

Dielectric, mechanical and optical properties of orthorhombic KNbO₃

Doctoral Thesis

Author(s):

Wiesendanger, Emil

Publication date:

1973

Permanent link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-000277526>

Rights / license:

[In Copyright - Non-Commercial Use Permitted](#)

Diss. Nr. 5106

DIELECTRIC, MECHANICAL AND OPTICAL PROPERTIES
OF ORTHORHOMBIC KNbO_3

A B H A N D L U N G

zur Erlangung

des Titels eines Doktors der Naturwissenschaften

der

E I D G E N O E S S I S C H E N T E C H N I S C H E N
H O C H S C H U L E Z U E R I C H

vorgelegt von

E M I L W I E S E N D A N G E R

Dipl.-Phys. ETH Zürich

geboren am 1. Februar 1942

von Dinhard (Kt. Zürich)

Angenommen auf Antrag von
Prof. Dr. H. Gränicher, Referent
Prof. Dr. W. Känzig, Korreferent

1973

Abstract

Dielectric, piezoelectric and elastic constants have been measured in single domain KNbO_3 , and electrooptic r-coefficients are estimated. Results allow a thorough verification of Devonshire's theory for the orthorhombic phase. Good agreement is found for the dielectric and piezoelectric properties whereas fitting the elastic behaviour requires inclusion of terms coupling stiffness to spontaneous strain. The temperature dependence of clamped dielectric constants and elastic stiffness points to the importance of piezoelectric coupling for the low temperature phase transitions. Absorption measurements reveal a nearly isotropic polarization-induced band edge shift of 200meV. Large anisotropy is observed in the polarized UV reflectance spectra measured up to 10 eV. Comparison of reflectivity in ferroelectric KNbO_3 with electroreflectance in cubic KTaO_3 further evidences the unified nature of electrooptic effects in oxygen-octahedra compounds. Differences in ϵ'' -spectra derived from Kramers-Kronig analysis quantitatively account for the birefringence and reveal the spectral origin of the electrooptic effect.

Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit hat das Studium der bisher nicht näher untersuchten orthorhombischen Phase von ferroelektrischem KNbO_3 zum Ziel. Grosse eindomänige Kristalle konnten aufgrund früherer eigener Untersuchungen der Domänenstruktur hergestellt werden. Sie ermöglichten die Messung aller Tensorkomponenten der mechanisch freien und geklemmten Dielektrizitätskonstanten, welche zusammen mit den früher bestimmten polarisationsoptischen Konstanten eine Abschätzung der elektrooptischen r -Koeffizienten liefern. Aus piezoelektrisch angeregten Dickenschwingungen von Kristallplatten werden Elastizitätsmoduln und piezoelektrische Konstanten bestimmt. Dielektrische, elastische und piezoelektrische Eigenschaften von KNbO_3 erlauben einen kritischen Vergleich mit den Voraussagen der Devonshire-Theorie für die orthorhombische Phase. Trotz vereinfachenden Annahmen vermag die thermodynamische Theorie das Verhalten des Kristalls erstaunlich gut zu beschreiben. Für gewisse Mängel in der quantitativen Uebereinstimmung zwischen Theorie und Experiment werden zwei Ursachen als wesentlich erkannt:

1. Die Behandlung der Entwicklungskoeffizienten als temperatur-unabhängige Grössen.
2. Die Vernachlässigung von Termen, welche die elastischen Konstanten an Spontanpolarisation and spontane Deformation koppeln.

Die Temperaturabhängigkeit der elastischen Konstanten unterstreicht die Bedeutung der piezoelektrischen Kopplung für die tetragonal-orthorhombische und orthorhombisch-trigonale Umwandlung, welche nicht durch das "Weichwerden" und Einfrieren eines transversal-optischen Phonons allein erklärt werden können.

Die frühere Bestimmung der Brechungsindices im Sichtbaren wurde um Absorptionsmessungen an der Bandkante und Reflexionsmessungen im Gebiet der Interbandübergänge erweitert. Der Absorptionskoeffizient zeigt für alle Polarisationsrichtungen ein exponentielles Verhalten (Urbach-Ast) als Funktion der Photonenenergie. Die Spontanpolarisation bewirkt eine fast isotrope Vergrößerung des Bandabstandes um 200 meV; die Anisotropie der Bandkante beträgt dabei nur 30 meV. Die Reflexionsmessungen wurden an natürlichen Wachstumsflächen im polarisierten Licht bis 10 eV durchgeführt. Reflexionsspektren für verschiedene Polarisationsrichtungen zeigen Differenzen in R bis zu 0.12. Ein Vergleich der Reflexion im ferroelektrischen KNbO_3 mit Literaturangaben über Elektroreflexionsspektren in kubischem KTaO_3 liefert einen weiteren Beweis für die weitgehende Analogie des elektrooptischen Effekts in verschiedenen Perowskitverbindungen. Die Anisotropie im Imaginärteil der optischen Dielektrizitätskonstanten, welche aus Dispersionsrelationen berechnet wurde, ist quantitativ für die im Sichtbaren beobachtete Doppelbrechung verantwortlich. Die Anwendung von Summenregeln für die optischen Spektren erlaubt den Vergleich mit einem Zweioszillatormodell, das zur Beschreibung elektrooptischer Effekte in Sauerstoff-Oktaeder Ferroelektrika vorgeschlagen wurde. Neben einer polarisationsinduzierten Erhöhung der Oszillatorenergie muss auch eine Abnahme der Oszillatorstärke berücksichtigt werden.