogopit als Standard gemischt und mit einer $\text{CuK}\alpha$ -Röntgenwelle bestrahlt. Die an der Probe gebeugte Röntgenstrahlung wird mit einem Detektor unter verschiedenen Winkeln gemessen. Anhand der Winkel, bei denen Intensitäts-Peaks auftreten, kann die Gitterkonstante bestimmt werden. Mit dieser Technik können die Gitterkonstanten mit einer relativen Genauigkeit von 30 ppm bestimmt werden.

Die Gitterkonstanten werden zunächst für den Bereich bestimmt, in dem die Züchtung von Einkristallen gelingt ($0,322 < x_s < 0,822$). Zusätzlich wurden Gitterkonstanten für Kristalle bestimmt, die bei der Bestimmung der Liquidustemperatur gezüchtet wurden (Abschnitt 4.2). Da bei den letzteren Werten nur die Zusammensetzung der Schmelze, nicht aber die Zusammensetzung der Kristalle bekannt ist, werden die Werte hier nicht weiter aufgeführt, sondern in Abschnitt 4.5 angegeben. Für die Kristalle, bei denen die Zusammensetzung bekannt ist, werden die Gitterkonstanten in Abbildung 5-4 dargestellt.

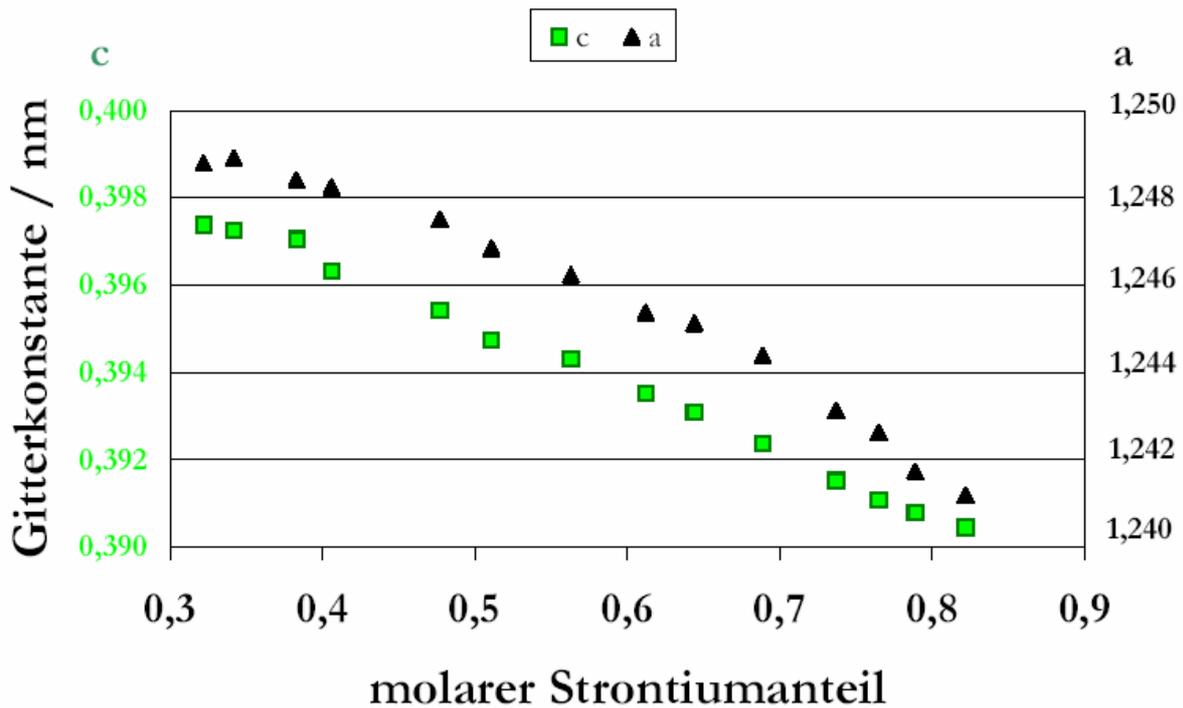


Abbildung 5-4: Gitterkonstanten der tetragonalen Phase. Die grünen Werte geben die Gitterkonstante c wieder, die schwarzen die von a .

5.2.3 Phasenübergangstemperatur

Der Übergang von der ferroelektrischen in die paraelektrische Phase findet bei SBN-Kristallen bei steigenden Temperaturen statt. Die Phasenübergangstemperatur T_f wird in Anlehnung an Ferromagneten in Einzelfällen auch Curie-Temperatur genannt. Im Gegensatz zu anderen Kristallen findet der Phasenübergang bei SBN-Kristallen über einen weiten Bereich statt, Ferroelektrika mit dieser Charakteristik werden Relaxorferroelektrika oder Substanzen mit diffusem Phasenübergang genannt (C87). Der Begriff Curie-Temperatur ist für Relaxorferroelektrika deshalb umstritten und wird in dieser Arbeit nicht verwendet.

Es gibt mehrere Methoden, die Phasenübergangstemperatur zu bestimmen. Zwei Methoden werden bei den Kristallen dieser Arbeit angewandt: die Bestimmung über die Polarisation und über die Frequenzverdopplung.

5.2.3.1 Pyroelektrik

Gibt es im Volumen V_0 eine räumliche Ladungsverteilung $\varrho(\mathbf{r})$, so erzeugt diese am Ort \mathbf{r}_0 das Dipolmoment $\mathbf{p}(\mathbf{r}_0)$. Integriert man \mathbf{p} über den zu betrachtenden Raum V_0 , so erhält man die elektrische Polarisation \mathbf{P} . Polarisation kann nur auftreten, wenn eine Ladungsverteilung vorhanden ist. Das ist bei Kristallen mit mindestens einer polaren Achse der Fall. Bei SBN-Kristallen verschwindet die polare Achse bei Erwärmung mit dem Phasenübergang von der azentrischen Punktgruppe $4mm$ in die zentrosymmetrische Punktgruppe $4/m\bar{3}m$. Die Messung der Polarisation kann somit als Indiz für die Phasenübergangstemperatur genommen werden.

Zur Messung der Polarisation werden c-Schnitte der SBN-Kristalle auf eine Temperatur von etwa 50 °C über der aus der Literatur entnommenen Phasenübergangstemperatur erwärmt. Während ein elektrisches Feld von 350 V/mm parallel zur c-Achse angelegt ist, werden die Kristalle innerhalb von 90 Minuten wieder auf Raumtemperatur abgekühlt. Anschließend wird ein Ladungsverstärker an den c-Flächen angeschlossen. Während die Temperatur mit 0,01 °C/s auf 250 °C erhöht wird, wird die Ladungsänderung zwischen den c-Flächen gemessen, diese verhält sich proportional zur Änderung der Polarisation \mathbf{P} . Als Phasenübergangstemperatur wird die Temperatur bestimmt, bei der die Änderung der Polarisation am größten ist. Dazu wird die zweite Ableitung nach der Temperatur bestimmt. Ein Beispiel ist in Abbildung 5-5 dargestellt.

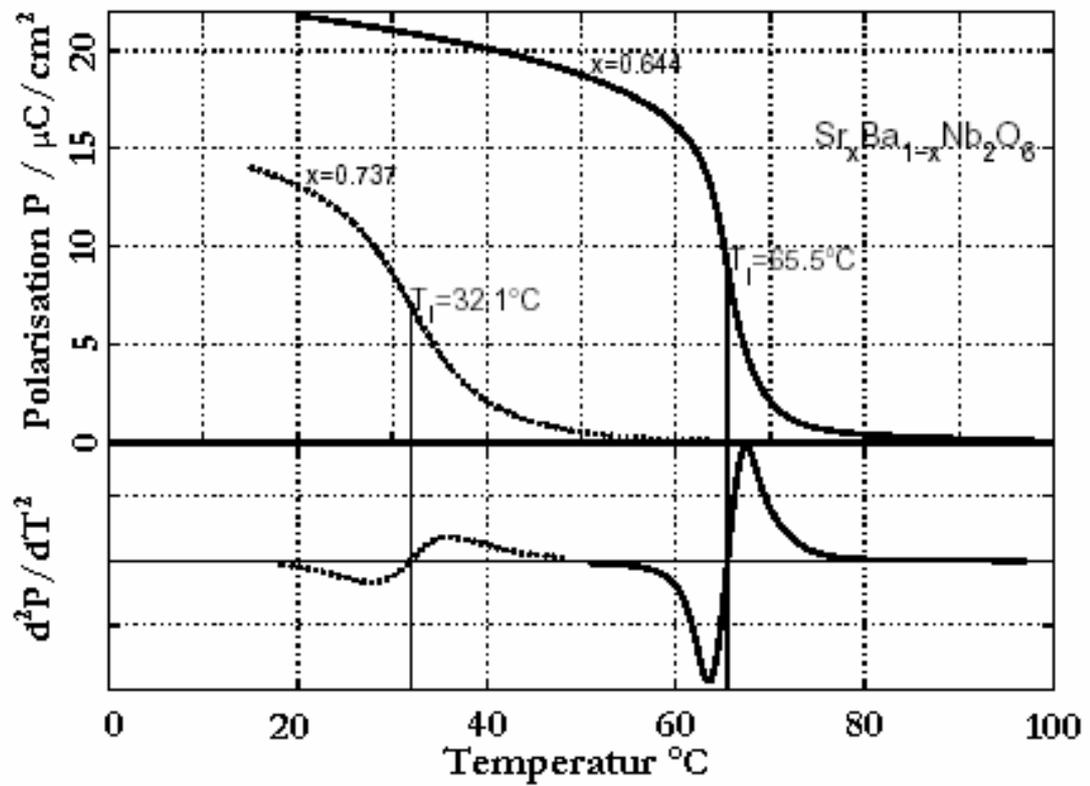


Abbildung 5-5 Bestimmung der Phasenübergangstemperatur über die Polarisation. In der oberen Hälfte wird die Polarisation gemessen, in der unteren ist die zweite Ableitung dargestellt, um den Umkehrpunkt zu ermitteln.

In Abbildung 5-6 ist die wie in Abbildung 5-5 erläuterte berechnete Phasenübergangstemperatur in Abhängigkeit von der Zusammensetzung aufgetragen.

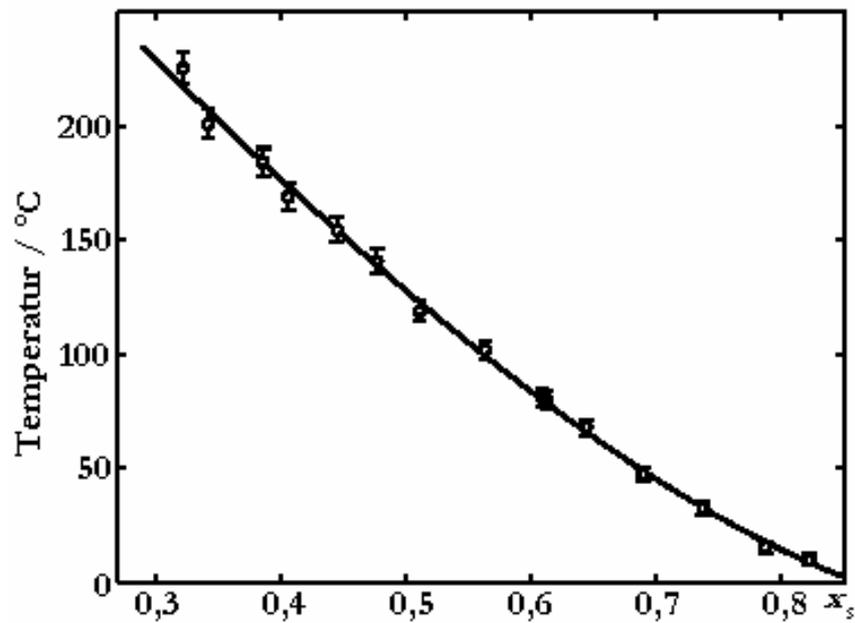


Abbildung 5-6: Phasenübergangstemperatur in Abhängigkeit von der Zusammensetzung x_s .

Die Messungen und Auswertungen werden von C. David durchgeführt.

5.2.3.2 Frequenzverdopplung

Die elektrische Verschiebung D wird nach den Maxwell-Gleichungen aus der Dielektrizitätskonstante ε_0 , dem elektrischen Feld E und der Polarisation P berechnet:

$$D = \varepsilon_0 E + P \quad (5.5)$$

In Komponentenschreibweise

$$D_i = \varepsilon_0 E_i + P_i \quad (5.6)$$

Eine in den Kristall einstrahlende elektromagnetische Welle erzeugt eine Antwort in Form der Polarisation P_i . Die Polarisation entwickelt sich in Potenzen des Felds:

$$P_i = \varepsilon_0 (\chi_{ij}^L E_j + \chi_{ijk}^{NL} E_j E_k + \dots) \quad (5.7)$$

Neben der linearen Suszeptibilität χ^L finden sich in den weiteren Summanden nichtlineare Terme χ^{NL} . Dabei schwingt der zweite Term für den Fall, dass $E_j = E_k = E_0 \sin \omega t$ gilt, mit der doppelten Frequenz 2ω . Dieses ist die Frequenzverdopplung, dieser Effekt wurde 1961 von P. A. Franken entdeckt (FHPW61). Für die Polarisation ergibt sich:

$$P = \varepsilon_0 \chi^{NL} E_0^2 \sin^2 \omega t = \varepsilon_0 \chi^{NL} (1 - \cos 2\omega t) (E_0^2 / 2) \quad (5.8)$$

Das Maximum der Änderung von P wird als Phasenübergangstemperatur angenommen, analog dem Verfahren im vorherigen Abschnitt (Abbildung 5-5, Seite 69). In Abbildung 5-7 ist die Phasenübergangstemperatur in Abhängigkeit der Zusammensetzung dargestellt.

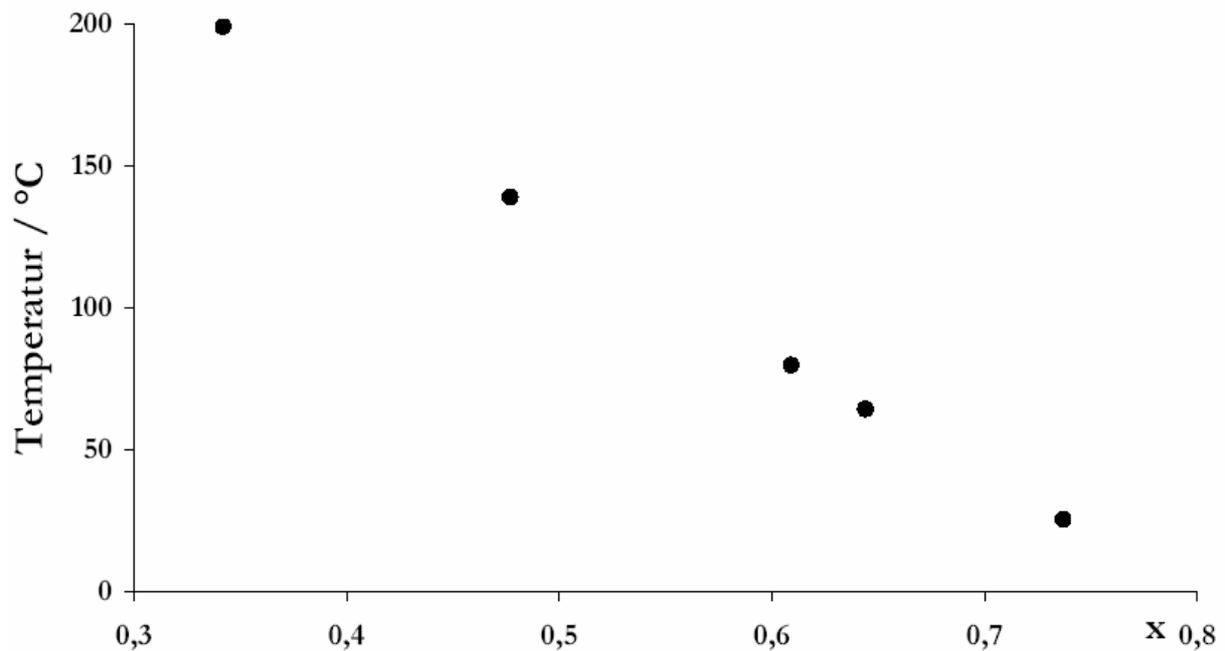


Abbildung 5-7: Phasenübergangstemperatur aus der maximalen Änderung der Frequenzverdopplung berechnet.

Die Messungen und Auswertungen werden von A. Tunyagi durchgeführt.

5.2.4 Brechungsindex

Um den Brechungsindex von SBN-Kristallen zu messen, werden Prismen mit einem 45° -Winkel hergestellt. Die Kante zwischen den beiden polierten Flächen hat eine Länge von etwa 6 mm und liegt parallel zur (001)-Richtung. Um eine besonders hohe Planarität zu erreichen, wird bei allen Kristallen, bei denen das möglich ist, mindestens eine Seite nicht geschliffen und poliert, sondern eine Wachstumsfläche verwendet.

Die Brechungsindizes werden mit Licht mit neun verschiedenen Wellenlängen von 436 nm bis 1500 nm nach dem Prinzip der minimalen Ablenkung bestimmt.

Der Brechungsindex wird mit linear polarisiertem Licht gemessen. Dabei wird einmal mit ordentlich polarisiertem Licht und einmal mit außerordentlich polarisiertem Licht gemessen. Der Brechungsindex ist bei außerordentlich polarisiertem Licht von der Zusammensetzung abhängig (Abbildung 5-8), bei ordentlich polarisiertem Licht (Abbildung 5-9) kann eine Abhängigkeit nicht festgestellt werden.

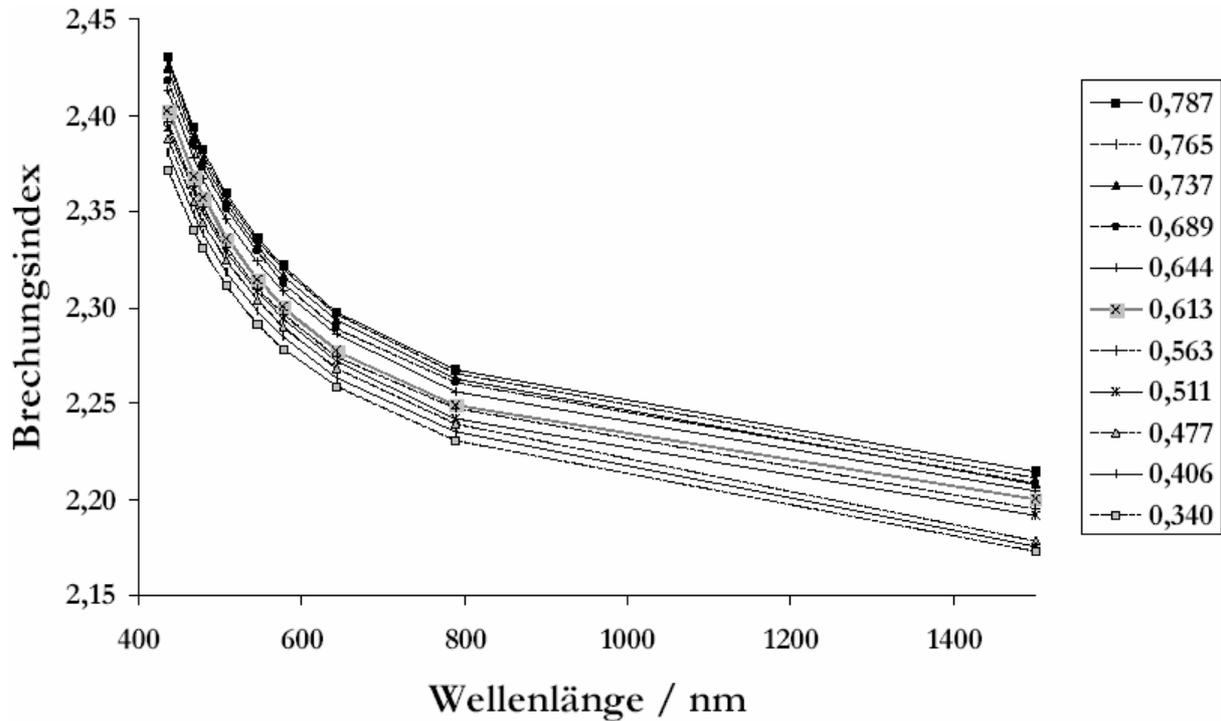


Abbildung 5-8: Dispersionskurven mit außerordentlich polarisiertem Licht. Die Kurven repräsentieren unterschiedliche Zusammensetzungen, die Legende gibt die Zusammensetzung im Kristall x , an.

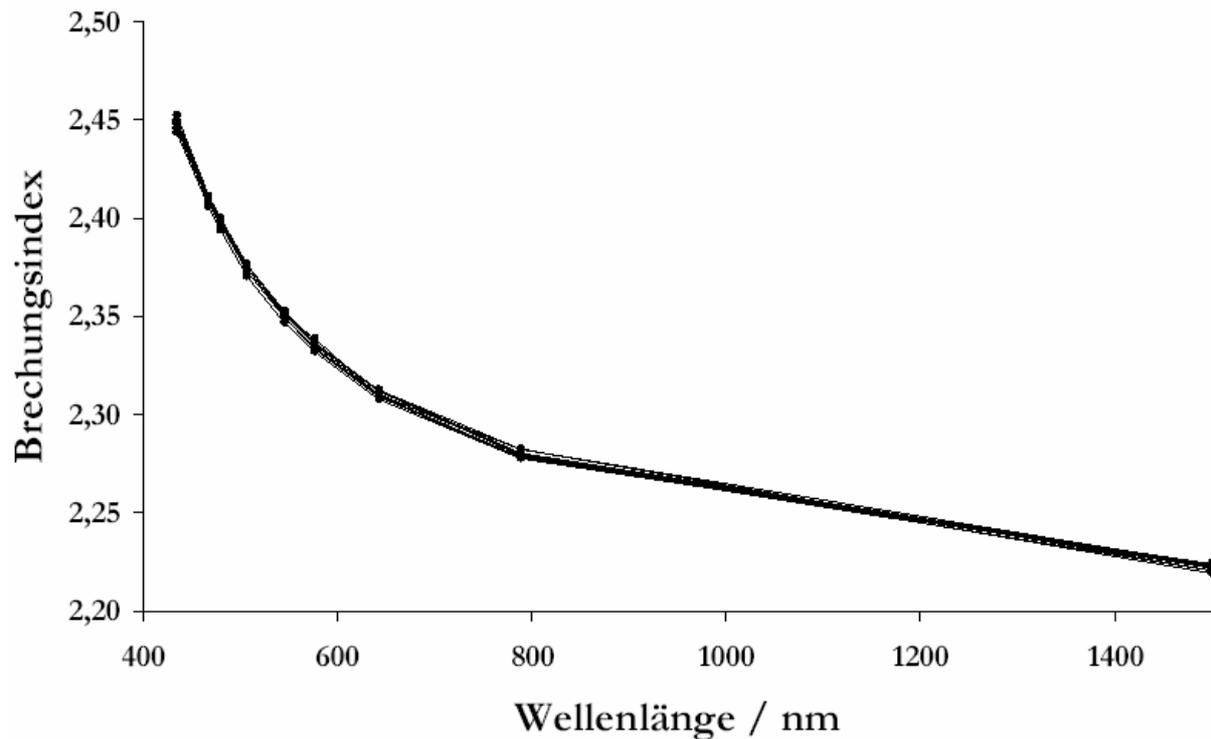


Abbildung 5-9: Dispersionskurve mit ordentlich polarisiertem Licht. Die unterschiedlichen Zusammensetzungen sind wie in Abbildung 5-8, da die Messwerte aber fast zusammenfallen, wird auf eine erneute Legende verzichtet.

Die Differenz zwischen den Brechungsindizes mit ordentlich und außerordentlich polarisiertem Licht gibt die Doppelbrechung an. In Abbildung 5-10 ist zu erkennen, dass die Doppelbrechung mit steigendem Bariumanteil wächst. Der Brechungsindex ist bei ordentlich polarisiertem Licht größer als bei außerordentlich polarisiertem Licht, das heißt, SBN-Kristalle sind optisch negativ.

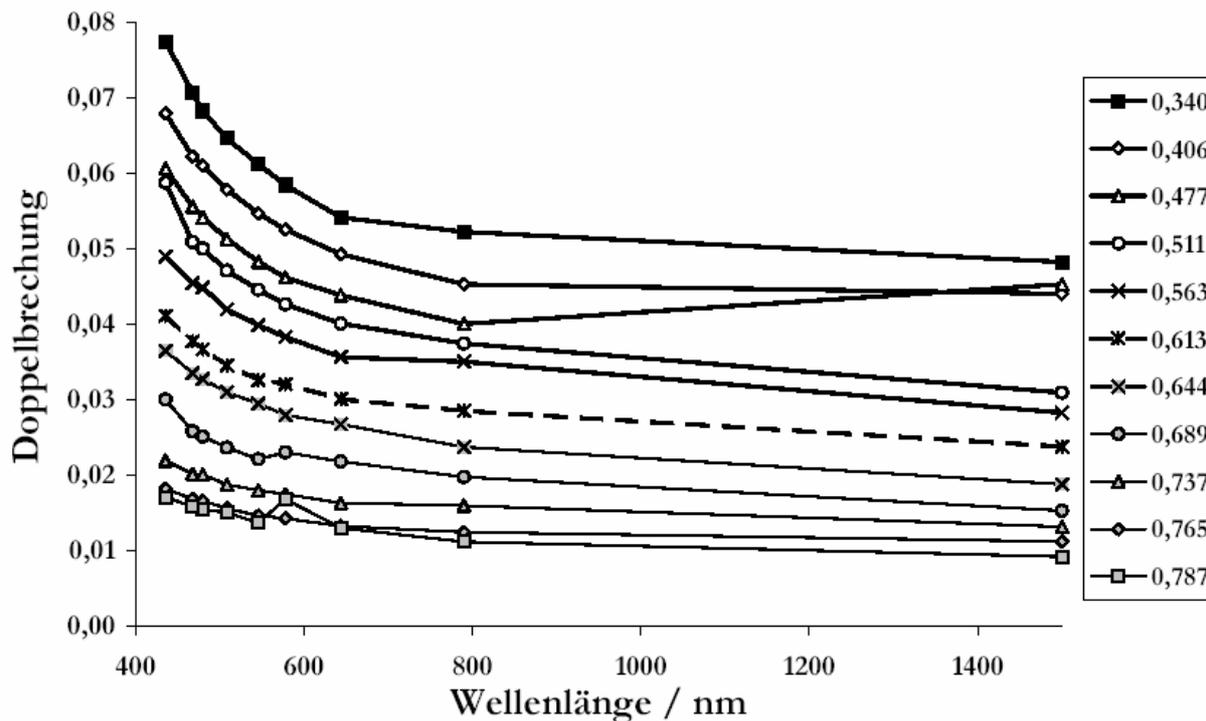


Abbildung 5-10: Doppelbrechung ($\Delta n = n_o - n_e$) für verschiedene Wellenlängen. Die Messung wurde in Kristallen mit verschiedenen Strontiumanteilen zwischen $x_s = 0,340$ und $x_s = 0,787$ durchgeführt. Die Verbindungslinien zwischen den Messwerten dienen der Augenführung.

5.2.5 Absorption im Bereich der OH-Banden

Die Aufnahmefähigkeit von Wasserstoffatomen in Kristallen lässt sich mit folgendem Verfahren messen (KY89). Die zu messenden Kristallstücke sind c-Schnitte mit 2 mm Dicke. Diese werden in einem 900 °C heißen Quarzglasrohr über 10 Stunden mit feuchtem Sauerstoff gespült. Bei den abgekühlten Kristallstücken wird im Bereich der OH-Vibrationsfrequenz (Wellenzahlen von 3200 cm^{-1} bis 3600 cm^{-1}) die Absorption gemessen. Je mehr Wasserstoffatome im Kristall aufgenommen werden, desto höher ist die Absorption durch die OH-Banden.

Die Messungen der Absorptionsspektren im Bereich der OH-Absorption ergeben die in Abbildung 5-11 dargestellten Absorptionsspektren.

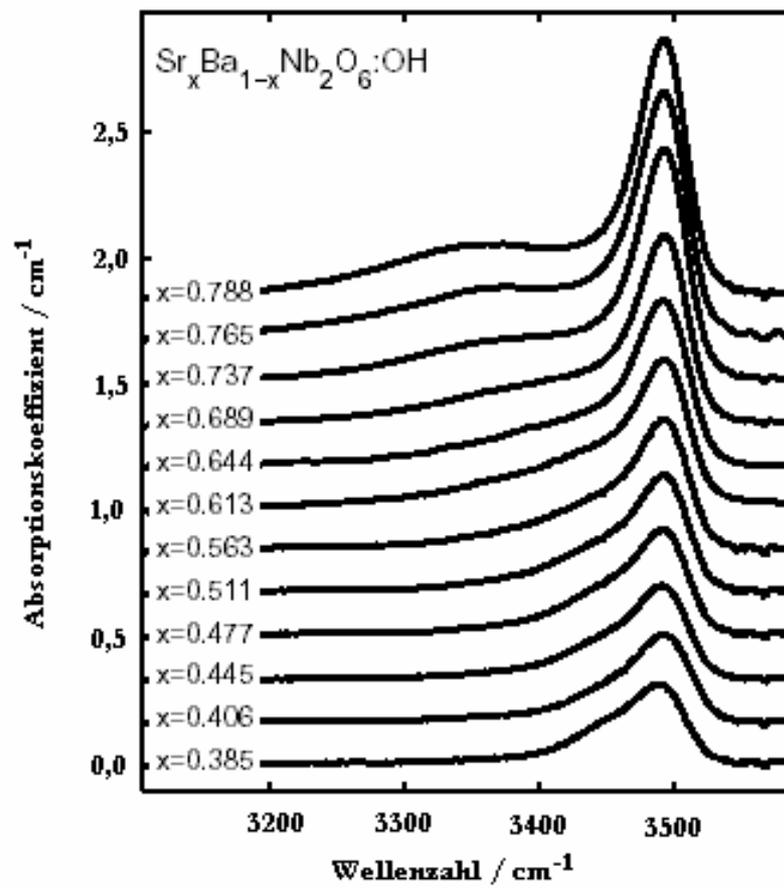


Abbildung 5-11: Absorptionskoeffizienten im Bereich der OH-Bande.

5.2.6 Absorption im Bereich der Bandkante

Erreicht oder überschreitet die Energie einer in den Kristall eindringenden elektromagnetischen Welle die Energielücke zwischen Valenz- und Leitungsband, so wird ein Teil der Energie absorbiert. Diese Absorptionskante wird gemessen, um die Energielücke zu bestimmen. Dazu wird Licht unterschiedlicher Wellenlänge durch Kristallstücke von 2 mm Dicke gestrahlt und die Transmission gemessen. Die Messungen werden sowohl parallel (ordentlich polarisiert, c-Schnitt) als auch senkrecht (außerordentlich polarisiert, a-Schnitt) zur optischen Achse durchgeführt.

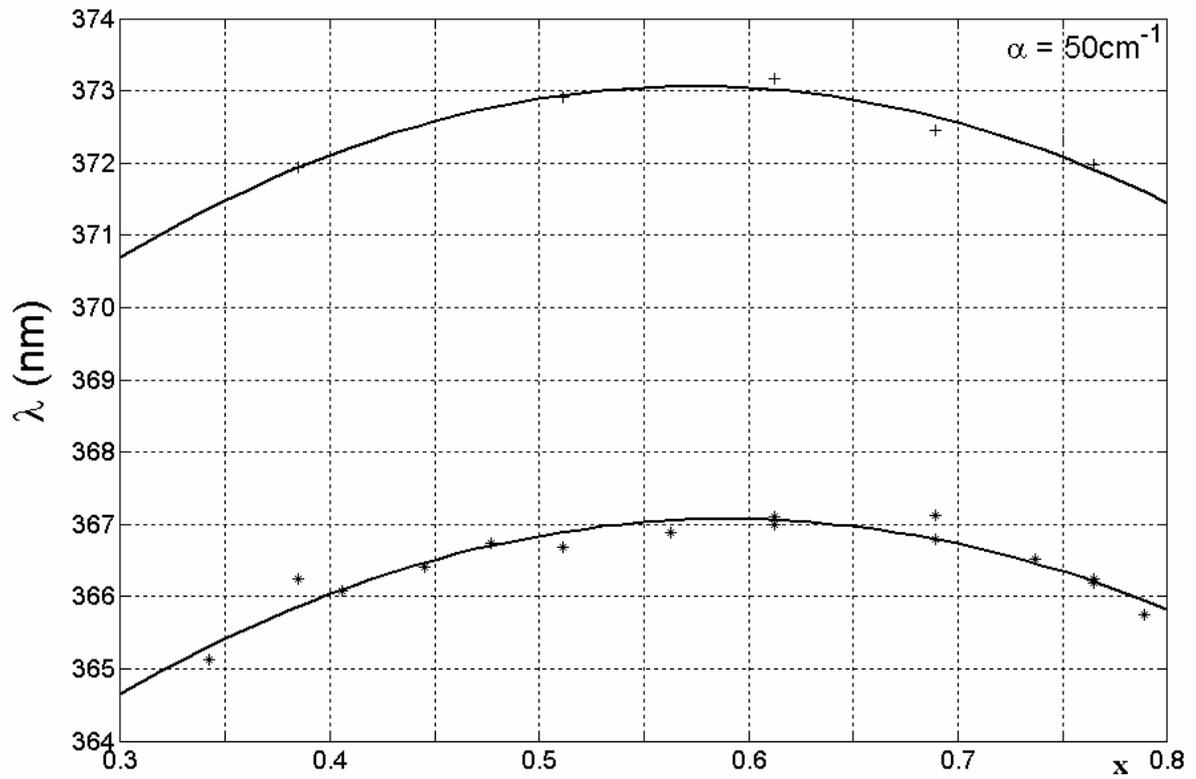


Abbildung 5-12: Absorptionskante in Abhängigkeit von der Zusammensetzung (oben: außerordentlich, unten: ordentlich). Die Kurve ist ein Fit mit einem Polynom 2. Ordnung.

6 DISKUSSION

6.1 *Kristallzüchtung*

Im Bereich der kongruent schmelzenden Zusammensetzung ist eine Züchtung von SBN-Kristallen mit den hier verwendeten Verfahren sinnvoll. Die Widerstandsheizung führt zu geringen Temperaturgradienten in der Schmelze, die wiederum für homogene Kristallzusammensetzungen wichtig sind. Bei SBN-Kristallen mit großen Differenzen zwischen den Zusammensetzungen von Schmelze und Kristall kehrt sich der Vorteil ins Gegenteil um. Durch die geringen Temperaturgradienten kommt es insbesondere in der Nähe des Eutektikums zu Störungen des Züchtungsprozesses, der in der Regel zum Abbruch der Züchtung führen. Ein möglicher Grund für den Abbruch wird im Folgenden näher betrachtet.

Der in Abbildung 3-3 (Seite 30) gezeigte Tiegel gibt recht eindeutige Hinweise auf die Gründe für den Abbruch der Züchtung. Die Länge des Boules ist rund 2 cm kürzer als der Boule zum Zeitpunkt des Abbruchs war. Das bedeutet, dass der Boule in den Tiegel hineingefallen ist. Das untere Ende des Boules, also die Phasengrenze zwischen festem Keim und flüssiger Schmelze, war auf Höhe der Schmelzoberfläche und ist jetzt auf dem Boden des Tiegels. Auch die Lage des Kristalls deutet auf diese Interpretation hin, da der Boule nicht mittig in den Tiegel taucht, sondern bei gedachter Verlängerung den Mittelpunkt des Tiegelquerschnitts auf Bodenhöhe erreicht.

Da der Boule aber aus dem Platinhalter gerissen ist, muss er zum Zeitpunkt des Abreißen an irgendeiner Stelle des Tiegels mit dem Tiegel fest verbunden gewesen sein. Platin ist bei den Züchtungstemperaturen so weich, dass es leicht ist, den Kristall herauszureißen. Es liegt daher die Erklärung nahe, dass eine seitliche Verbindung mit dem Tiegelrand gewachsen ist - vermutlich aus dem Kristall, da der Kristall gekühlt wird, während die Heizelemente außen um den Tiegel herum angebracht sind. Nachdem der Boule abgerissen war, muss sich die Verbindung wieder gelöst haben, so dass er auf den Tiegelboden fiel und zur Seite kippte. Das Lösen könnte mit dem Gewicht des Boule zu tun haben. Wenn der Boule mit dem Rand des Tiegels durch eine dünne nadelförmige Verbindung oberhalb der Schmelze gehalten wurde, könnte das Gewicht des Boules diese Verbindung in die Schmelze gebogen haben, wo sie schmolz. Dieses ist eine Möglichkeit, Abbildung 3-3 zu erklären.

6.2 Phasendiagramm

Das Phasendiagramm (Abbildung 4-9, Seite 57) zeichnet sich insbesondere durch eine Asymmetrie bezüglich der Zusammensetzung aus. Die SBN-Kristalle kristallisieren bis zu einem Bariumanteil von $x_s = 0,27$, d. h. mit $x = 0,27$ Abstand zum reinen BN, während der Abstand zwischen der Zusammensetzung mit dem in der tetragonalen Phase maximal möglichen Strontiumanteil von $x_s = 0,87$ und dem reinen SN nur $x = 0,13$ beträgt. Diese Asymmetrien lassen sich aus der Struktur der offenen tetragonalen Wolframbronze erklären. Wie in Abschnitt 2.2.2 dargestellt, können die größeren Ba^{2+} -Ionen nur die A2-Plätze belegen. Da es aber pro Einheitszelle bei fünf statistisch belegten Plätzen nur vier A1-Plätze gibt, kann der BN-Anteil in der tetragonalen Phase maximal 80 % betragen.

Die niedrigere Eutektikalktemperatur bei der bariumreichen Zusammensetzung lässt sich aus dem höheren Bariumanteil erklären. Der Kristall schmilzt, wenn die Energiezufuhr, d. h. die Temperatur so hoch ist, dass die Bindungsenergie der Atome überschritten wird. Der Ionenradius von Ba^{2+} ist größer als der von Sr^{2+} . Da die Elektronenladung gleich bleibt, sinkt die Bindungsenergie bei größerem Ionenradius, daraus folgt eine niedrigere Schmelztemperatur. Das selbe Verhalten lässt sich beim Vergleich zwischen dem reinen BN und dem reinen SN feststellen.

6.3 Eigenschaften der Kristalle

6.3.1 Dichte und Gitterkonstanten

Aus den Gitterkonstanten lässt sich die theoretische (röntgenographische) Dichte der Kristalle berechnen. Dazu wird die Einheitszelle des SBN-Kristalls betrachtet. Zur Berechnung der Dichte ρ wird das Volumen und die Masse der Elementarzelle benötigt. Das Volumen berechnet sich bei einem tetragonalen Kristall aus dem Produkt der Gitterkonstanten a und c :

$$V = a^2 c \quad (6.1)$$

Die Masse m errechnet sich aus der Summe der Massen m_A der Atome in der Einheitszelle. Die Formeleinheit $Sr_xBa_{1-x}Nb_2O_6$ ist in jeder Einheitszelle fünffach vorhanden, deshalb wird der SBN-Kristall auch teilweise als $Sr_xBa_{5-x}Nb_{10}O_{30}$ mit $0 < x < 5$ bezeichnet (BL77).

$$m = m_A \cdot 5 \cdot \text{amu} \quad (6.2)$$

Mit der atomaren Masseneinheit, $\text{amu} = 1,66054 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$, lässt sich aus Gleichung 5.1 (Seite 59) mithilfe der Gleichungen 6.1 und 6.2 die Dichte der SBN-Kristalle errechnen. In Abbildung 6-1 sind die Dichten nach der direkten Messmethode aus Abschnitt 5.2.1 und nach der oben stehenden Berechnung auf Grundlage der Gitterkonstanten zu sehen. Bei den Kristallen mit $x_s = 0,322$ und $x_s = 0,822$ wurde die Dichte nicht nach dem Auftriebsprinzip bestimmt.

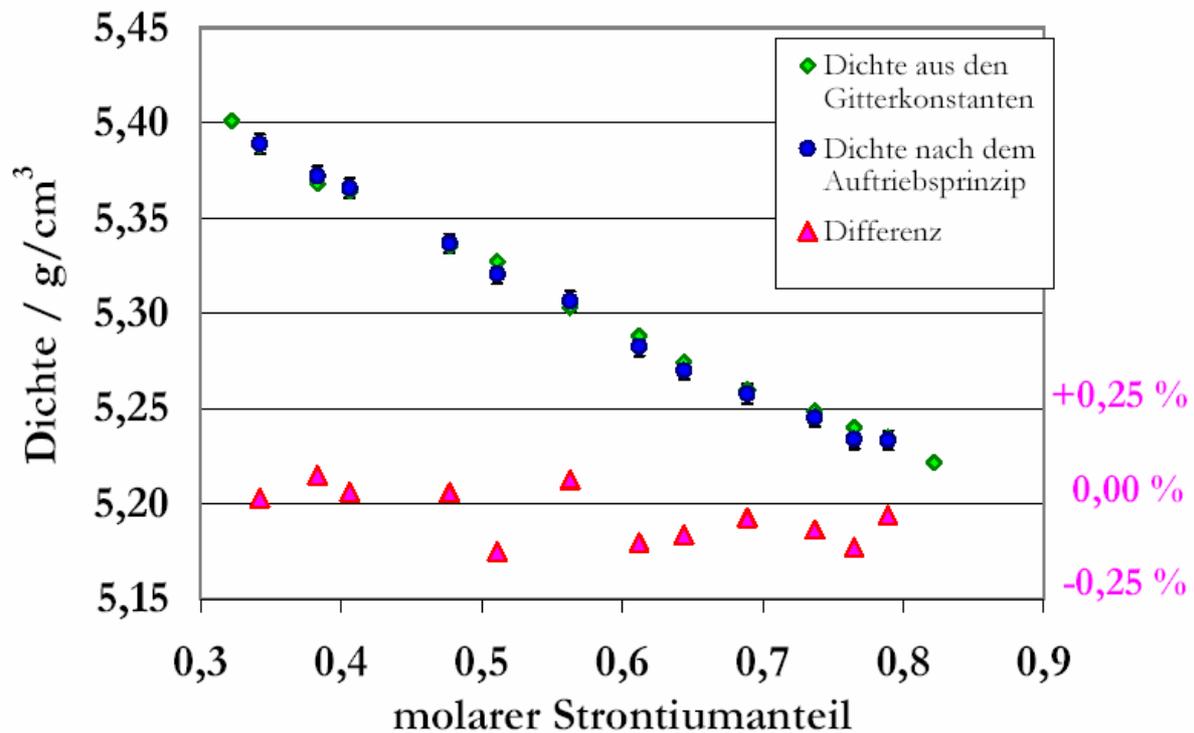


Abbildung 6-1: Dichte nach dem Auftriebsprinzip (blaue Kreise) und aus den Gitterkonstanten (grüne Rauten) errechnet. Die Dreiecke im unteren Bereich geben die relative Abweichung voneinander an. Sie liegen im Bereich der statistischen Abweichung.

6.3.2 Phasenübergangstemperatur

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Phasenübergangstemperaturen nach zwei Methoden bestimmt. In Abbildung 6-2 sind die Phasenübergangstemperaturen berechnet über die Änderungen der Frequenzverdopplung und der Polarisierung dargestellt. Es zeigt sich, dass beide Methoden gleiche Ergebnisse bringen, die Abweichungen sind statistisch, nicht systematisch.

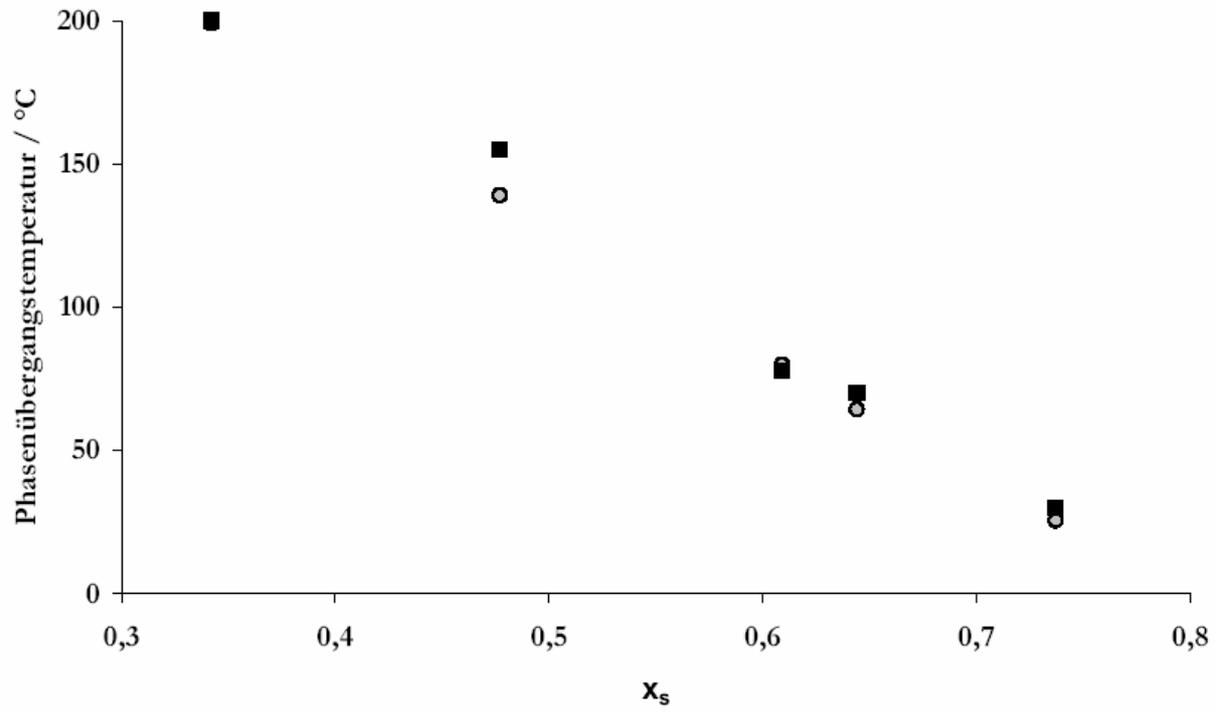


Abbildung 6-2: Phasenübergangstemperaturen nach der Frequenzverdopplung (Kreise) und nach der Polarisation (Quadrate).

7 ZUSAMMENFASSUNG

7.1 *Kristallzüchtung*

Die ferroelektrischen SBN-Kristalle werden aufgrund ihrer nichtlinearen optischen Eigenschaften seit Jahrzehnten intensiv untersucht. Dabei konzentrieren sich die meisten Forschungsgruppen auf die Kristalle kongruent schmelzender Zusammensetzung. In dieser Arbeit wurde das erste Mal eine größere Reihe von SBN-Kristallen im gesamten Existenzbereich der tetragonalen Phase gezüchtet. Die Gründe für Schwierigkeiten bei der Züchtung von Kristallen mit Zusammensetzungen in der Nähe des Eutektikums wurden untersucht und minimiert. Es wurde festgestellt, dass die Zirkulation in der Schmelze in einem widerstandsbeheizten Ofen auch bei Unterschieden von $x_j - x_s > 0,1$ nahezu ideal ist. Es wurden Kristalle mit der Zusammensetzung $0,32 < x_s < 0,82$ in einem Abstand von $\Delta x_s < 0,05$ gezüchtet und zur Charakterisierung präpariert.

7.2 *Phasendiagramm*

Für das System $\text{SrNb}_2\text{O}_6 - \text{BaNb}_2\text{O}_6$ wurde das Phasendiagramm neu bestimmt. Dazu wurden die Grenzen der tetragonalen Phase mit $0,27 < x_s < 0,87$, die eutektischen Punkte mit $x_s = 0,06$ bei $T = 1452 \text{ °C}$ bzw. $x_s = 0,946$ bei $T = 1483 \text{ °C}$ und zum Teil die Grenzen der SN- und BN-Phase gemessen bzw. errechnet. Mit diesem Phasendiagramm liegt das erste Phasendiagramm des Systems $\text{SrNb}_2\text{O}_6 - \text{BaNb}_2\text{O}_6$ auf Grundlage von Messungen der Liquidus- und Solidustemperatur vor. Neben der tetragonalen Phase wurden auch Kristalle aus der SN- und BN-Phase hergestellt und untersucht. Dabei wurden die Kristallstrukturen dieser beiden Phasen ermittelt, beide haben eine monokline, pseudoorthorhombische Symmetrie mit der Punktgruppe $P2_1/a$.

7.3 *Charakterisierungen*

Die im Rahmen dieser Arbeit hergestellten Kristalle wurden auf Eigenschaften wie Phasenübergangstemperatur, Brechungsindizes, Dichte und Gitterkonstanten untersucht. Die letzten beiden Eigenschaften wurden verglichen und eine Übereinstimmung im Rahmen der statistischen Abweichung festgestellt.

Mit dieser Arbeit liegt das erste Mal eine systematische Untersuchung über den gesamten Existenzbereich der tetragonalen Phase von SBN-Kristallen vor. Auf Grundlage der hier präsentierten Ergebnisse kann eine weitergehende Untersuchung von SBN-Kristallen erfolgen.

Literatur

- ADK+84 A. E. Andreichuk, L. M. Dorozhkin, Yu. S. Kuz'minov, I. A. Malsyanitsyn, V. N. Molchanov, A. A. Rusakov, V. I. Simono, V. D. Shigorin, G. P. Shipulo. *Quadratic optical susceptibility and structure of BSN crystals*. Kristallografiya **29**, 1094 (1984).
- BAP98 Buse K, A. Adibi, D. Psaltis. *Non-volatile holographic storage in doubly doped lithium niobate crystals*. Nature (London) **393**, 664 (1998).
- BB67 A. A. Ballmann, H. Brown. *The growth and properties of SBN, a tungsten bronze ferroelectric*. J. Crystal Growth **1**, 311 (1967).
- BFH00 M. Bauer, J. Fassbender, B. Hillebrands. *Switching behavior of Stoner-like magnetic thin films elements*. J. Appl. Phys. **87**, 6274 (2000).
- BGC+87 A. S. Bhalla, Guo, Cross, Burns, Dacol, Neurgaonkar. *Measurements of strain and the optical indices in the ferroelectric SBN: Polarization effects*. Phys. Rev. B **36**, 2030 (1987).
- BGV71 H. Brusset, M. Gillier-Pandraud, S. D. Voliotis. *Etude du polymorphisme du metaniobate de Strontium SN.* Mat. Res. Bulletin **6**, 5 (1971).
- BHWW71 J. C. Brice, O. F. Hill, P. A. C. Whiffin, J. A. Wilkinson. *The Czochralski growth of SBN crystals*. J. Crystal Growth **10**, 133 (1971).
- BKF+95 K. Buse, S. Kämper, J. Frejlich, R. Pankrath, K. H. Ringhofer. *Tilting of holograms in photorefractive SBN61 crystals by self-diffraction*. Opt. Lett. **20**, 2249 (1995).
- BL77 H. Bach, J. Liebertz. *Kristallchemie der tetragonalen Bronzen*. Forsch. Miner. **55**, 59 (1977).
- BSK96 K. Buse, U. van Stevendaal, R. Pankrath, E. Krätzig. *Light-induced charge transport properties of SBN:Ce crystals*. J. Opt. Soc. Am. B **13**, 1461 (1996).
- C18 J. Czochralski. *Ein neues Verfahren zur Messung der Kristallisationsgeschwindigkeit der Metalle*. Z. phys. Chemie **92**, 219 (1918).
- C87 L. E. Cross. *Relaxor ferroelectrics*. Ferroelectrics **76**, 241 (1987).
- CG70 J. R. Carruthers, M. Grasso. *Phase equilibria relations in the ternary system BaO-SrO-Nb₂O₅*. J. Electrochem. Soc. **117**, 1426 (1970).

- CMV+00 T. S. Chrenaya, B. A. Maximow, T. R. Volk, L. I. Ivleva, V. I. Simonov. *Atomic structure of SBN75 single crystal and composition-structure-property relation in /Sr,Ba)Bn₂O₆ solid solutions*. Phys. Of the solid state **42**, 1668 (2000).
- CMV+97 T. S. Chernaya, B. A. Maksimov, I. A. Verin, L. I. Ivleva, V. I. Simonov. *Crystal Structure of SBN61 Single Crystals*. Cryst. Reports **42**, 375 (1997).
- CPV72 B. Cockayne, J. G. Plant, A. W. Vere. *Crucible-base cooling: An aid to Czochralski crystal growth*. J. Crystal Growth **15**, 167 (1972).
- DBL74 G. Desplanches, J. Y. Barraud, Y. Lazennec. *A new crystalline form in the BN-SN pseudo-binary system*. J. Crystal Growth **23**, 149 (1974).
- DGK+70 O. F. Dudnik, A. K. Gromow, V. B. Kravcenko, J. L. Kopylov, G. F. Kuznecov. *Preparation and Study of BSN Single Crystals*. Kristallografiya **15**, 386 (1970).
- DGT+04 C. David, T. Granzow, A. Tunyagi, M. Wöhlecke, Th. Woike, K. Betzler, M. Ulex, M. Imlau, R. Pankrath. *Composition dependence of the phase transition temperature in SBN*. Eingereicht (2004).
- DissBaller F. Baller. *Züchtung und Charakterisierung der Mischkristalle (Ba_{1-x}Sr_x)TiO₃ und der Kristalle Ba₂(In,Nb)O₆ und (Na,Bi)Ti₂O₆*. ISBN 3-8265-1244-8. Dissertation, Shaker Verlag, 1996.
- DissKuper Ch. Kuper. *Züchtung und Charakterisierung von (Ba_{1-x}Ca_x)TiO₃-Kristallen*. ISBN 3-8265-3222-8. Dissertation, Shaker Verlag, Aachen, 1997.
- DissValena I. Valena. *Strontium-Barium-Niobate (Sr, Ba)Nb₂O₆: Herstellung, Struktur und ferroelektrische Eigenschaften*. Dissertation, Bochum, 1975.
- DKGK72 O. F. Dudnik, V. B. Kravchenko, A. A. Gromov, Yu. L. Kopylov. *РОСТ И ИССЛЕДОВАНИЕ МОНОКРИСТАЛЛОВ НЕКОТОРЫХ СЕРИЕТОЗЛЕКТРИКОВ СО СТРУКТУРОЙ ТЕТРАГОНАЛЬНОЙ КАЛИЙ-ВОЛЬФРАМОВОЙ БРОНЗЫ*. Rost kristallov **9**, 132 (1972).
- ENCF87 M. D. Ewbank, R. R. Neurgaonkar, W. K. Cory, J. Feinberg. *Photorefractive properties of SBN*. J. Appl. Phys. **62**, 374 (1987).

- F60 M. H. Francombe. *The relation between structure and ferroelectricity in Lead Barium and Barium Strontium Niobate*. Acta Cryst. **13**, 131 (1960).
- FHPW61 P. A. Franken, A. E. Hill, C. W. Peters, G. Weinreich. *Generation of optical harmonics*. Phys. Rev. Lett. **7**, 118 (1961).
- G68 A. M. Glass. *Ferroelectric SBN as a fast and sensitive detector of infrared radiation*. Appl. Phys. Lett. **13**, 147 (1968).
- G69 A. M. Glass. *Investigation of the electrical properties of SBN with special reference to pyroelectric detection*. J. Appl. Phys. **40**, 4699 (1969).
- HGG+95 S. Hunsche, A. Gröne, G. Greten, S. Kapphann, R. Pankrath, S. Seglins. *OH/OD-IR Absorption bands in SBN*. phys. stat. sol. (a) **148**, 629 (1995).
- HWCY01 Q. W. Huang, P. L. Wang, Y. B. Cheng, D. S. Yan. *XRD analysis of formation of strontium barium niobate phase*. Materials Letters **56**, 915 (2002).
- HXVN95 W. H. Huang, Z. Xu, D. Viehland, R. R. Neurgaonkar. *Observation of a near-static condensation of polarization fluctuations in SBN*. J. Appl. Phys. **77**, 1677 (1995).
- I60 I. G. Ismailzade. *An X-ray study of the $BaNb_2O_6$ - $CaNb_2O_6$ and $BaNb_2O_6$ - $SrNb_2O_6$ systems*. Sov. Phys. Crystallogr. **5**, 268 (1960).
- IBPO95 L. I. Ivleva, N. V. Bogodaev, N. M. Polozkov, V. V. Osiko. *Growth of SBN single crystals by Stepanov technique for photorefractive applications*. Opt. Materials **4**, 168 (1995).
- IUO+78 T. Ikeda, K. Uno, K. Oyamada, A. Sagara, J. Kato, S. Takano, H. Sato. *Some solid solutions of the $A_5B_{10}O_{30}$ - and $A_6B_{10}O_{30}$ -type tungsten-bronze ferroelectrics*. Jap. J. Appl. Phys. **17/2**, 341 (1978).
- JAB68 P. B. Jamieson, S. C. Abrahams, J. L. Bernstein. *Ferroelectric tungsten bronze-type crystal structures, I SBN*. J. Chem. Phys. **48**, 5048 (1968).
- KKM79 Yu. L. Kopylov, V. B. Kravchenko, V. P. Moiseev. *Optical defects in barium-strontium niobate single crystals*. Kristall und Technik **14**, 697 (1979).
- KKN+97 D. Kip, B. Kemper, I. Nee, R. Pankrath, P. Moretti. *Photorefractive properties of ion-implanted waveguides in SBN crystals*. Appl. Phys. B **65**, 511 (1997).

- KPR94 F. Kahmann, R. Pankrath, R. A. Rupp. *Photoassisted generation of ferroelectric domain gratings in SBN*. Opt. Commun. **107**, 6 (1994).
- KRB75 A. J. R. de Kock, P. J. Roksnoer, P. G. T. Boonen. *Formation and elimination of growth striations in dislocation-free silicon crystals*. J. Crystal Growth **28**, 125 (1975).
- KXO+01 E. Kubota, H. Xamazaki, M. Ono, M. Sasaura, S. Yagi, T. Imai, A. Tate. *Large size SBN single crystal growth by the resistance-heating Czochralski technique using crucible-base cooling*. J. Crystal Growth **229**, 217 (2001).
- KY98 G. Y. Kang, J. K. Yoon. *The growth of potassium lithium niobate (KLN) with low Nb₂O₅ content*. J. Crystal Growth **193**, 615 (1998).
- LB96 H.-J. Liebscher, A. Baumgartner. *Lehrbuch der Hydrologie, Bd.1, Allgemeine Hydrologie, Quantitative Hydrologie*. ISBN 3-443-30002-2. Gebrüder Borntraeger, Berlin, 1996.
- L89 R. Lenk (Hrsg.). *Physik*. ISBN 3-325-00191-5. VEB F. A. Brockhaus Verlag, Leipzig, 1989.
- LCXK01 M. Li, T. C. Chong, X. W. Xu, H. Kumagai. *Growth and spectra characterization of Ce and Eu doped SBN crystals*. J. Crystal Growth **225**, 479 (2001).
- LLF98 M. Lee, H. S. Lee, R. S. Feigelson. *Infrared OH- absorptions in SBN61 crystals*. J. Appl. Phys. **84**, 1558 (1998).
- LLRF97 M. Lee, H. Lee, R. K. Route, R. S. Feigelson. *Optical properties of lead barium niobate (Pb_{1-x}Ba_xNb₂O₆) crystals*. J. Appl. Phys. **81**, 917 (1997).
- LSB67 P. V. Lenzo, E. G. Spencer, A. A. Ballmann. *Electro-optic coefficients of ferroelectric strontium barium niobate*. Appl. Phys. Lett. **11**, 23 (1967).
- LWF98 H. S. Lee, J. P. Wilde, R. S. Feigelson. *Bridgeman growth of strontium barium niobate single crystals*. J. Crystal Growth **187**, 89 (1998).
- MHPN97 J. A. Ma, T. Chang, J. Hong, D. Psaltis, R. R. Neurgaonkar. *Electrical fixing of 1000 angle-multiplexed holograms in SBN75*. Opt. Lett. **22**, 1116 (1997).
- MNKF76 K. Megumi, N. Nagatsuma, Y. Kashiwada, Y. Furuhashi. *The congruent melting composition of SBN*. J. Materials Science **11**, 1583 (1976).

- MSL76 R. B. Maciolek, T. L. Schuller, S. T. Liu. *The growth of low dislocation density SBN crystals*. J. Electron. Mat. **5**, 415 (1976).
- MWS00 M. Meyer, M. Wöhlecke, O. F. Schirmer. *On the temperature dependence of the band edge of SBN61*. phys. stat. sol. (b) **221**, R1 (2000).
- NC86 R. R. Neurgaonkar, W. K. Cory. *Progress in photorefractive tungsten bronze crystals*. J. Opt. Soc. Am. B **3**, 274 (1986).
- NCH+81 R. R. Neurgaonkar, W. K. Cory, W. W. Ho, W. F. Hall, L. E. Cross. *Tungsten bronze family crystals for acoustical and dielectric application*. Ferroelectrics **38**, 857 (1981).
- NCO+93 R. R. Neurgaonkar, W. K. Cory, J. R. Oliver, E. J. Sharp, G. L. Wood, G. J. Salamo. *Growth and optical properties of ferroelectric tungsten bronze crystals*. Ferroelectrics **142**, 167 (1993).
- NHO+88 R. R. Neurgaonkar, W. F. Hall, J. R. Oliver, W. W. Ho, W. K. Cory. *Tungsten bronze SBN: a case history of versatility*. Ferroelectrics **87**, 167 (1988).
- NKL+80 R. R. Neurgaonkar, M. H. Kalisher, T. C. Lim, E. J. Staples, K. L. Keester. *Czochralski single crystal growth of SBN61 for surface acoustic wave applications*. Mater. Res. Bulletin **15**, 1235 (1980).
- PTB2002 Physikalisch Technische Bundesanstalt. *Jahresbericht 2002*. Braunschweig, 2002.
- QOPN93 Y. Qiao, S. Orlov, D. Psaltis, R. R. Neurgaonkar. *Electrical fixing of photorefractive holograms in SBN75*. Opt. Lett. **18**, 1004 (1993).
- RSBS80 P. Reiche, R. Schalge, J. Bohm, D. Schultze. *Growth of defect-free $Sr_{1-x}Ba_xNb_2O_6$ (SBN) crystals*. Kristall und Technik **15**, 23 (1980).
- SA59 G. A. Smolenskii, A. I. Agranovskaya. *Dielectric polarization of a number of complex compounds*. Sov. Phys. Solid State **1**, 1429 (1959).
- SFB225 Universität Osnabrück, *Abschlussbericht Sonderforschungsbereich 225*, Osnabrück, 2000.
- SGK94 M. Simon, A. Gerwens, E. Krätzig. *Light-induced absorption generated with high intensity laser pulses in SBN*. phys. stat. sol. (a) **143**, K125 (1994).

- TFKK01 S. Takekawa, Y. Furukawa, N. Kaneko, K. Kitamura. *Single crystal growth of SBN by the floating zone method*. J. Crystal Growth **229**, 212 (2001).
- TFLK01 S. Takekawa, Y. Furukawa, M. Lee, K. Kitamura. *Double crucible Stepanov technique for the growth of striation-free SBN single crystal*. J. Crystal Growth **229**, 238 (2001).
- VDI+74 V. V. Voronov, S. M. Desyat'kova, L. I. Ivleva, Yu. S. Kuz'minov, V. V. Osiko. *Electrical properties of SBN single crystals grown from a stoichiometric melt with the composition SBN75*. Sov. Phys. Crystallogr. **19**, 247 (1974).
- VSLB68 E. L. Venturini, E. G. Spencer, P. V. Lenzo, A. A. Ballmann. *Refractive indices of strontium barium niobate*. J. Appl. Phys. **39**, 343 (1968).
- WGD+01 Th. Woike, T. Granzow, U. Dörfler, Ch. Poetsch, M. Wöhlecke, R. Pankrath. *Refractive indices of congruently melting SBN61*. Phys. Stat. Sol. (a) **186**, R13 (2001).
- WGKS95 N. Wittler, G. Greten, S. Kapphan, S. Seglins. *Dielectric measurements on SBN:Ce*. Phys. Stat. sol. (b) **189**, K37 (1995).
- WHF91 J. P. Wilde, L. Hesselink, R. S. Feigelson. *Diameter stabilization of Czochralski-grown SBN61 crystals using real-time computer control*. J. Crystal Growth **113**, 337 (1991).
- Wilke K.-Th. Wilke, J. Bohm. *Kristallzüchtung*. ISBN 3-326-0092-8. VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, 1988.
- WMS+00 J. Wingerbermhühle, M. Meyer, O. F. Schirmer, R. Pankrath, R. K. Kremer. *Electron paramagnetic resonance of Ce^{3+} in strontium-barium niobate*. J. Phys.: Condens. Matter **12**, 4277 (2000).
- WPD+02 Th. Woike, V. Petricek, M. Dusek, N. K. Hansen, P. Fertey, C. Lecomte, A. Arakcheeva, G. Chapuis, M. Imlau, R. Pankrath. *The modulated structure of BSN. I. Harmonic solution*. Acta Cryst. B **59**, 28 (2003).
- XLL+89 Y. Xu, Z. Li, W. Li, H. Wang, H. Chen. *Phase transition of some ferroelectric niobate crystals with tungsten-bronze structure at low temperatures*. Phys. Rev. B **40**, 902 (1989).
- XRF-Manual Siemens AG (Hrsg.). *Bedienungsanleitung der Röntgenfluoreszenzanlage*. Siemens AG, München und Berlin, 1975.

Folgende Veröffentlichungen sind im Rahmen dieser Arbeit entstanden:

A. R. Tunyagi, M. Ulex, K. Betzler. *Noncollinear Optical Frequency Doubling in Strontium Barium Niobate*. Phys. Rev. Letters **90**, 243901 (2003).

M. Ulex, R. Pankrath, K. Betzler. *Growth of Strontium Barium Niobate: The Liquidus/Solidus Phase Diagram*. J. Crystal Growth, Eingereicht (2004).

C. David, T. Granzow, A. Tunyagi, M. Wöhlecke, Th. Woike, K. Betzler, M. Ulex, M. Imlau, R. Pankrath. *Composition dependence of the phase transition temperature in $Sr_xBa_{1-x}Nb_2O_6$* . Phys. stat. sol. (a) **201**, No. 8, R49-R52 (2004).

C. David, A. Tunyagi, M. Ulex, M. Wöhlecke, K. Betzler, K. Lengyel, L. Kovács. *Structure of the OH- stretching vibrational band in $Sr_xBa_{1-x}Nb_2O_6$* . J. Appl. Phys. **95**, 5522 (2004).

Anhang I

Im Anhang I wird erläutert, wie mithilfe der Standardproben zur Röntgenfluoreszenzanalyse die Zusammensetzung der Kristalle bestimmt wird. Es werden sowohl die mathematischen als auch die physikalischen Grundlagen vorgestellt.

Relative Intensität

Um das Verhältnis zwischen Strontium und Barium zu bestimmen, wird die relative Intensität als

$$I_{rel} = \frac{N_{Sr}}{N_{Sr} + N_{Ba}} \quad (\text{A.1})$$

definiert. Hier sind N_{Sr} und N_{Ba} die in Abschnitt 3.3.4 angegeben korrigierten Intensitäten von Strontium und Barium. Aus den Messwerten der Standard-Proben ergibt sich das folgende Diagramm (Abbildung A-1). Die Linie ist eine Anpassung auf der Basis eines Polynoms 4. Ordnung. Mit diesem Diagramm können jetzt bereits die Zusammensetzungen der Kristall-Proben bestimmt werden. Dazu muss lediglich die relative Intensität (Gleichung A.1) der Kristallproben in das Diagramm eingesetzt werden. Der Schnittpunkt mit der Kurve gibt die Zusammensetzung an. Die Differenz zwischen der Kurve und den gemessenen Standardwerten beträgt lediglich $\Delta x < 0,005$.

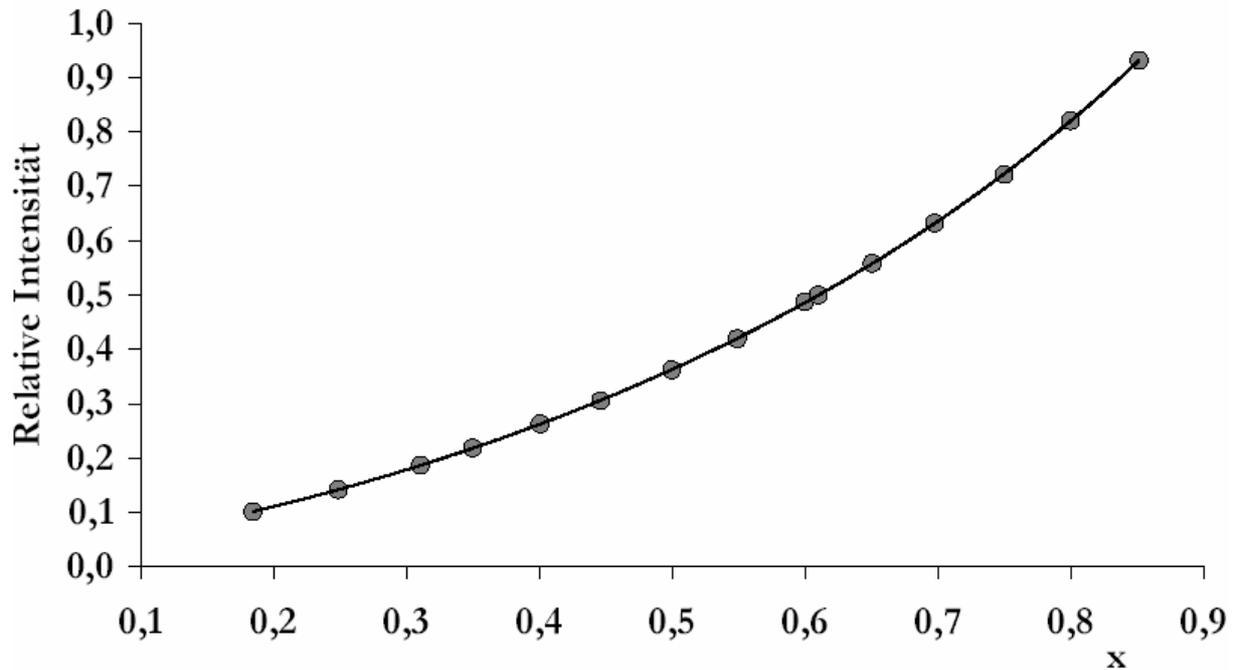


Abbildung A-1: Intensität der Standard-Proben.

Obwohl jetzt bereits eine gute Genauigkeit erreicht ist, wird im Folgenden die ermittelte Eichkurve mathematisch und physikalisch auf Schlüssigkeit überprüft. Dabei wird untersucht, ob sich die Genauigkeit noch verbessern lässt und welche physikalischen Gesetzmäßigkeiten die Messpunkte verbinden.

Bei der Röntgen-Fluoreszenz ist davon auszugehen, dass zwischen der Konzentration der Atome und der gemessenen Intensität ein linearer Zusammenhang mit der atomsortenspezifischen Proportionalitätskonstanten Q besteht:

$$N_{Sr}(x) = Q_{Sr} \cdot x \quad (\text{A.2})$$

$$N_{Ba}(x) = Q_{Ba} \cdot (1-x) \quad (\text{A.3})$$

Mit $R = Q_{Ba} / Q_{Sr}$ ergibt sich aus Gleichung A.1

$$I_{rel} = \frac{x}{x + R \cdot (1-x)} \quad (\text{A.4})$$

Die Werte für die Intensitäten von Strontium und Barium sind damit eliminiert, es bleibt als einziger Fitparameter R . Ein Fit mit Gleichung A.4 über die gemessenen Werte der Standardproben ergibt einen Wert von $R = 2,6063$, Messwerte und Kurve sind in Abbildung A-2 zu sehen.

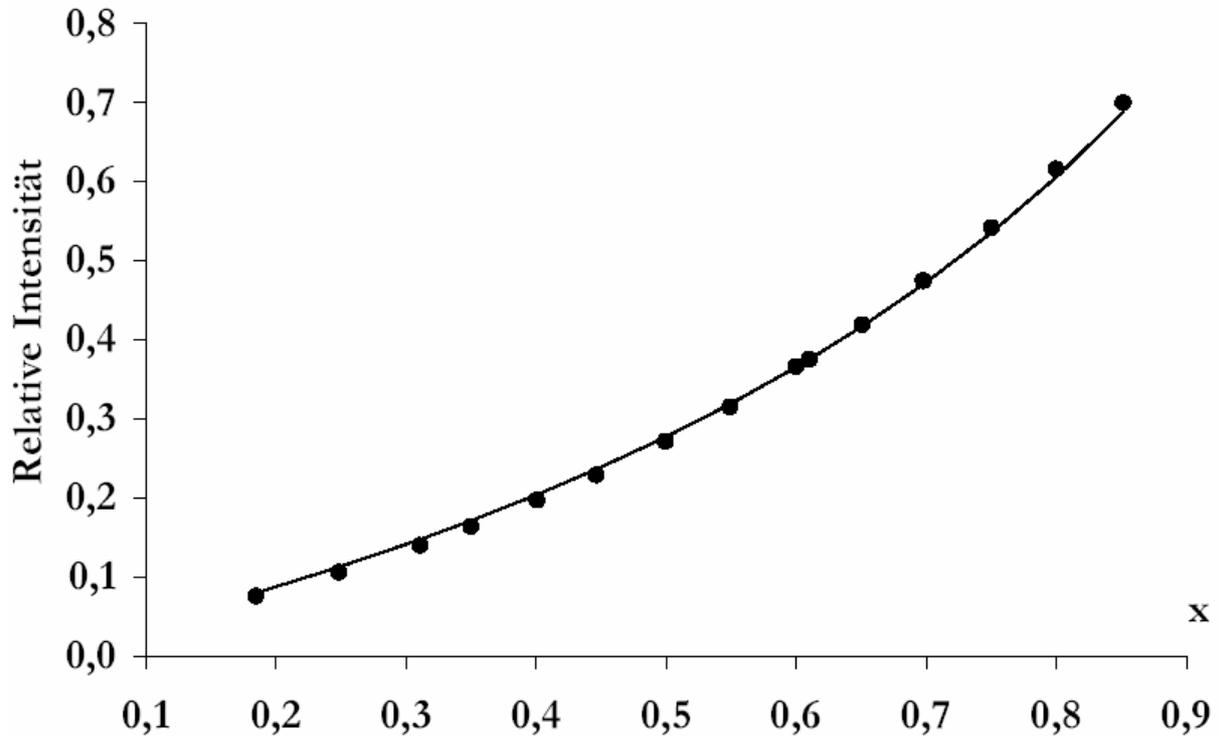


Abbildung A-2: Relative Intensitäten der Standardproben. Die Kurve ist der Fit aus Gleichung A.4.

Es ist eine gute Übereinstimmung zwischen Fitkurve und Messwerten zu sehen. Um die Unterschiede zu qualifizieren, wird in Abbildung A-3 die Differenz zwischen den gemessenen Werten der relativen Intensität und der Fitkurve aufgetragen. Es ist deutlich, dass die Differenz nicht im statistischen Bereich liegt, sondern ein klarer Trend zu sehen ist.

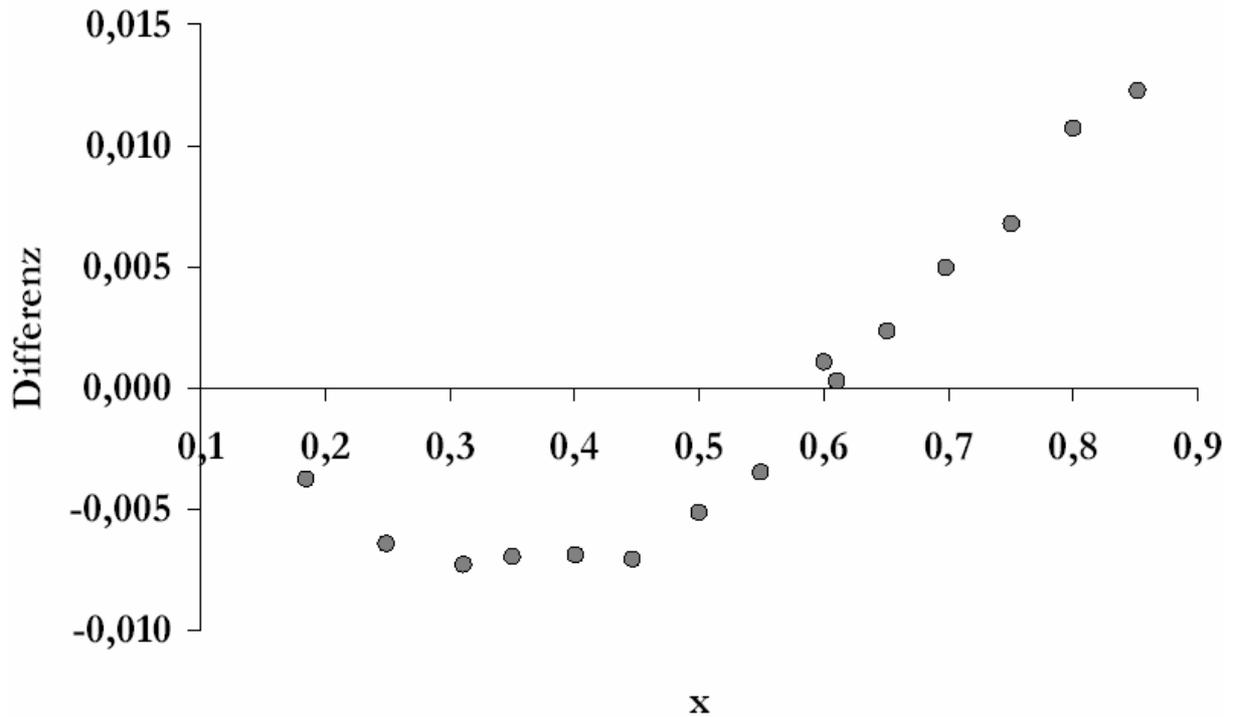


Abbildung A-3: Differenz zwischen den gemessenen Werten der relativen Intensität der Standardproben und der Fitkurve nach Gl. A.4.

Für die systematische Abweichung kommen im wesentlichen die folgenden beiden Möglichkeiten in Betracht.

- a) Die Totzeit ist falsch angegeben, bzw. hat sich seit dem Herstellungsdatum der XRF-Analysators (1974) verändert,
- b) Absorptions- und Reabsorptionseffekte beeinflussen das Ergebnis.

a) Totzeit

Wie erwähnt, ist eine Totzeit von $1 \mu\text{s}$ bereits in die Ergebnisse eingerechnet. Um zu vermeiden, dass die gesamte Auswertung neu berechnet werden muss, wird deshalb im Folgenden die quadratische Angleichung auf der Basis der Messergebnisse mit $1 \mu\text{s}$ Totzeit berechnet. Die Rechnung ergibt somit die Korrektur gegenüber der eingerechneten Totzeit, ggf. eine zusätzliche Totzeit.

Für die Totzeit gilt

$$N_{Mess} = N_{Wabr} - t_{tot} \cdot N_{Wabr}^2 \text{ (Manual XRF-Anlage)} \quad (\text{A.5})$$

Die Gleichungen A.2 und A.3 gelten für die tatsächliche Zählrate N_{Wahr} , die totzeitbedingten Zählverluste müssen daher in A.4 durch einen Totzeitverlustfaktor ν angeglichen werden.

$$I_{rel}(x) = \frac{x + \nu x^2}{x + \nu x^2 + R \cdot (1-x) + \nu R^2 (1-x)^2} \quad (\text{A.6})$$

Ein Fit über Gleichung A.6 gibt deutlich bessere Ergebnisse, siehe Abbildung A-4. Das mathematische Ergebnis ist aber physikalisch unbefriedigend, denn $\nu = -0,065$ entspricht einer Totzeit von $-3,2 \mu\text{s}$. Selbst bei Abzug der eingerechneten $1 \mu\text{s}$ bleibt unter dem Strich eine negative Totzeit übrig.

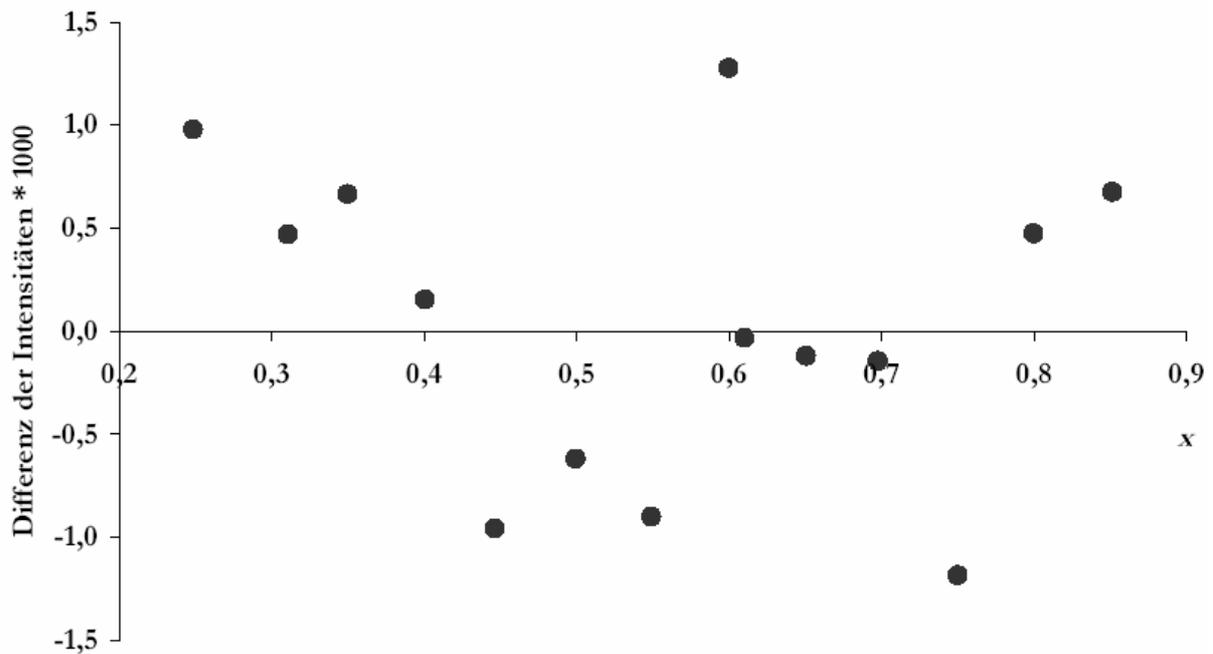


Abbildung A-4: Differenz zwischen gemessenen Werten der Standardproben und einem Fit nach Gleichung A.6 (Totzeit von $-2,2 \mu\text{s}$).

Negative Totzeit

Eine negative Zeit ist per Definition nicht möglich. Trotzdem besteht die Möglichkeit, mit negativer Totzeit als mathematischem Faktor zu rechnen. Aber ist diese mathematische Möglichkeit auch physikalisch zu begründen? Die Totzeit eines Detektors ist die Zeit, in der er auf eintreffende Quanten nicht reagiert. Durch die Totzeit wird also die gemessene Impulsrate verringert. Falls sich ein Effekt einstellt, der die gemessene Impulsrate vergrößert, so entspricht dies formal einer negativen Totzeit.

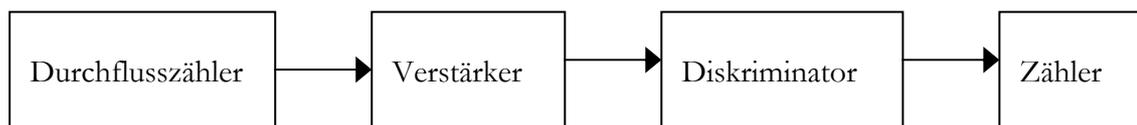


Abbildung A-5: Blockdiagramm der Elektronik des XRF-Analysators.

Abbildung A-5 zeigt das Blockdiagramm der Nachweiselektronik. Der Durchflusszähler registriert das Quant. Der dadurch erzeugte elektrische Impuls wird durch den Verstärker verstärkt. Der Diskriminator registriert die Impulshöhe und unterdrückt zu kleine sowie je nach Bauart und Einsatz auch zu große Impulse ab. Er gibt pro registriertem Impuls ein Rechtecksignal an den Zähler weiter. Der Zähler summiert die Impulse über den festgelegten Zeitraum auf und zeigt sie an. Von den vier aufgeführten Geräten ist das Zusammenspiel zwischen Verstärker und Diskriminator am kritischsten. Sowohl der Durchflusszähler als auch der Impulszähler zählen maximal die Impulse, die auch eingehen. Der Durchflusszähler zählt sogar weniger, die (mathematisch positive) Totzeit wurde bereits erwähnt. Im Folgenden werden die Möglichkeiten aufgelistet, die dazu führen können, dass im Zusammenspiel von Verstärker und Diskriminator mehr Impulse gezählt werden, als eingehen.

Bei der **Impulssummation** werden in einem langsamen Verstärker zwei zu kleine Impulse, die in sehr engem Abstand hintereinander folgen, gezählt, während sie einzeln auf Grund zu geringer Impulshöhe nicht gezählt würden.

Bei einer ungünstigen Form des Impulses kann es bei zu dicht aufeinander folgenden Impulsen zum Erhöhen eines zu kleinen Impulses kommen. Dieser Effekt wird **Piling-up** genannt (Abbildung A-6).

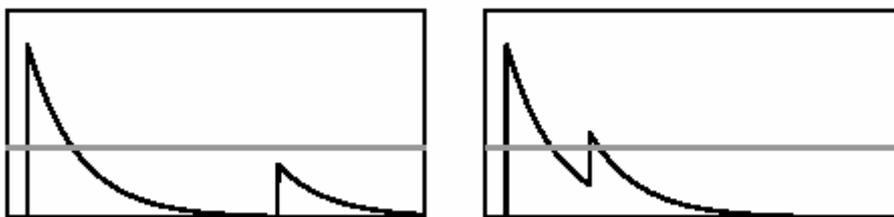


Abbildung A-6: Messung zu kleiner Impulse durch Piling-up. Die graue Linie ist die Diskriminatorschwelle. Folgt der (zu) kleine Impuls dem regulären Impuls zu schnell, wird er vom Diskriminator als Impuls wahrgenommen und gezählt.

Beim **Baseline-shift** werden durch den Ausgang des Verstärkers oder durch den Eingang des Diskriminators alle Signale leicht angehoben. Auch hier werden dadurch Impulse, die knapp unterhalb der Diskriminatorschwelle liegen, als genügend groß gezählt (Abbildung A-7).



Abbildung A-7: Erhöhung der Impulse durch Baseline-shift.

Alle drei möglichen Fehler sind Probleme, die bereits beim Bau des Gerätes bekannt waren. Es ist davon auszugehen, dass diese korrigiert worden sind. Es könnte höchstens sein, dass durch das Alter der Geräte die Elektronik gelitten hat. Erfahrungsgemäß nutzen sich elektronische Bauelemente nicht ab. Es kann aber zu Nullpunktverschiebungen kommen, wenn z. B. Kriechströme auftreten. Das ist unwahrscheinlich, aber möglich. Es gibt aber noch ein weiteres, entscheidenderes Argument. Der Analysator arbeitet wellenlängendispersiv, d. h., dass die Höhe aller Impulse (fast) identisch ist. Damit entfallen die gezeigten drei Möglichkeiten, nach denen ein Effekt, der einer negativen Totzeit entspricht, erzeugt werden kann.

b) Absorption und Reabsorption

In Abschnitt 2.4.1 wird das Verfahren der Röntgen-Fluoreszenz beschrieben. Die angeregten Atome befinden sich jedoch nicht einzeln im luftleeren Raum, sondern sind von weiteren Atomen umgeben. Neben den in $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ enthaltenen Strontium-, Barium-, Niob- und Sauerstoffatomen wird die Tablette noch aus Lithiumoxid und Boroxid hergestellt. So werden die anregenden Röntgenquanten zu einem Teil absorbiert. Gleiches gilt für die durch Röntgenfluoreszenz angeregten Quanten. Während die Anregungsstrahlung polychromatisch (weiß) ist, betrachten wir bei den angeregten Quanten nur eine Wellenlänge. Hier kommt es auf die Absorption bei genau der Wellenlänge an. Deshalb betrachten wir im Folgenden nur noch die Quanten mit der Wellenlänge, die gemessen wird. Auch diese Quanten werden zum Teil absorbiert, so dass die Intensität verringert wird. Die Absorption durch die sechs Atomsorten ist abhängig von der Wellenlänge der Quanten. In Abbildung A-8 sind alle relevanten Daten grafisch dargestellt, in Tabelle A-2 die einzelnen Werte der molaren Absorption für die gemessenen Linien.

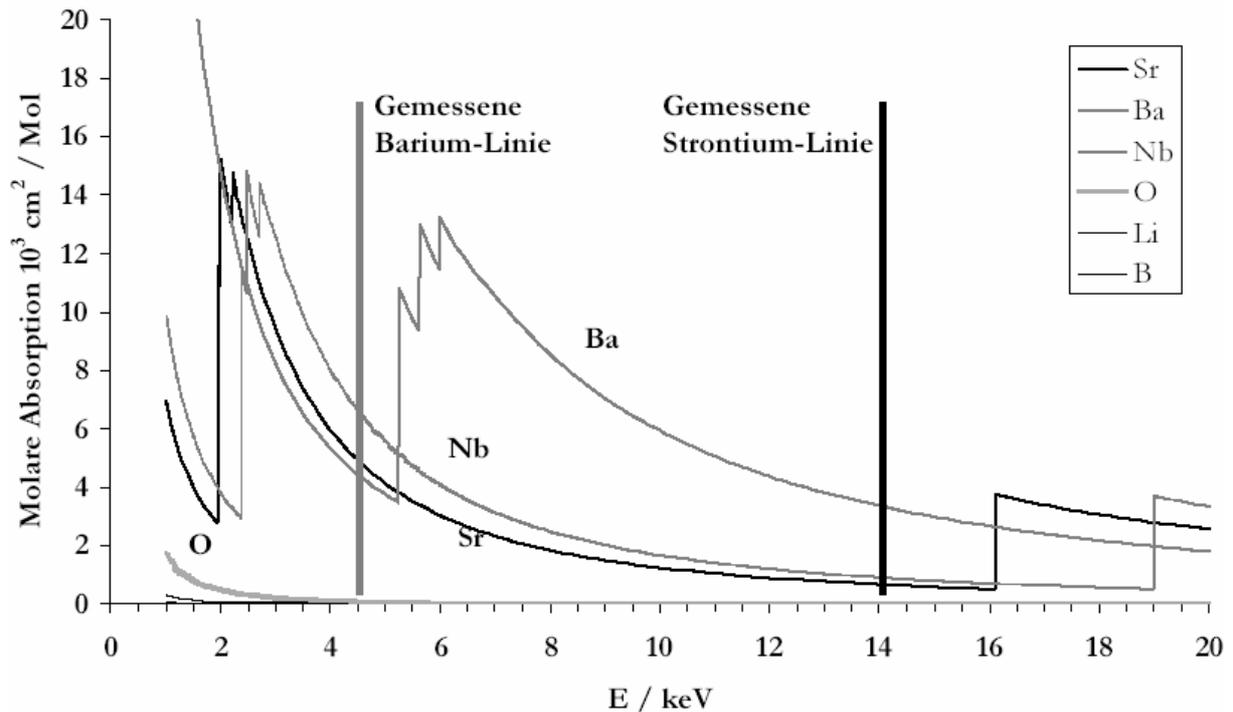


Abbildung A-8: Gemessene Emissionslinien und molare Absorption der beteiligten Atomsorten. Sauerstoff und das im Aufschlussmittel enthaltenen Litium und Bor sind ebenfalls maßstabsgetreu aufgetragen, diese absorbieren aber vernachlässigbar gering.

Tabelle A-2: Molare Absorption der gemessenen Barium- und Strontium-Linien.

	Energie / keV	Strontium	Barium	Niob	Sauerstoff
Strontium $K\alpha$ -Linie	14,1	0,67	3,32	0,92	0,01
Barium $L\alpha$ -Linie	4,5	4,43	4,93	6,61	0,11

Als Näherung wird davon ausgegangen, dass das anregende Quant die gleiche Entfernung in der Probe zurücklegt wie das angeregte Quant. So kann die Rechnung eindimensional gehalten werden. Natürlich kann es vorkommen, dass ein anregendes Quant den kürzesten Weg nimmt, also rechtwinklig zur Eintrittsfläche, während das angeregte Quant sich schräg und damit länger durch die reabsorbierenden Atome bewegt. Aber die Geometrie der Anlage erlaubt nur einen Winkel von wenigen Grad, zusätzlich führt der symmetrische Aufbau von Röntgenquelle und Analy-

torkristall dazu, dass sich im Durchschnitt für ein- und ausgehende Quanten die gleiche Weglänge ergibt.

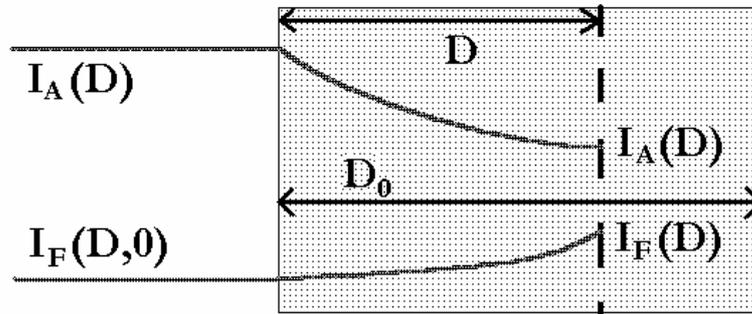


Abbildung A-9: Schematische Darstellung der ein- und ausgehenden Strahlung. D ist die Tiefe des betrachteten angeregten Atoms, D_0 die Gesamtdicke der Probe.

Der einfallende Strahl weißer Röntgenstrahlung mit der energieabhängigen Intensität $I_A(E)$ wird exponentiell abgeschwächt. Am Ort D erhalten wir somit

$$I_A(E,D) = I_A(E,0) \cdot \exp(-\mu(E) \cdot D), \quad (\text{A.7})$$

mit $\mu(E)$ als Absorptionskoeffizient. Es wird μ aus dem molaren Absorptionskoeffizienten μ_{Mol} berechnet. Das Volumen V der Probe berechnet sich aus der Fläche A und der Dicke D_0 , N_{Mol} ist die Molmenge, die sich in diesem Volumen befindet.

$$\mu = \mu_{\text{Mol}} \frac{N_{\text{Mol}}}{V} = \mu_{\text{Mol}} \frac{N_{\text{Mol}}}{A \cdot D_0} \quad (\text{A.8})$$

Der Gesamtabsorptionskoeffizient $\mu(E)$ setzt sich aus der Summe der Absorptionskoeffizienten der beteiligten Atomsorten Strontium, Barium, Niob und Sauerstoff zusammen (Gleichung A.9). Lithium und Bor aus dem Aufschlussmittel werden vernachlässigt, da bei diesen beiden Elementen die Absorption weniger als 0,3 % der von Strontium und Barium beträgt.

$$\mu(E) = \frac{1}{A \cdot D_0} \cdot \sum_{\text{At}=\text{Sr, Ba, Nb, O}} \mu_{\text{Mol}}^{\text{At}}(E) \cdot N_{\text{Mol}}^{\text{At}} \quad (\text{A.9})$$

Nun kann $\mu(E)$ in Gleichung A.7 eingesetzt werden. Es zeigt sich, dass das Anregungsspektrum bei festem N_{mol} nur von der Energie und dem Verhältnis D/D_0 abhängig ist.

Ziel der Rechnung ist die Überprüfung des Verhältnisses der Intensität von Strontium zu Barium. Beide Elemente sind durch ihre Molmengen in Gleichung A.9 vertreten. Da die Molmengen durch x in einem festen Verhältnis stehen, können sie gegeneinander umgerechnet werden:

$$N_{\text{Mol}}^{\text{Sr}} = N_{\text{Mol}}^{\text{SBN}} \cdot x \quad (\text{A.10})$$

und

$$N_{\text{Mol}}^{\text{Ba}} = N_{\text{Mol}}^{\text{SBN}} \cdot (1 - x) \quad (\text{A.11})$$

Eingesetzt in Gleichung A.9 erhalten wir ein $\mu(E, x)$, d. h. μ ist nicht mehr von den einzelnen Elementen, sondern nur noch von dem Verhältnis von Strontium und Barium abhängig. Auch Niob und Sauerstoff werden als konstant angenommen, da bei der Herstellung der Proben immer die gleiche Molmenge (13,5 mMol) als Basiswert verwendet wurde.

Das Anregungsspektrum ist jetzt nur noch von der Zusammensetzung x , der Energie E und der Tiefe der gemessenen Stelle in der Probe D abhängig (Abbildung A-10).

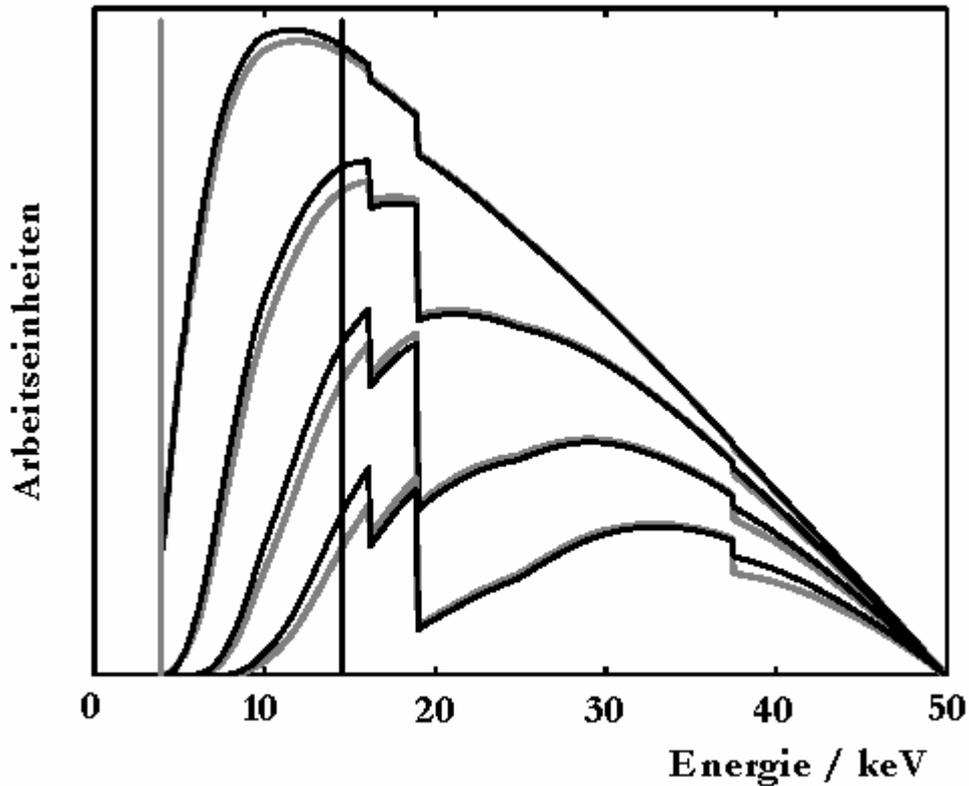


Abbildung A-10: Anregungsspektrum. Graue Linien geben $x = 0,3$ wieder, schwarze $x = 0,7$. Von oben nach unten sind die Linien für $D/D_0 = 0,05; 0,2; 0,5; 1,0$. Die senkrechten Linien geben die Strontium- (schwarz) bzw. Bariumlinie (grau) an.

Das Anregungsspektrum aus der Röntgenquelle ist polychromatisch, es liefert Quanten mit einer Energie von $0 \text{ keV} < E < 50 \text{ keV}$. Diese Energie wird von den Atomsorten proportional zu deren Absorptionskoeffizienten absorbiert. In XRF-Strahlung umgewandelt wird der Teil der Energie, der oberhalb der entsprechenden Absorptionskante liegt.

Wenn vereinfachend davon ausgegangen wird, dass alle Absorptionsübergänge gleich zur XRF-Strahlung beitragen, ergibt sich für die Intensitäten der XRF aus der Tiefe D für die Barium-L α - und die Strontium-K α -Linie:

$$I_F^{SrK\alpha}(D, x) = K^{Sr} \cdot x \int_{E_{SrK \text{ Kante}}}^{\infty} I_A(E, D, x) \cdot \mu_{Mol}^{Sr}(E) dE \quad (\text{A.12})$$

$$I_F^{BaL\alpha}(D, x) = K^{Ba} \cdot (1 - x) \int_{E_{BaL \text{ Kante}}}^{\infty} I_A(E, D, x) \cdot \mu_{Mol}^{Ba}(E) dE \quad (\text{A.13})$$

Dabei sind K_{Sr} und K_{Ba} pauschale Faktoren, die u. a. auch die Molmengen enthalten. Sie werden später als Fitparameter verwendet.

In Abbildung A-11 sind die Intensitäten in Abhängigkeit von der Tiefe in der Probe skizziert. Es ist deutlich zu sehen, dass die gemessene XRF-Strahlung für Strontium aus der gesamten Probe kommt, während die Barium-Werte ein fast reiner Oberflächeneffekt sind.

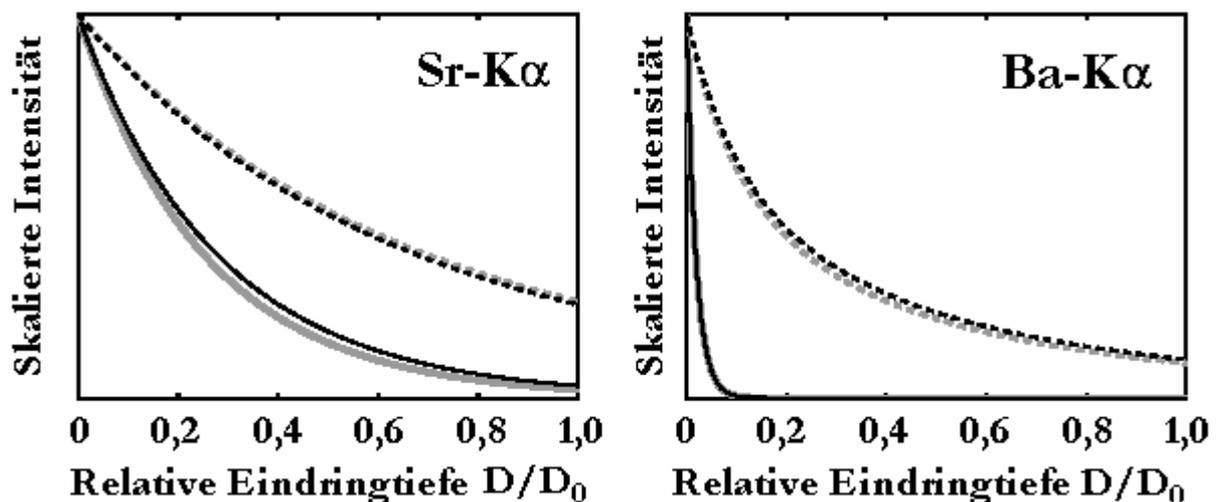


Abbildung A-11: Relative Intensität für die Strontium-K α -Linie (links) und die Barium-L α -Linie (rechts). Die gestrichelten Linien sind die erzeugten Intensitäten, die durchgezogenen die aus der Probe austretenden, also vom Detektor gemessenen. Schwarz bezeichnet $x = 0,7$, grau $x = 0,3$.

Der Grund für das unterschiedliche Verhalten liegt an der unterschiedlichen Reabsorption. In Abbildung A-8 ist zu sehen, dass die gemessene Barium-Linie durch Strontium und Niob deutlich stärker als die Strontium-Linie absorbiert wird. Die XRF-Strahlung ist monochrom, deshalb beeinflusst nur die Reabsorption bei dieser Energie den gemessenen Wert. Bei Strontium ist zudem ein Unterschied bei verschiedenen x zu sehen, bei Barium ist das nicht bemerkbar. Auch hier ist der Grund in der Reabsorption zu suchen. Die Strontium-Linie wird durch Barium ca. achtmal stärker absorbiert als durch Strontium, bariumreiche Zusammensetzungen vermindern so den gemessenen Strontiumanteil überproportional. Dagegen wird die Barium-Linie von Strontium und Barium gleichermaßen absorbiert.

Aus Abbildung A-11 lässt sich ebenfalls herleiten, dass die Dicke der Proben gleich bleiben muss. Diese Forderung wird erfüllt, indem alle Proben mit der gleichen Molmenge hergestellt werden.

Lediglich bei einer Versuchsreihe wird bei gleichbleibendem $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ -Anteil das Aufschlussmittel um 10% und 20 % erhöht und erniedrigt. Dadurch werden die Proben dicker bzw. dünner. Die Messungen zeigen, dass bei dickeren Proben ein höherer Strontiumgehalt x gemessen wird, bei dünneren Proben wird ein geringer Strontiumgehalt gemessen. Das entspricht den Berechnungen, da aus der kompletten Tiefe der Probe nur der Strontiumanteil gemessen wird, während der Bariumanteil nur in den ersten 10% gemessen wird.

Um die gemessene Intensität zu errechnen, müssen die Gleichungen A.12 und A.13 über die gesamte Dicke der Proben integriert werden:

$$I_{\text{Sr}}(x) = \int_0^{D_0} I_F^{\text{SrK}\alpha}(D, 0, x) dD \quad (\text{A.14})$$

$$I_{\text{Ba}}(x) = \int_0^{D_0} I_F^{\text{BaL}\alpha}(D, 0, x) dD \quad (\text{A.15})$$

Wenn diese Gleichungen in Gleichung A.1 eingesetzt werden, bleibt als Fitparameter nur noch K .

Wie gezeigt, findet bei der Messung Reabsorption statt. Diese wirkt sich aber fast nur auf den Strontium-Anteil aus. So können wir in die Gleichung A.6 einen zusätzlichen Fitparameter A für die Absorption und Reabsorption einfügen. Die Gleichung

$$I_{\text{ReI}}(x) = \frac{x(1 - A(1 - x))}{x(1 - A(1 - x)) + R(1 - x)} \quad (\text{A.16})$$

wird mit den Parametern A und R an die Messwerte gefittet. Die Differenz zwischen den Messwerten und der gefitteten Linie ist in Abbildung A-12 gezeigt. Mit einem Wert der statistischen Abweichung von $\Delta x = 0,0026$ ist der Wert in der Größenordnung der sich aus der Messmethode ergebenden statistischen Abweichung von $\Delta x = 0,0020$.

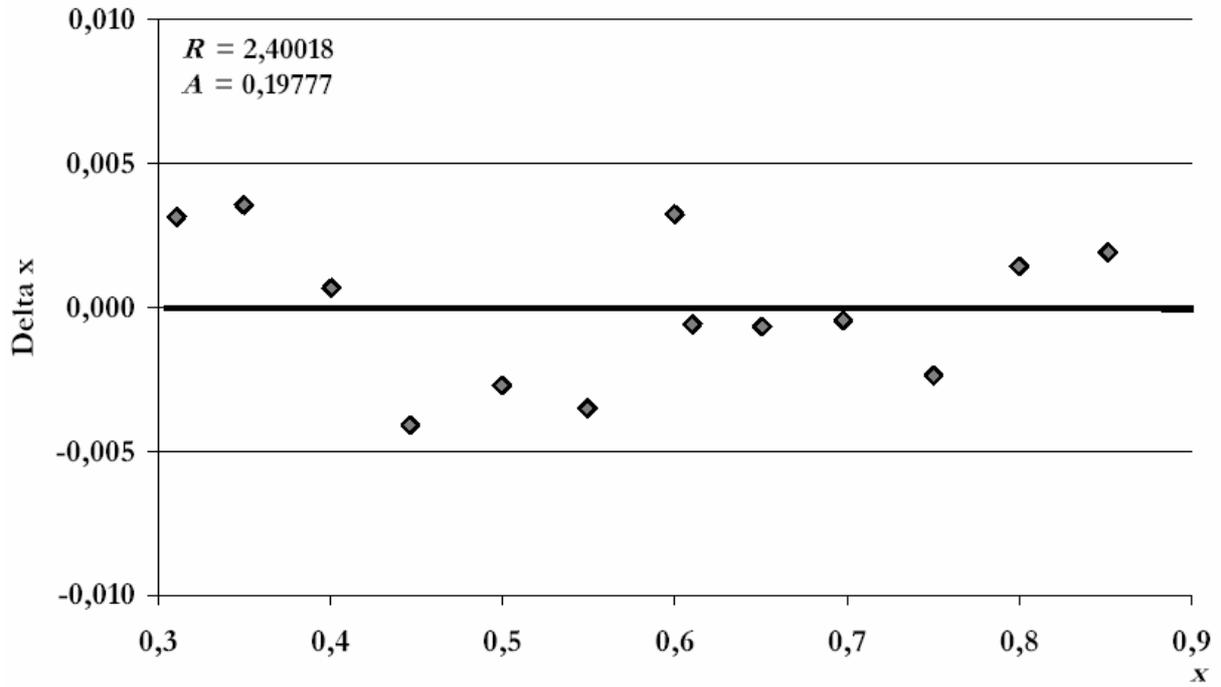


Abbildung A-12: Differenz zwischen der mit Gleichung A.16 errechneten Fitkurve und den gemessenen Werten der Standardproben.

Danksagung

Den Dank an alle zu richten, die zum Gelingen meiner Promotion beigetragen haben, würde den Rahmen sprengen. So danke ich pauschal allen, die hilfreich tätig waren, insbesondere aber

Herrn Dr. Rainer Pankrath, der mir das Thema gab, mich in die Kristallzucht einweihte und stets für Fragen ansprechbar war;

Herrn apl. Prof. Dr. Klaus Betzler, auf dessen Sachverstand in allen physikalischen Gebieten immer Verlass war;

Herrn Dr. Hartmut Hesse, dessen Erfahrung in theoretischer und praktischer Kristallzucht mir auch bei großen Schwierigkeiten weiterhalf;

Herrn apl. Prof. Dr. Manfred Wöhlecke, dessen klare Sprache mir nicht nur in Fachfragen manches Mal die Augen öffnete;

Frau Dr. Monika Wesner für wertvolle Diskussionen;

den Herren Dipl.-Phys. Arthur Tunyagi und Dipl.-Phys. Calin David für die Charakterisierungen der Kristalle;

Herrn Dr. Sergey Podlozhenov, der in den letzten Monaten meiner Arbeit insbesondere bei der Erstellung der Dissertation mit seinem Rat unbezahlbare Hilfe leistete;

Herrn Prof. Wolfgang Schmahl und Dr. Thomas Reinecke von der Universität Bochum für die Messung und Berechnung der Gitterkonstanten;

Herrn Prof. Dr. Ladislav Bohatý von der Universität zu Köln für wertvolle Anregungen und die Unterstützung bei der Messung der Dichte;

Frau Dr. Ludmilla Ivleva, bei ihr erhielt ich dank ihrer dreißigjährigen Erfahrung im Züchten von SBN-Kristallen wertvolle Ratschläge;

den technischen MitarbeiterInnen der Kristallzucht Frau Elena Bondarenko, Herrn Werner Geisler und Herrn Bernd Lemme für die technische und moralische Unterstützung;

den Mitarbeitern der elektronischen und feinmechanischen Werkstätten, die schnell, präzise und unbürokratisch Geräte fertigten bzw. reparierten;

der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die finanzielle Unterstützung im Rahmen des Graduiertenkollegs 695 „Nichtlinearitäten optischer Materialien“;

und meiner Frau, die mir nicht nur ständige moralische Unterstützung gewährte, sondern auch während der Reisen, in den Nächten am Kristallzuchtoven und beim Schreiben der Dissertation den Rücken freihielt.

Abriss des Lebens- und Bildungsganges von Michael Ulex

Geboren am 26. Juli 1964 in Rio de Janeiro verbrachte ich die Schulzeit an der Freien Waldorfschule Kassel. Neben einer Ausbildung zum Informationselektroniker erreichte ich 1984 auch die allgemeine Hochschulreife. Nach fünf Jahren Tätigkeit bei der Siemens AG in München und Berlin studierte ich Physik an der Technischen Universität Berlin. Während des Studiums finanzierte ich meinen Lebensunterhalt mit verschiedenen Tätigkeiten, darunter bei der Siemens AG, dem Ferdinand-Braun-Institut für Höchstfrequenztechnik und als studentische Hilfskraft im Anfängerpraktikum des Fachbereichs Physik der TU Berlin. Nach dem Abschluss als Diplom-Physiker im September 1999 arbeitete ich zunächst als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Maritime Technik des Fachbereichs Verkehrswissenschaften der TU Berlin. Ab Mai 2001 nahm ich ein Promotionsstipendium des Graduiertenkollegs 695 im Fachbereich Physik der Universität Osnabrück zur jetzt im Abschluss befindlichen Promotion an.

Osnabrück am 4. Juni 2004