

**Monika Wesner**

---

**Nichtlineare optische Effekte  
im Ferroelektrikum  
Strontiumbariumniobat**

---



**Cuvillier Verlag Göttingen**

---

Nichtlineare optische Effekte  
im Ferroelektrikum  
Strontiumbariumniobat

---

Dissertation zur Erlangung des Grades  
eines Doktors der Naturwissenschaften

von  
Monika Wesner

vorgelegt dem Fachbereich Physik der



Osnabrück, im Januar 2003

## **Bibliografische Information Der Deutschen Bibliothek**

Die Deutsche Bibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.ddb.de> abrufbar.

1. Aufl. - Göttingen : Cuvillier, 2003  
Zugl.: Osnabrück, Univ., Diss., 2003  
ISBN 3-89873-697-0

Hauptberichterstatter:	Prof. Dr. E. Krätzig
Berichterstatter:	Apl. Prof. Dr. H.-J. Schmidt
Tag der Einreichung:	15. Januar 2003
Tag der mündlichen Prüfung:	7. April 2003

© CUVILLIER VERLAG, Göttingen 2003  
Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen  
Telefon: 0551-54724-0  
Telefax: 0551-54724-21  
[www.cuvillier.de](http://www.cuvillier.de)

Alle Rechte vorbehalten. Ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages ist es nicht gestattet, das Buch oder Teile daraus auf fotomechanischem Weg (Fotokopie, Mikrokopie) zu vervielfältigen.

1. Auflage, 2003  
Gedruckt auf säurefreiem Papier

ISBN 3-89873-697-0

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Theoretische Grundlagen</b>	<b>5</b>
2.1	Ferroelektrika . . . . .	5
2.1.1	Grundlegende Eigenschaften . . . . .	6
2.1.2	Abweichungen vom idealen Verhalten . . . . .	10
2.2	Nichtlinearitäten ferroelektrischer Kristalle . . . . .	12
2.2.1	Dielektrische Kristalleigenschaften . . . . .	12
2.2.2	Mechanismen der Brechungsindexänderungen . . . . .	14
2.3	Nichtlineare optische Wellenphänomene . . . . .	17
2.3.1	Photorefraktive Zweistrahlkopplung . . . . .	18
2.3.2	Thermooptische Strahlselfokussierung . . . . .	20
2.3.3	Photorefraktive Strahlself(de-)fokussierung . . . . .	24
2.3.4	Photorefraktive Solitonen . . . . .	28
2.3.5	Photorefraktive Modulationsinstabilitäten . . . . .	36
2.3.6	Lichtausbreitung in 180°-Domänenstrukturen . . . . .	42
2.3.7	Optische Frequenzverdopplung . . . . .	43
<b>3</b>	<b>Experimentelle Grundlagen</b>	<b>45</b>
3.1	Strontiumbariumniobat . . . . .	45
3.2	Andere oxidische Kristalle . . . . .	50
3.3	Experimenteller Aufbau . . . . .	50

<b>4 Experimentelle Ergebnisse</b>	<b>55</b>
4.1 Grundlegende Untersuchungen . . . . .	55
4.2 Thermooptische Effekte . . . . .	62
4.3 Photorefraktive Modulationsinstabilitäten . . . . .	70
4.3.1 Instabilität eines Einzelstrahls . . . . .	70
4.3.2 Instabilität gegenläufiger Pumpstrahlen . . . . .	72
4.4 Photorefraktive Solitonen im planaren Wellenleiter . . . . .	75
4.4.1 Stationäre Solitonen im Sichtbaren . . . . .	75
4.4.2 Stationäre Solitonen bis ins nahe Infrarot . . . . .	79
4.4.3 Zeitentwicklung photorefraktiver Solitonen . . . . .	86
4.5 Fixierte Brechungsindexmuster . . . . .	91
4.5.1 Herstellung von Domänenstrukturen . . . . .	91
4.5.2 Frequenzverdopplungsmikroskopie . . . . .	102
4.5.3 Quasiphasenangepasste Frequenzverdopplung . . . . .	104
<b>5 Diskussion</b>	<b>107</b>
5.1 Grundlegende Untersuchungen . . . . .	107
5.2 Thermooptische Effekte . . . . .	109
5.3 Photorefraktive Modulationsinstabilitäten . . . . .	112
5.3.1 Instabilität eines Einzelstrahls . . . . .	112
5.3.2 Instabilität gegenläufiger Pumpstrahlen . . . . .	113
5.4 Photorefraktive Solitonen im planaren Wellenleiter . . . . .	114
5.4.1 Stationäre Solitonen im Sichtbaren . . . . .	114
5.4.2 Stationäre Solitonen bis ins nahe Infrarot . . . . .	115
5.4.3 Zeitentwicklung photorefraktiver Solitonen . . . . .	118
5.5 Fixierte Brechungsindexmuster . . . . .	120
5.5.1 Herstellung von Domänenstrukturen . . . . .	120
5.5.2 Frequenzverdopplungsmikroskopie . . . . .	124
5.5.3 Quasiphasenangepasste Frequenzverdopplung . . . . .	125
5.6 Ausblick . . . . .	126
<b>6 Zusammenfassung</b>	<b>129</b>
<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>131</b>
<b>Anhang: Kristallparameter</b>	<b>147</b>

**Von der Autorin dieser Arbeit sind folgende Artikel veröffentlicht:**

- D. Kip, M. Wesner, E. Krätzig, V. Shandarov, P. Moretti. *All-optical beam-deflection and switching in planar strontium-barium niobate waveguides*. Appl. Phys. Lett. **72**, 1960 (1998).
- D. Kip, M. Wesner, V. Shandarov, P. Moretti. *Observation of bright spatial photorefractive solitons in a planar strontium-barium niobate waveguide*. Opt. Lett. **23**, 921 (1998).
- D. Kip, M. Wesner, C. Herden, V. Shandarov. *Interaction of spatial photorefractive solitons in a planar waveguide*. Appl. Phys. B **68**, 971 (1999).
- V. Shandarov, M. Wesner, J. Hukriede, D. Kip. *Observation of dark spatial photovoltaic solitons in planar waveguides in lithium niobate*. J. Opt. A: Pure Appl. Opt. **2**, 500 (2000).
- M. Wesner, C. Herden, D. Kip, E. Krätzig, P. Moretti. *Photorefractive steady-state solitons up to telecommunication wavelengths in planar SBN waveguides*. Opt. Commun. **188**, 69 (2001).
- M. Wesner, C. Herden, D. Kip. *Electrical fixing of waveguide channels in strontium-barium niobate crystals*. Appl. Phys. B **72**, 733 (2001).
- M. Wesner, C. Herden, R. Pankrath, D. Kip, P. Moretti. *Temporal development of photorefractive solitons up to telecommunication wavelengths in SBN*. Phys. Rev. E **64**, 36613 (2001).
- D. Kip, C. Herden, M. Wesner. *All-optical signal routing using interaction of mutually incoherent spatial solitons*. Ferroelectrics **274**, 135 (2002).
- J. Xu, V. Shandarov, M. Wesner, D. Kip. *Observation of two-dimensional spatial solitons in iron-doped barium-calcium titanate crystals*. phys. stat. sol. (a) **189**, R4 (2002).

**Als Konferenzbeiträge wurden publiziert:**

- D. Kip, M. Wesner, E. Krätzig, V. Shandarov, P. Moretti. *Bright photorefractive spatial solitons in optical waveguides on SBN*. ICONO, XVI Intern. Conf. on Coherent and Nonlinear Optics 1998, Russland, Proc. SPIE **3733**, 155 - 162 (1998).
- M. Wesner, D. Kip, V. Shandarov, P. Moretti. *Thermally-induced all-optical beam steering and switching properties of SBN waveguides*. Topical Meeting on Photorefractive Materials, Effects, and Devices 1999, Dänemark, TOPS **27**, 441 - 446 (1999).

- D. Kip, M. Wesner, C. Herden, V. Shandarov, P. Moretti. *Spatial photorefractive solitons in planar strontium-barium niobate waveguides*. Topical Meeting on Photorefractive Materials, Effects, and Devices 1999, Dänemark, TOPS **27**, 479 - 482 (1999).
- D. Kip, J. Hukriede, M. Wesner, E. Krätzig. *Photorefractive waveguides*. SPIE Annual Meeting 1999, USA, Proc. SPIE **3801**, 9 - 23 (1999).
- D. Kip, C. Herden, M. Wesner. *Electrical fixing of waveguide channels using dynamic self-focusing in strontium-barium niobate crystals*. Technical Digest CLEO Europe 2000, Frankreich, CFF1 (2000).
- M. Wesner, D. Kip, P. Moretti. *Infrared photorefractive effects in ion-implanted SBN waveguides*. Technical Digest CLEO Europe 2000, Frankreich, CFF6 (2000).
- V. Shandarov, D. Kip, M. Wesner, J. Hukriede. *Development and collapse of dark spatial optical solitons in planar waveguides in lithium niobate*. Technical Digest CLEO Europe 2000, Frankreich, CMG5 (2000).
- M. Wesner, C. Herden, D. Kip. *A new method of electrical fixing in strontium-barium niobate crystals*. Topical Meeting on Photorefractive Materials, Effects, and Devices 2001, USA, TOPS **62**, 152 - 157 (2001).
- D. Kip C. Herden, M. Wesner. *All-optical signal router based on the interaction of mutually incoherent solitons*. Topical Meeting on Photorefractive Materials, Effects, and Devices 2001, USA, TOPS **62**, 685 - 689 (2001).
- V. Shandarov, D. Kip, M. Wesner. *Distinctions of the characteristics of bright spatial solitons in SBN crystals form existence curve predictions*. Topical Meeting on Photorefractive Materials, Effects, and Devices 2001, USA, TOPS **62**, 690 - 695 (2001).

# Kapitel 1

## Einleitung

Physics would be dull and life most unfulfilling if all physical phenomena around us were linear. Fortunately, we are living in a nonlinear world. While linearization beautifies physics, nonlinearity provides excitement (...)

Y. R. Shen in „The Principles of Nonlinear Optics“

15 Jahre lang – von 1985 bis 2000 – existierte an der Universität Osnabrück der Sonderforschungsbereich SFB 225 „Oxidische Kristalle für elektro- und magnetooptische Anwendungen“. Der SFB war der umfassenden Untersuchung oxidischer Kristalle gewidmet, denen man ein großes Anwendungspotential bescheinigte. Zu diesem Zweck waren Kristallzucht, Kristallcharakterisierung und die Erforschung möglicher Anwendungen gleichermaßen in Osnabrück zusammengefasst. Nicht zuletzt die umfangreiche und intensive Zusammenarbeit der verschiedenen Arbeitsgruppen hat dazu geführt, dass Osnabrück auf dem Gebiet der oxidischen Kristalle zu einem international anerkannten Kompetenzzentrum geworden ist. Die erfolgreiche Arbeit fand ihre Bestätigung auch in der Einrichtung des Graduiertenkollegs „Nichtlinearitäten optischer Materialien“ im Jahr 2001, in dem Arbeiten auf diesem Gebiet weitergeführt werden. Wichtige Themen im Anwendungsbereich waren und sind unter anderem die dauerhafte volumenholographische Speicherung großer Datenmengen [1] und die Herstellung aktiver optischer Bauelemente [2]. Beides ist rein optisch nur in nichtlinearen Medien realisierbar.

Was geeignete Medien angeht, vereint kaum eine andere Materialklasse die physikalischen Qualitäten der oxidischen Kristalle in solchem Maße. Dennoch sind die bis heute tatsächlich realisierten Anwendungen seltener, als anfangs euphorisch angenommen. Zu aufwändig ist der Herstellungsprozess der Kristalle, zu individuell sind die Eigenschaften jedes einzelnen gezogenen Kristallboules. Längst nicht alle für Anwendungen relevanten Vorgänge in oxidischen Kristallen konnten vollständig aufgeklärt werden. Genau diese Faktoren sind allerdings auch ein Grund für das andauernde Forschungsinteresse an den oxidischen Ferroelektrika. Einen erneuten Forschungs„boom“ gab es in den Jahren nach 1993. In diesem Jahr wurden in oxidischen Kristallen zwei neue Effekte entdeckt: räumliche Solitonen und Musterbildung. Beides war bereits früher in anderen nichtlinearen



optischen Medien realisiert worden. Die oxidischen Ferroelektrika machen die hochinteressanten Phänomene jedoch unter deutlich vereinfachten experimentellen Bedingungen zugänglich – etwa bei in der Regel um Größenordnungen geringeren benötigten Laserleistungen.

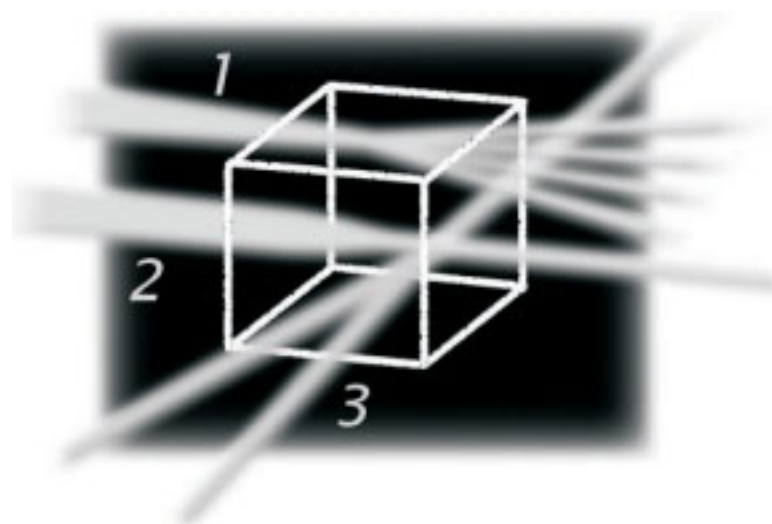
„Nichtlinear-optisch“ kann häufig mit „den Brechungsindex verändernd“ gleichgesetzt werden. Ein Brechungsindex, oft lediglich als statische Materialeigenschaft aufgefasst, entsteht aus der Wechselwirkung von Licht und Materie. Augenfälligstes Ergebnis der Wechselwirkung ist die Dispersion, die Abhängigkeit des Brechungsindex von der Lichtwellenlänge. Im einfachen Oszillatormodell regt eine Lichtwelle die elektrischen Dipole eines Mediums zum Mitschwingen an. Diese emittieren ihrerseits eine neue Lichtwelle, die sich im Medium ausbreitet. Anregung und Lichtemission sind abhängig von der Frequenz des einfallenden Lichts; es existieren Resonanzfrequenzen. Nichtlinear wird die Schwingung der Oszillatoren im Medium analog zum bekannten mechanischen Modell einer schwingenden Feder dann, wenn die anregende Kraft groß oder die Feder weich ist.

Oxidische, ferroelektrische Kristalle zeigen große nichtlineare Effekte. Es sind „weiche Federn“. Es gibt eine Vielzahl von Möglichkeiten, ihren Brechungsindex durch äußere Einwirkung zu verändern. Von den zahlreichen bisher synthetisierten einkristallinen oxidischen Verbindungen ist das Strontiumbariumniobat (SBN) für viele nichtlineare optische Experimente bevorzugt geeignet. Es besitzt besonders große nichtlineare, beispielsweise pyroelektrische, piezoelektrische und elektrooptische Koeffizienten. Deutliche Brechungsindexänderungen können in SBN zum Beispiel thermooptisch durch lokale Temperaturänderung oder photorefraktiv durch lichtinduzierte Ladungsumverteilung erzeugt werden. Dabei besitzt SBN keine die uniaxiale Symmetrie brechenden Domänenstrukturen („90°-Domänen“) und keinen zerstörerischen Phasenübergang. In der Kombination findet man diese Eigenschaften bis heute bei keinem weiteren gut untersuchten und in hoher Qualität herstellbaren ferroelektrischen Kristall.

Unter den Begriff der nichtlinearen Optik fasst man optische Phänomene, die einer nichtlinearen Ausbreitungsgleichung unterliegen. Das klassische nichtlineare optische Phänomen, das 1961 erstmals von Franken, Hill, Peters und Weinreich demonstriert wurde, ist die optische Frequenzverdopplung. Neben diesem wohl bekanntesten Beispiel gibt es diverse weitere - gut bekannt sind in der nichtlinearen Physik die Strahlselfokussierung, Modulationsinstabilitäten, Solitonen oder die Musterbildung. Alle genannten Phänomene sind nicht auf das Gebiet der nichtlinearen Optik, auf Licht oder allgemein elektromagnetische Wellen beschränkt. Sie können bei jeder anderen Wellenform vorkommen, die durch eine geeignete nichtlineare Ausbreitungsgleichung beschrieben wird. Die Eigenschaften sind universell, die Nichtlinearität ist jeweils eine andere. Tatsächlich lässt sich eine unabsehbare Vielfalt von Effekten im Prinzip als sich ausbreitende Erregung - als Welle - auffassen. Zu traditionellen Wasserwellen und Schall gesellen sich Plasmaschwingungen, Vermehrungszyklen von Lebewesen, die Wanderung von Sanddünen oder Dichteschwankungen in Spiralgalaxien. Bei all diesen Wellenformen werden verschiedene der genannten nichtlinearen Phänomene tatsächlich beobachtet.

Nichtlineare optische Phänomene mit deutlich unterschiedlichem Erscheinungsbild können dennoch eng miteinander zusammenhängen. Zur Strahlselfokussierung kommt

es, wenn eine fokussierend wirkende Nichtlinearität stärkere Effekte hervorruft als die auf einen Lichtstrahl verbreiternd wirkende Dispersion. Wird die Dispersion über eine längere Ausbreitungsstrecke exakt von der fokussierenden Nichtlinearität kompensiert, spricht man von einem räumlichen Soliton. Neben ihrem konstanten Strahlprofil haben Solitonen weitere besondere Eigenschaften. Sie sind Attraktorlösungen der zu Grunde liegenden Wellengleichung, und sie sind stabil gegenüber Störungen [3]. Jede ausgedehnte Lichtwelle, die sich in einem nichtlinearen Medium ausbreitet, wird auf Grund von Modulationen, d. h. von in der Praxis stets vorhandenen Störungen ihres Intensitätsprofils nach einer gewissen Ausbreitungsstrecke instabil und zerfällt in einzelne Filamente. Dieser Vorgang kommt erst zum Stillstand, wenn mit Filamenten in der Größenordnung des Solitons eine stabile Lösung der Wellengleichung erreicht ist. Die Filamente der Modulationsinstabilität sind regellos angeordnet. Aus zwei gegenläufigen, in Filamente zerfallenden Strahlen entstehen jedoch bei geeigneter Kopplung auch geordnete Muster, insbesondere Hexagons.



Schematische Darstellung von in dieser Arbeit realisierten nichtlinearen Ausbreitungsformen von Licht. 1: Thermooptische Strahlselfokussierung mit anschließender Strahlfilamentierung und Verteilung auf mehrere Teilstrahlen. 2: Photorefraktives „getapertes“ Soliton. 3: Photorefraktiver solitärer Y-Verzweiger.

Diese Arbeit behandelt die oben angesprochenen nichtlinear-optischen Phänomene. Einige Beispiele sind in der obigen Abbildung dargestellt. Grundlage sind zwei verschiedene Nichtlinearitäten, die thermooptische und die photorefraktive. Darüber hinaus wird eine neue Methode des elektrischen Fixierens von Domänenstrukturen realisiert, die ebenfalls zu Brechungsindexänderungen führt. Als nichtlineares Medium werden Strontiumbariumniobat-Kristalle verwendet. In verschiedenen Experimenten kommen zudem planare Strontiumbariumniobat-Wellenleiter zum Einsatz. In solchen  $(1 + 1)$ -dimensionalen Systemen, die neben einer Ausbreitungsrichtung lediglich eine transversale Richtung zulassen, kann man Strahlselfokussierung bewirkende thermooptische Linsen und photorefraktive Solitonen in bisher nicht erreichter Qualität und Übereinstimmung mit den theoretischen Vorhersagen erzeugen. Die besonderen Eigenschaften der photorefraktiven Solitonen kommen auch dadurch zum Ausdruck, dass sie erstmals bis hin zu den infraroten Telekommunikationswellenlängen erzeugt werden können - ein Wellenlängenbereich, der für photorefraktive Phänomene in oxidischen Kristallen selten in Betracht gezogen wird. Die in Strontiumbariumniobat nach einem ganz neuen Ver-

fahren erzeugten fixierten Domänenstrukturen sind aussichtsreiche Kandidaten für die holographische Speicherung; insbesondere erscheinen sie für die quasiphasenangepasste Frequenzverdopplung geeignet.

# Kapitel 2

## Theoretische Grundlagen

Dieses Kapitel behandelt die theoretischen Grundlagen, die zum Verständnis und zur Interpretation der in Kapitel 4 vorgestellten experimentellen Ergebnisse erforderlich sind. Zunächst werden ausgewählte fundamentale Eigenschaften der Ferroelektrika besprochen, wobei insbesondere die beim SBN auftretenden Besonderheiten Berücksichtigung finden. Danach wird im Grundlagenteil zwischen den Nichtlinearitäten und den auf ihnen beruhenden Wellenphänomenen unterschieden. Den Nichtlinearitäten ferroelektrischer Kristalle ist der Abschnitt 2.2 gewidmet. Hier werden die verschiedenen in den Experimenten auftretenden Mechanismen der Brechungsindexänderungen anhand bekannter Modelle erläutert. Der Abschnitt 2.3 behandelt schließlich die Grundlagen diverser optischer Wellenphänomene. Die Themenauswahl und Reihenfolge entspricht den in Kapitel 4 vorgestellten Ergebnissen.

### 2.1 Ferroelektrika

Ferroelektrizität kennt man seit Anfang der 20er Jahre des vergangenen Jahrhunderts. Der Begriff ist in Analogie zum über zwei Jahrtausende früher entdeckten Ferromagnetismus gewählt. Seignettesalz ( $\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) war das erste Material, das ferroelektrische Eigenschaften zeigte [4]. Dazu gehören das Auftreten einer Spontanpolarisation, von ferroelektrischen Domänen und einer ferroelektrischen Hysterese. Einen starken Auftrieb erhielt die Forschung an ferroelektrischen Materialien in den 40er und 50er Jahren durch die Entdeckung ferroelektrischer Kristalle mit verhältnismäßig einfachem, oxidischen Aufbau. Hierzu zählen Bariumtitanat ( $\text{BaTiO}_3$ ) [5], Kaliumniobat ( $\text{KNbO}_3$ ) [6] und Lithiumniobat ( $\text{LiNbO}_3$ ) [7].

In dieser Arbeit werden oxidische Kristalle behandelt. Darüber hinaus findet sich Ferroelektrizität beispielsweise noch in der Gruppe der V-VI-VII-Halbleiter [8], bei organischen Polymeren [9] oder bei Flüssigkristallen mit smektischen Phasen [10].

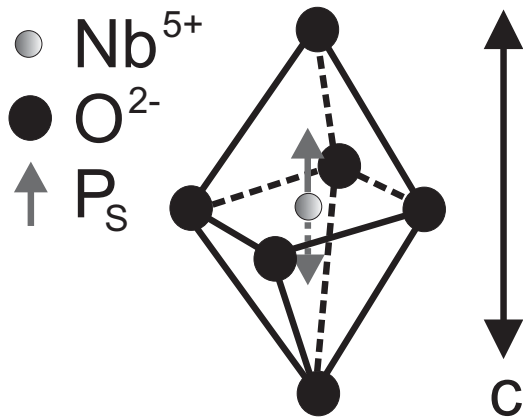


Abbildung 2.1.1: Sauerstoffionenoktaeder von SBN, schematisch. Der Sauerstoffoktaeder ist 4 Å hoch. Das Zentralkation, hier  $\text{Nb}^{5+}$ , liegt in der paraelektrischen Hochtemperaturphase im Zentrum des Oktaeders. In der ferroelektrischen Phase ist es um etwa 0.1 Å gegen das Zentrum des Oktaeders verschoben. Die polare Achse ist die kristallographische  $\vec{c}$ -Achse.

### 2.1.1 Grundlegende Eigenschaften

In oxidischen Kristallen sind Sauerstoffionenpolyeder zusammen mit Metallkationen für die Ferroelektrizität verantwortlich. Häufig handelt es sich um Sauerstoffoktaeder mit innen liegendem Niob-, Tantal- oder Titankation. In Abbildung 2.1.1 ist die Sauerstoffoktaeder-Baugruppe von Strontiumbariumniobat (SBN) schematisch dargestellt. Die Baugruppe besitzt ein permanentes elektrisches Dipolmoment, wenn das  $\text{Nb}^{5+}$ -Ion gegenüber dem Zentrum des Oktaeders verschoben angeordnet ist. Die Niobat- (Titanat-, Tantalat-, ...)Gruppe liefert immer einen Hauptbeitrag zum Betrag der Spontanzpolarisation. Zusätzliche Beiträge liefern die übrigen, ebenfalls azentrisch verschobenen Ionen des Kristalls. Die Elektronenverteilung trägt ebenfalls zum Dipolmoment bei. In SBN macht der elektronische Beitrag etwa die Hälfte der Gesamtpolarisation aus [11].

#### Ferroelektrischer Phasenübergang

Typisch für viele oxidische Ferroelektrika ist ein displatziver Phasenübergang in eine Hochtemperaturphase mit höherer Symmetrie, in der die spontane Polarisation entfällt. Wiederum in Analogie zum Ferromagneten bezeichnet man die Phasenübergangstemperatur als Curietemperatur  $T_C$  und die Hochtemperaturphase als paraelektrische Phase. Sie ist zum Beispiel bei SBN dadurch gekennzeichnet, dass das Niobion in Abbildung 2.1.1 die Zentralposition im Sauerstoffoktaeder einnimmt. Am Curiepunkt zeigen verschiedene thermodynamische Zustandsgrößen und dielektrische, elastische, optische und thermische Konstanten Anomalien.

Der Phasenübergang in die ferroelektrische Phase ließ sich selbst für einfach aufgebaute oxidische Kristalle lange nicht befriedigend erklären [12]. Beiträge zur Aufklärung lieferten in den 40er Jahren Slater [13] mit einer statistischen Theorie des KDP, Mason und Matthias [14] ( $\text{BaTiO}_3$ ), sowie Ginzburg [15] und Devonshire [16] mit Modellen für  $\text{BaTiO}_3$  auf der Basis der Landau'schen Theorie des Phasenübergangs. In den 60er Jahren wurde im „soft-mode“-Bild [17,18] die Ferroelektrizität als Balanceakt zwischen weit reichenden elektrostatischen Kräften und kurzreichweitiger chemischer Hybridisierung besser verstanden.

Einen tiefen Einblick in die Ursachen der Ferroelektrizität gewinnt man heute durch ab-initio-Methoden [19]. Die elektronische Struktur insbesondere von einfach aufgebauten oxidischen Kristallen wie BaTiO<sub>3</sub> [20] oder KNbO<sub>3</sub> [21, 22] kann vollständig berechnet werden. Bereits in der paraelektrischen Phase zeigt sich eine starke Hybridisierung der Wellenfunktion des Zentralmetallkations, z. B. des Nb<sup>5+</sup>, mit den Sauerstoffionen des Koordinationsoktaeders. In der ferroelektrischen Phase ist dann das Niob in der Sauerstoffumgebung etwas zu klein, um im Zentrum sitzend ein optimales Metallkation–Sauerstoff–Hybrid zu bilden. Durch eine azentrische Anordnung wird die Bindung zumindest mit einigen der Sauerstoffionen optimiert. Der energetische Unterschied zwischen der zentrischen und azentrischen Anordnung ist gering. Bereits kleine Änderungen der Zellgröße, Temperaturänderungen oder geringe polare Beimischungen, etwa durch azentrische Störstellen, können den Ausschlag für die eine oder die andere Anordnung geben [23].

### Piezo- und pyroelektrischer Effekt

Von den 32 kristallographischen Punktgruppen haben 21 kein Symmetriezentrum. Sie besitzen eine oder mehrere polare Achsen. Bis auf die Punktgruppe 432 zeigen die Kristalle dieser Punktgruppen einen piezoelektrischen Effekt. Mechanischer Druck entlang der polaren Achsen führt zum Auftreten elektrischer Ladungen. Im allgemeinen ist die Polarisation  $\mathbf{P}$  linear mit den Komponenten  $\Theta_{jk}$  des Spannungstensors verknüpft. Dies lässt sich ausdrücken als

$$\Delta P_i = d_{ijk} \Delta \Theta_{jk}; \quad i, j, k = 1, 2, 3 . \quad (2.1.1)$$

Hier ist  $\Delta P_i$  die erzeugte Polarisation entlang der  $i$ -Achse und  $d_{ijk}$  sind die piezoelektrischen Koeffizienten.

Bei der Darstellung von Tensoreigenschaften der Kristalle wird die übliche Indexschreibweise verwendet: tritt ein Index im selben Term mehr als einmal auf, ist darüber zu summieren. Indizes laufen über drei Raumrichtungen von 1 bis 3, soweit nicht anders angegeben. Das Vorzeichen der piezoelektrischen Koeffizienten legt nach internationalem Standard die Richtung der polaren Achsen fest [24]. In uniaxialen Kristallen ist die positive  $\vec{c}$ -Achsenrichtung so zu wählen, dass der Koeffizient  $d_{33}$  positiv wird. Dazu ist nach Konvention Zug als positive und Druck als negative Spannung zu werten.

Von den 20 piezoelektrischen Punktgruppen besitzen 10 Punktgruppen (1, 2,  $m$ ,  $mm2$ , 4,  $4mm$ , 3,  $3m$ , 6,  $6mm$ ) eine ausgezeichnete Achse. Solche Kristalle zeigen eine Spontanpolarisation  $\mathbf{P}_s$ . Ihr Betrag ist gegeben durch den Wert des Dipolmoments pro Einheitsvolumen oder durch den Wert der Ladung auf der Oberfläche senkrecht zur ausgezeichneten Achse. Die Größe der Spontanpolarisation ist temperaturabhängig:

$$j_{pyro,i} = \Delta P_{s,i} = p_i \Delta T . \quad (2.1.2)$$

Eine Temperaturänderung  $\Delta T$  führt zu einem Pyrostrom  $\mathbf{j}_{pyro}$ , der durch den pyroelektrischen Vektor  $\mathbf{p}$  vermittelt wird. Dessen Komponenten  $p_i$  lassen sich auch in der Form

$p_i = \partial P_{s,i} / \partial T$  ausdrücken. Meistens führt die Erwärmung des Kristalls zur Abnahme der Spontanpolarisation. Die Richtung des pyroelektrischen Stroms wird in der Praxis neben dem piezoelektrischen Effekt ebenfalls häufig zur Bestimmung der Richtung der ausgezeichneten Achsen verwendet [12].

### Spontane Verzerrung

Das Auftreten einer Spontanpolarisation am Phasenübergang ist in der Regel mit einer zu  $\mathbf{P}_s$  proportionalen spontanen Verzerrung der Einheitszelle verbunden [25]<sup>1</sup>. In uniaxialen Kristallen nimmt häufig beim Abkühlen in der pyroelektrischen Phase die Länge der Einheitszelle  $l_c$  in  $\vec{c}$ -Achsenrichtung mit der Spontanpolarisation zu. Senkrecht dazu nimmt dann die Breite der Einheitszelle  $l_a, l_b$  mit der Temperatur ab. In den 50er Jahren wurde die spontane Verzerrung für viele der bekannten Pyroelektrika vermessen. Für BaTiO<sub>3</sub>-Einkristalle ergibt sich beispielsweise über den Unterschied  $\Delta l_c = l_c^{ferro} - l_c^{para}$  die spontane Dehnung  $u_{33}^{f-p} = \Delta l_c / l_c^{para} = 7.5 \cdot 10^{-3}$  [26]. Hier ist  $l_c^{para}$  die Kristalllänge am kubisch-tetragonalen und  $l_c^{ferro}$  die Länge am tetragonal-orthorhombischen Phasenübergang. Senkrecht dazu misst man  $u_{11}^{f-p} = u_{22}^{f-p} = \Delta l_a / l_a^{para} = \Delta l_b / l_b^{para} = -3.4 \cdot 10^{-3}$ .

Zur theoretischen Deutung der spontanen Dehnung muss man die komplexen Wechselwirkungen im pyroelektrischen Kristall berücksichtigen [27]. Die zum ferroelektrischen Phasenübergang angesprochenen ab-initio-Modelle sind zum Verständnis hilfreich. Die durch die Spontanpolarisation bewirkte Dipol-Dipol-Wechselwirkung würde, isoliert betrachtet, im Widerspruch zu den Experimenten in  $\vec{c}$ -Richtung zu einer Kontraktion in der pyroelektrischen Phase führen.

### Ferroelektrische Domänen und Hysterese

Die Begriffe pyro- und ferroelektrisch werden in einigen Veröffentlichungen in gleicher Wortbedeutung verwendet. Die meisten Autoren sehen die Ferroelektrika als Untergruppe pyroelektrischer Materialien. Ein Material ist dann ferroelektrisch, wenn die Richtung der Spontanpolarisation durch ein äußeres elektrisches Feld  $\mathbf{E}_{ext}$  umgekehrt oder „geschaltet“ werden kann. Die Unterscheidung ferroelektrischer Kristalle ist recht willkürlich. Ob die Polarisation geschaltet werden kann, hängt wesentlich von den experimentellen Bedingungen und Möglichkeiten ab.

Analog zum Ferromagneten besitzen die Ferroelektrika Bereiche einheitlicher Spontanpolarisation, die Domänen. Innerhalb jeder Domäne zeigt die Spontanpolarisation in dieselbe Richtung. Kann  $\mathbf{P}_s$  im Kristall nur zwei entgegengesetzte Richtungen einnehmen, spricht man von 180°-Domänen. Findet sich auch eine Polarisationsrichtung senkrecht dazu, sind 90°-Domänen vorhanden. Viehland, Huang und Xu [28, 29] zeigen in Transmissionselektronenmikroskop-Aufnahmen ferroelektrische 180°-Domänen in SBN61 in nadelartiger Form mit Dimensionen um 20 nm senkrecht und 100 nm entlang der polaren Achse.

---

<sup>1</sup>Auch möglich:  $u_{ij} \propto \mathbf{P}_s^2$  [25]



Die Domänen sind gegeneinander durch Übergangsbereiche abgegrenzt, die Domänenwände. Ferroelektrische Domänenwände sind in der Regel nur über wenige Einheitszellen ausgedehnt [30]. Für Informationen über Domänenwände war man lange Zeit auf theoretische Überlegungen angewiesen. Danach nimmt die Polarisation innerhalb einer Domänenwand bis auf null ab und dann in die entgegengesetzte Richtung wieder zu. Die axiale Ausrichtung von  $\mathbf{P}_s$  ändert sich dabei nicht [31]. Die Verzerrung des Gitters im Übergangsbereich lässt eine Brechungsindexänderung  $\Delta n^{do}$  innerhalb der Domänenwand im Vergleich zum Einkristall erwarten. Für  $180^\circ$ -Domänen in  $\text{BaTiO}_3$ -Kristallen wurden kürzlich Werte  $\Delta n^{do}$  berechnet [32]. Chaib et al. finden in Abhängigkeit von der angenommenen Domänenwanddicke im Wesentlichen positive Brechungsindexänderungen gegenüber dem Volumenmaterial mit einem Maximum  $\Delta n^{do,max}$  in der Domänenwandmitte. Die Brechungsindexänderungen sind entlang der Hauptachsenrichtungen  $a, b, c$  der  $\text{BaTiO}_3$ -Kristalle unterschiedlich. Sie betragen  $\Delta n_c^{do,max} \approx 0.05$  sowie  $\Delta n_a^{do,max} \approx \Delta n_b^{do,max} \approx 0.01$ . Mit hochauflösenden Methoden kann man Domänenwände heute auch experimentell untersuchen [33].

Ein gezogener SBN-Kristall besteht in der Regel aus einer Vielzahl von Domänen. Einen eindomänigen Zustand erreicht man durch Anlegen eines geeigneten elektrischen Felds an den Kristall. Diesen Vorgang bezeichnet man als „Polen“ des Kristalls. Dabei nukleieren neue Domänen entsprechend der anliegenden Feldrichtung oder bestehende geeignet polarisierte Domänen wachsen [34]. Nukleation und Wachstum von Domänen werden von ferroelektrischen Barkhausenströmen begleitet [35]. Misst man die Spontanpolarisation  $\mathbf{P}_s$  unter kontinuierlicher Veränderung des angelegten elektrischen Felds über positive ( $\mathbf{E}_{ext} \uparrow \parallel \mathbf{P}_s$ ) und negative ( $\mathbf{E}_{ext} \uparrow \parallel \mathbf{P}_s$ ) Feldstärken, so zeigt die Polarisation ein Hystereseverhalten. Die im Idealbild für positive und negative äußere elektrische Felder gleiche Feldstärke, für die  $P_s = 0$  gilt, bezeichnet man als Koerzitivfeldstärke  $E_c$ .

### Elektrisches Fixieren und periodisches Polen

Den Begriff des elektrischen Fixierens verwendeten erstmals Micheron und Bismuth 1972 [36]. Als elektrisches Fixieren bezeichnet man das Umsetzen von holographischen Lichtmustern in ein Domänenmuster mit Hilfe elektrischer Felder. Die auf diese Weise geschaffene Struktur ist mit Licht nicht mehr löschar, d. h. „fixiert“. Zunächst erzeugten Micheron und Bismuth elektrisch fixierte Strukturen in  $\text{BaTiO}_3$  [36], kurz darauf auch in SBN75 [37]. Das gezielte Erzeugen von regelmäßigen  $180^\circ$ -Domänenstrukturen durch Wärmebehandlung oder elektrische Felder wurde allerdings bereits deutlich früher untersucht [38]. Die periodisch gepolten Strukturen sollten insbesondere zur quasiphasenangepassten Frequenzverdopplung dienen, die in Kapitel 2.3.7 erläutert wird.

In den 90er Jahren lebte das Interesse am elektrischen Fixieren in SBN erneut auf. Mit kombinierten Effekten aus Lichtmustern und angelegten elektrischen Feldern wurden fixierte Strukturen zumeist in SBN75 erzeugt. Erheblichen Anteil an der Forschung hatte eine Gruppe vom Technion in Israel [39–43] sowie zwei hauptsächlich am California Institute of Technology angesiedelte Gruppen [44–48], [49–51]. Typisch für die lichtinduzierten Schaltprozesse ist, dass die Polarisation entweder in den beleuchteten