

Die piezoelektrischen und elektrooptischen Eigenschaften der ferroelektrischen Substanz KJO_3

Von E. SALJE

Mineralogisches Institut der Technischen Universität Hannover

(Eingegangen am 18. Januar 1972)

Abstract

The piezoelectric moduli of the ferroelectric KIO_3 have been accurately measured with the aid of a newly constructed apparatus. In addition the directional dependence of the electrooptic phase modulation has been determined. These properties facilitate the determination of the point-group symmetry of KIO_3 .

Auszug

An der ferroelektrischen Substanz KJO_3 wurden die genauen piezoelektrischen Spannungskoeffizienten mit Hilfe einer neu konstruierten Apparatur bestimmt. Gleichzeitig wurde die Richtungsabhängigkeit der elektrooptischen Modulationsamplituden vollständig vermessen. Mit Hilfe dieser Untersuchungsmethoden konnte die Punktgruppe von Kaliumjodat festgelegt werden.

Einleitung

Seit der Entdeckung der Piezoelektrizität durch J. und P. CURIE im Jahre 1880 ist eine große Anzahl von Substanzen auf ihr piezoelektrisches Verhalten hin untersucht worden. Viele der angewendeten Methoden gehen auf die grundlegenden Arbeiten von GIEBE und SCHEIBE (1938) und CADY (1946) zurück, deren Untersuchungen zur technischen Nutzbarmachung dieses Effekt stark beigetragen haben. Die theoretische Interpretation des Effektes wurde auf der Grundlage verschiedener physikalischer Modelle von BORN und HUANG (1954), WOODS (1960) und COWLEY (1962) durchgeführt.

Da die für das Auftreten des piezoelektrischen Effekts notwendige nichtinversible Ionenverschiebung stets mit einer gleichsymmetrischen Deformation der Elektronenhülle und damit mit einer Änderung der elektronischen Polarisierbarkeit verbunden ist, zeigen alle piezoelektri-

schen Kristalle auch einen elektrooptischen Effekt. Dieser wurde erstmalig von POCKELS (1906) ausführlich beschrieben. Auf die große technische Bedeutung elektrooptischer Substanzen ist mehrfach hingewiesen worden.

Im folgenden sollen die Untersuchungsmethoden zur Bestimmung piezoelektrischer und elektrooptischer Eigenschaften und ihre Aussagekraft am Beispiel der ferroelektrischen Substanz KJO_3 dargestellt werden. Kaliumjodat kristallisiert im Perowskittyp, die Struktur ist aber leicht deformiert, so daß geometrisch monokline Symmetrie resultiert. Auf Grund ramanspektroskopischer Untersuchungen von SALJE (1971) konnte infolge der nicht definierten Parität und der auftretenden großen Ionenladungen ein gut meßbarer Piezoeffekt vermutet werden.

Der piezoelektrische Effekt

Die Bestimmung der piezoelektrischen Konstanten wurde in einer neu konstruierten Apparatur vorgenommen. Diese Apparatur berücksichtigt die von CADY (1946) angegebenen Bedingungen, indem der Kristall genau reproduzierbaren Drücken ausgesetzt wird. Hierzu wird die Probe von einem Druckgeber mit bekannter Auslenkung und Kraftkonstanten gegen eine Feder mit einer definierten Federkonstanten gedrückt. Der Druckgeber ist in der gebauten Apparatur ein kommerzielles Gerät der Firma Ling-Altec. Er arbeitet im Frequenzbereich von 5 Hz bis 10 kHz; seine maximale Schwingungsamplitude beträgt 2,5 mm. Die Gegendruckfeder ist so beschaffen, daß ihre Eigenfrequenzen — zusammen mit dem aufgesetzten Kristallträger — außerhalb des untersuchten Frequenzbereiches liegen. In dem vorliegenden Falle hat sich eine Feder mit einer Federkonstanten von 2 mm/kp bewährt. Feder und Kristallhalter sind mit Teflon isoliert auf zwei mit Teflonbuchsen gegeneinander isolierten und in ihrem Abstand verstellbaren je 5 kg schweren Eisenblöcken montiert. Diese sind wiederum auf Gummiplatten gelagert. Dadurch können Isolationsströme weitgehend verhindert und eine sehr geringe mechanische Dämpfung erreicht werden. Die gesamte Apparatur einschließlich eines Mikroskops zur Justierung der Kristalle ist auf Schwingfüßen aufgebaut, so daß auch die äußeren Eigenschwingungen des Systems außerhalb des untersuchten Frequenzbereiches liegen und äußere Erschütterungen die Messungen nicht beeinträchtigen können. Mit Hilfe einer Widerstandsheizung kann der Probenraum auf Temperaturen bis 250 °C aufgeheizt werden.

Zur Erzeugung der einzelnen Druckkomponenten wurde der Kristallhalter austauschbar konstruiert. Bei senkrecht zur Kristalloberfläche angelegten Drücken werden die Proben auf eine Messingplatte gesetzt und mit einem hierzu parallel geschliffenen Stift des Druckgebers angeregt. Bei Messungen der nichtdiagonalen Komponenten können Platte und Stift mit Teflonhütchen isoliert und die auftretenden Piezospansungen nach Oberflächenkontaktierung mit Leitsilber direkt abgenommen werden. Scherdrücke werden mit senkrecht zur Grund-

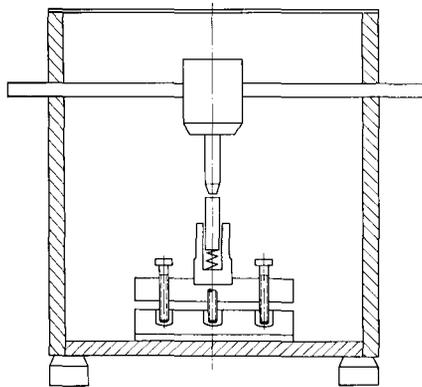


Fig. 1. Schematischer Aufbau des Probenraumes des Piezotesters. Das eingebaute Justiermikroskop wurde der Übersicht halber weggelassen

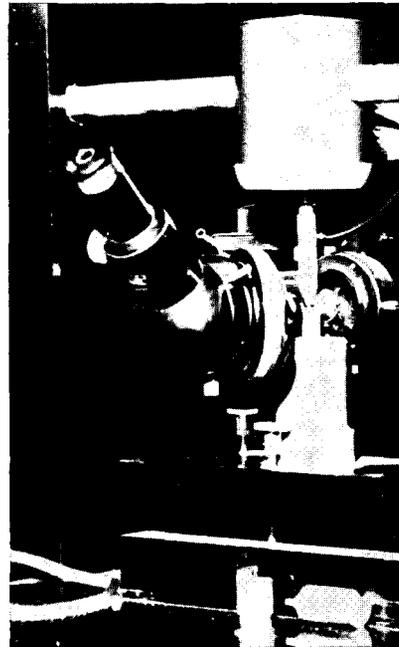


Fig. 2. Der Probenraum des Piezotesters

platte ausgefrästen Kristallhaltern und aufgekitteten Proben erzeugt. Mit Hilfe eines „lock-in system“ werden die abgegriffenen Spannungen verstärkt und nachgewiesen. Der schematische Aufbau und die verwendete Apparatur sind in Fig. 1 und 2 dargestellt. Die Güte der verwendeten Apparatur war daraus zu erkennen, daß Kristalle von KJO_3 , die aus *einer* Zucht stammten, bei denen jedoch abweichende Meßwerte gefunden wurden, erst bei nachträglicher optischer Untersuchung schadhafte Bereiche zeigten. Erste Versuche mit Quarzkristallen ergaben eine Reproduzierbarkeit der Meßwerte von 2⁰/₀.

Zur genauen Bestimmung der piezoelektrischen Konstanten von KJO_3 wurden nur Kristalle aus *einem* Zuchtversuch verwendet. Sie hatten eine durchschnittliche Größe von 3 mm Kantenlänge, waren optisch völlig klar und zeigten eine Zwillingsnaht, die eine genaue Orientierung ermöglichte. Die Kristalle ließen sich entlang der Zwillingsnaht sehr gut spalten. Die Trennfläche wurde geschliffen und auf einer Teflonscheibe poliert. Der Druck wurde senkrecht und parallel zu den kristallographischen Hauptachsen angelegt. Bei einem mittleren Druck von $0,4 \text{ kp/cm}^2$ konnte bei diesen Kristalldimensionen nur im Bereich von 800 Hz ein Resonanzband festgestellt werden; in den übrigen Frequenzbereichen erwiesen sich die piezoelektrischen Spannungskoeffizienten als unabhängig von der angelegten Druckfrequenz.

Bis zu einem Druck von 3 kp/cm^2 ist die Abhängigkeit der gemessenen piezoelektrischen Spannungen vom angelegten Druck linear. Es gilt die Beziehung:

$$E_i = - g_{ij} T_j,$$

wobei E_i das in Richtung einer der kristallographischen Hauptachsen angelegte elektrische Feld, T_j , den mechanischen Druck im Sinne von VOIGT (1910) und g_{ij} die piezoelektrischen Spannungskoeffizienten bedeuten. Die Ergebnisse bei Zimmertemperatur und einer Druckfrequenz von 1,2 kHz sind in Tab. 1 zusammengestellt.

Tabelle 1. Die piezoelektrischen Spannungskoeffizienten von KJO_3

$ g_{ij} =$	0,482	0,124	0,057	0,080	0,196	0,147
	0,038	0,144	0,017	0,408	0,089	1,085
	0,249	0,174	0,780	0,038	0,302	0,103

V cm/kp

Die Untersuchungen zeigen, daß die Koeffizienten g_{11} , g_{33} , g_{15} , g_{31} , g_{24} , g_{26} und g_{35} die größten Werte aufweisen. Weiterhin ist $\sum g_{2j}$ für $j = 1, 2, 3$ kleiner als $\sum g_{1j}$ und $\sum g_{3j}$. Diese Eigenschaft deutet auf die Symmetrie m hin, während die Symmetrie 2 die Beziehung $\sum g_{1j} < \sum g_{2j}$ und $\sum g_{3j} < \sum g_{2j}$ fordert. Die Darstellung dieser Ergebnisse erfolgt im letzten Kapitel. Alle untersuchten Proben zeigten diese Beziehungen, doch waren die Absolutbeträge des piezoelektrischen Tensors sehr stark von den angewandten Züchtungsmethoden abhängig.

Der lineare elektrooptische Effekt

Durch Anlegen eines äußeren elektrischen Feldes an einen Kristall ohne Symmetriezentrum wird die optische Indikatrix in ihrer Form und ihrer Lage verändert. Die Variation wird dabei durch den elektro-

optischen Tensor r_{mnk} beschrieben. Nach KAMINOW (1967) gilt:

$$\delta n_{ij}^2 = n_{im}^2 r_{mnk} n_{jn}^2 E_k.$$

Die Änderung der optischen Indikatrix δn_{ij}^2 ist hierbei eine lineare Funktion des angelegten elektrischen Feldes E_k . Im allgemeinen, triklinen Fall wird (r_{mnk}) durch 18 Konstanten festgelegt. Für den monoklinen Fall sind nach NYE (1957):

$$r_{i2} = r_{k1} = r_{k3} = 0; \quad i = 1, 2, 3, 5; \quad k = 4, 6.$$

In der Praxis wird die Größe des auftretenden elektrooptischen Effekts nicht mit Hilfe dieser Konstanten angegeben, sondern man bestimmt die Spannung $V_{1/2}$, bei der ein maximaler longitudinaler elektrooptischer Effekt gemessen wird, d. h. diejenige Spannung, bei der sich die Doppelbrechung um eine halbe Ordnung verändert. Diese Messung läßt sich sehr einfach durchführen, indem das Lichtsignal nach dem Durchgang durch den — nicht genau parallel geschliffenen — Kristall auf eine Fläche projiziert wird. Die Verschiebung der einzelnen Interferenzstreifen ist dabei sehr gut zu verfolgen und die erforderliche Spannung leicht einzustellen. Für Kaliumjodat wurden folgende Werte gemessen und mit $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ verglichen:

Messung	an KJO_3	$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$
	$V_{1/2}^{[100]} = 4,1 \text{ kV}$	—
	$V_{1/2}^{[001]} = 3,5 \text{ kV}$	$V_{1/2}^{[001]} = 10,5 \text{ kV}$.

Zur Vermessung der Richtungsabhängigkeit des elektrooptischen Effektes wurden die Kristalle nach den Flächen (100), (010), (001), (110), (011), (0 $\bar{1}$ 1), (1 $\bar{1}$ 0), (101) und (10 $\bar{1}$) planparallel geschliffen und poliert. Die Kristalle wurden im Mittelpunkt eines Universal-Drehisches kardanisch aufgehängt. Mit Hilfe des an der Kristallfläche reflektierten Lichtstrahles war es möglich, mehrere Flächenpaare eines einzigen Kristalls ohne Umkitten genau senkrecht zum einfallenden Strahl eines He-Ne-Lasers auszurichten. Durch eine Blende von 0,1 mm Durchmesser konnten an einem Kristall bis zu 20 Stellungen ausgeblendet und vermessen werden. Die Transmission wurde mit Hilfe einer Fozelle und eines phasenempfindlichen Verstärkers registriert.

Bei der Messung wurde so vorgegangen, daß der Kristall zwischen zwei gekreuzten Nicolschen Prismen auf Auslöschungsstellung gebracht wurde. Hierauf wurde ein elektrisches Gleichspannungsfeld einge-

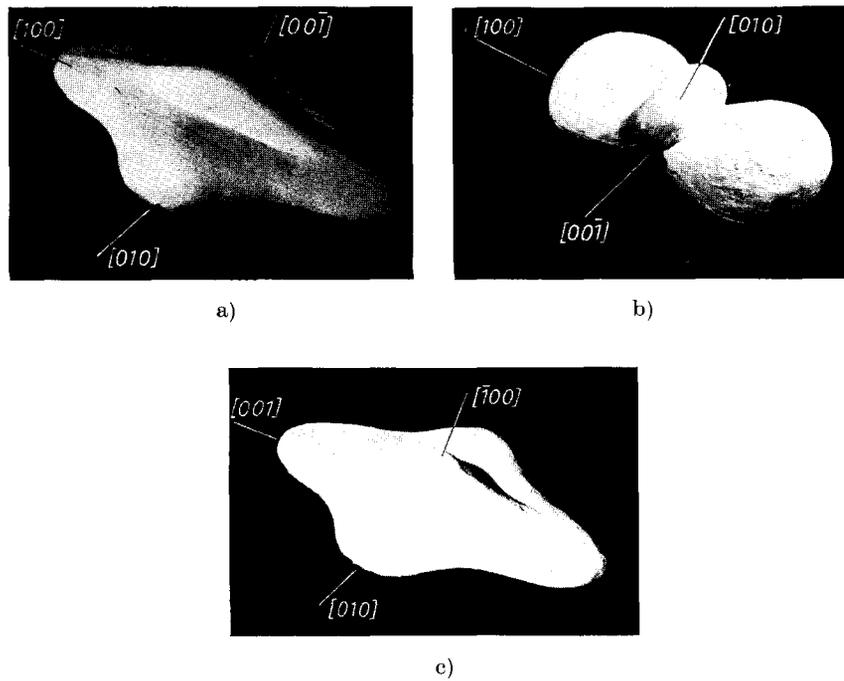


Fig.3. Die Richtungsabhängigkeit der Modulationsamplituden des linearen elektrooptischen Effektes bei KJO_3 . Das elektrische Feld wurde in Richtung der kristallographischen Hauptachsen, a) $[001]$, b) $[010]$, c) $[100]$ angelegt

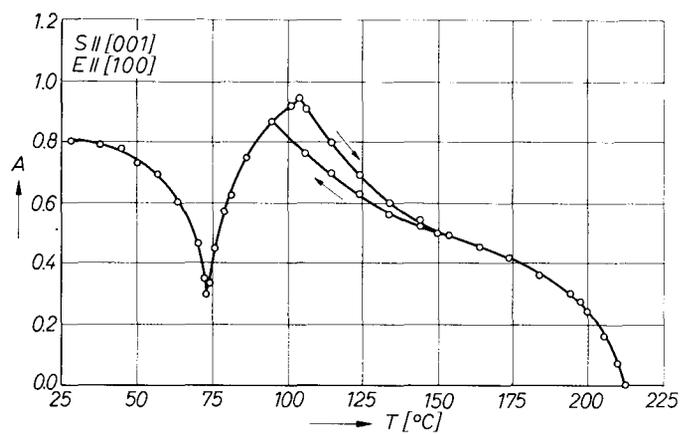


Fig.4. Die Temperaturabhängigkeit des linearen elektrooptischen Effektes. Im Bereich von 90°C bis 150°C erfolgte eine Reduzierung des Effektes durch das Auftreten von Domänenstrukturen

schaltet und soweit verändert, daß die Aufhellung der Doppelbrechung einer Viertelordnung entsprach. Da in diesem Bereich der Sinus der Intensitätsverteilung in hoher Näherung linear vom Phasenwinkel abhängt, war für kleine Amplituden eines zusätzlich angelegten Wechselfelds eine direkte Messung der Änderung der optischen Indikatrix möglich. Die so gemessenen Modulationsamplituden wurden auf eine Kristallgröße von $10 \times 10 \times 10$ mm für eine Feldstärke von 2 kV/cm normiert. Die erhaltenen Werte sind für die drei Fälle, in denen das elektrische Feld parallel zu [100], [010] und [001] angelegt wurde, in den Fig. 3a—3c räumlich dargestellt.

Zum Vergleich mit der von SALJE (1972) untersuchten Temperaturabhängigkeit der piezoelektrischen Spannungskoeffizienten wurden ebenfalls Messungen bei höheren Temperaturen durchgeführt. Die in Fig. 4 dargestellten Ergebnisse bestätigen die auf anderem Wege gefundenen Phasenumwandlungstemperaturen bei KJO_3 von $72,5^\circ\text{C}$ und 212°C und zeigen die außerordentliche Genauigkeit dieser Meßmethode.

Folgerungen

Allein aus dem Auftreten der beschriebenen Effekte kann bezüglich der Struktur von KJO_3 auf eine Verzerrung der Perowskit-Struktur geschlossen werden. Kaliumjodat zeigt nun röntgenographisch und morphologisch monokline Symmetrie, ohne daß eine Auswahl aus den möglichen Punktgruppen getroffen werden könnte. Diese Entscheidung ist aber sehr leicht auf Grund der Symmetrie des piezoelektrischen Tensors und der gemessenen Richtungsabhängigkeit der elektrooptischen Modulationsamplituden zu fällen. Die einzige mit diesen Messungen vereinbare monokline Symmetrie ist das Vorhandensein einer Spiegelebene.

Wenn in KJO_3 tatsächlich monokline Symmetrie vorläge, so wäre jedoch ein longitudinaler elektrooptischer Effekt bei einem angelegten elektrischen Feld senkrecht zur Spiegelebene nicht möglich. Tatsächlich ist aber in Richtung [010] ein — wenn auch geringer — Effekt gemessen worden. Das bedeutet, daß die theoretische Auswertung der Messungen nach trikliner Symmetrie erfolgen muß. Der hierzu notwendige mathematische Formalismus ist dabei bereits von GISIN (1971) publiziert worden. Dabei kann vorerst nicht entschieden werden, ob die Triklinität von Kaliumjodat durch das Anlegen des elektrischen Feldes auf Grund der ferroelektrischen Eigenschaften bewirkt wird, oder ob die Substanz tatsächlich triklone Symmetrie aufweist. Eine

endgültige Aussage ist erst mit Hilfe der Strukturanalyse und raman-spektroskopischer Untersuchungen möglich.

Die näherungsweise Gültigkeit der Symmetrie m illustrieren sehr deutlich die Fig. 5a und 5b. Hierbei sind die bei den verschiedenen angelegten mechanischen Drücken abgegriffenen Spannungen, aufgeteilt nach den gemessenen piezoelektrischen Spannungskoeffizienten für die verschiedenen Richtungen, dargestellt. Die hierbei resultierenden Figuren sind Kugeln, die einen gemeinsamen Berührungspunkt im

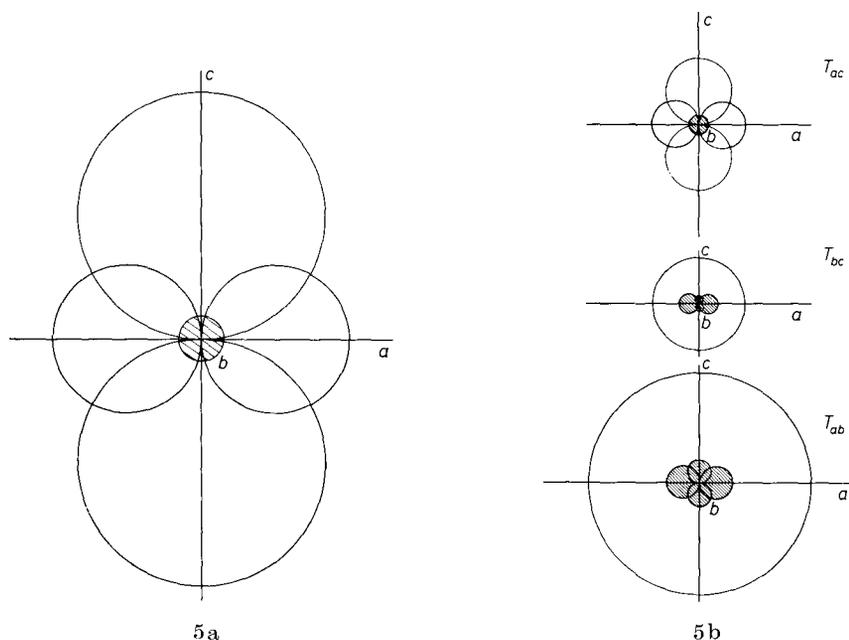


Fig. 5. Die Richtungsabhängigkeit der gemessenen piezoelektrischen Spannungen, aufgeteilt nach den Komponenten des piezoelektrischen Spannungstensors.

Bei idealer Symmetrie m verschwinden die schraffiert gezeichneten Kugeln

Koordinatenursprung besitzen. Dabei würden bei idealer monokliner Symmetrie m die gestrichelt dargestellten Kugeln verschwinden. Tatsächlich haben diese „verbotenen“ Radien endliche, wenn auch sehr kleine Werte, so daß auch hieraus auf die Triklinität von KJO_3 geschlossen werden kann. Theoretisch wäre es möglich, auch die elektrooptischen Koeffizienten in Form eines 6×3 Tensors darzustellen. Im Gegensatz zum piezoelektrischen Effekt sind hierbei jedoch die einzelnen Modulationsamplituden durch mehrere Koeffizienten ge-

geben, so daß die Bewegung der optischen Indikatrix nicht direkt experimentell als Drehung und Dilatation gemessen werden können und eine Darstellung als Kurven zweiter Ordnung nicht möglich ist. Trotzdem kann, wie gezeigt, aus den in Fig. 3 a–c dargestellten Kurven höherer Ordnung die Symmetrie der untersuchten Substanz abgelesen werden. Es ist also möglich, aus der Messung beider Effekte Aussagen über Symmetrie und thermisches Verhalten der verwendeten Proben zu machen, die in ihrer Genauigkeit andere Methoden, wie die Messung der statischen Dielektrizitätskonstanten, übertreffen.

Literatur

- H. BORN and K. HUANG (1954), Dynamical theory of crystal lattices.
 W. G. CADY (1946), Piezoelectricity. Intern. Series in pure and applied physics.
 R. A. COWLEY (1962), The elastic and dielectric properties of crystals with polarisable atoms. Proc. Roy. Soc. [London] **268**, 121–144.
 B. V. GISIN (1971), Orientation of electro-optic crystals for phase modulators. Kristallografiya **16**, 638–640 [russ.]; Soviet Physics—Crystallography **16**, 547–548.
 I. P. KAMINOW (1967), Electrooptic materials. Proc. Symposium of ferroelectricity, 183–196.
 J. E. NYE (1957), Physical properties of crystals.
 F. PÖCKELS (1906), Lehrbuch der Kristalloptik.
 E. SALJE (1971), Polare und gitterdynamische Eigenschaften von ferroelektrischem KJO_3 . Diss. T.U. Hannover.
 E. SALJE (1972), Physikalische Eigenschaften von KJO_3 . Z. Kristallogr. **134**, 107–115.
 A. SCHEIBE (1938), Piezoelektrizität des Quarzes. Verlag Th. Steinkopff.
 W. VOIGT (1910), Lehrbuch der Kristallphysik.
 A. D. B. WOODS (1960), Lattice dynamics of alkali halide crystals. Physic. Rev. **119**, 980–999.