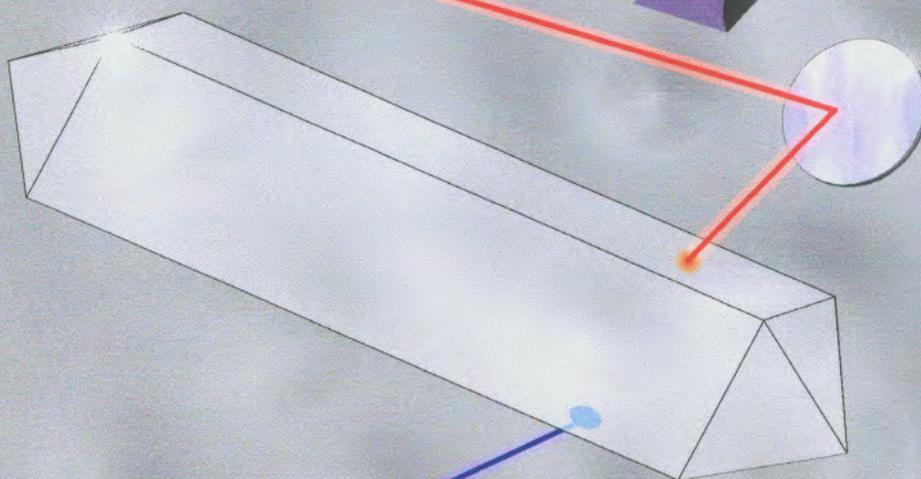


Jugend forscht 1999



KDP



Züchtung von
Kaliumdihydrogenphosphatkristallen
von
Christopher Kropat
und
Marco Frey

Georg Kerschensteiner Gymnasium Müllheim

2nd Edition 2008 by Stefan Müller and Otto Schäfer

30 Jahre
jugend  **forscht**
an der Georg-Kerschensteiner Schule **1978-2008**
Technisches Gymnasium Müllheim

Inhalt

1. Einleitung
2. Hauptteil
 - 2.1. Kristalle
 - 2.1.1. Definition eines Kristalls
 - 2.1.2. Einteilung, Kristallsysteme, Kristallklassen
 - 2.2. Züchtungsmethoden
 - 2.2.1. Abkühlungsmethode
 - 2.2.2. Verdunstungsmethode
 - 2.3. Kaliumdihydrogenphosphat – KDP
 - 2.3.1. Eigenschaften
 - 2.3.2. Löslichkeitskurve
 - 2.4. Ergebnisse
 - 2.4.1. Züchtungsergebnisse
 - 2.4.2. Praktische Anwendung bei Frequenzverdopplung
3. Literatur und Bildnachweis
 - 3.1. Literatur
 - 3.2. Bildnachweis
4. Danksagung

1 Einleitung:

An der Georg Kerschensteiner Schule in Müllheim werden seit Jahren unter der Anleitung von Herrn Schäfer Einkristalle gezüchtet. Seine Kontakte zum Institut für Kristallographie ermöglichte in der Vergangenheit eine ganze Reihe guter Jugend forscht Arbeiten. Als wir vor etwa 1¼ Jahren an die Schule kamen, suchte er Schülerinnen und Schüler, denen es Spaß bereiten würde, sich mit Kristallographie im allgemeinen und mit der Züchtung von Kaliumdihydrogenphosphatkristallen im speziellen zu beschäftigen. Uns schien dies eine interessante Aufgabe, zumal die gezüchteten Kristalle sehr interessante Eigenschaften aufweisen. KH_2PO_4 Kristalle sind dazu geeignet die Frequenz einer eingestrahnten Lichtwelle zu verdoppeln, sie sind außerdem piezoelektrisch.

2 Hauptteil

2.1 Kristalle

2.1.1 Definition eines Kristalls

Ein Kristall ist ein homogener anisotroper Körper (Definition nach Niggli)

2.1.2 Einteilung, Kristallsysteme, Kristallklassen

Entsprechend ihrer Symmetrie werden die Kristalle in 32 Kristallklassen eingeteilt, die sich wiederum auf sieben Kristallsysteme zurückführen lassen. Die Zuordnung eines Kristalls zu einem Kristallsystem richtet sich nach der Geometrie der Elementarzelle. Die Elementarzelle stellt die kleinste Einheit des Kristalls dar, aus der sich der Kristall durch Translation erzeugen läßt.

Das Oktaeder zum Beispiel läßt sich auf kubische Elementarzellen zurückführen.

Abb. 1: Das Oktaeder im Würfel

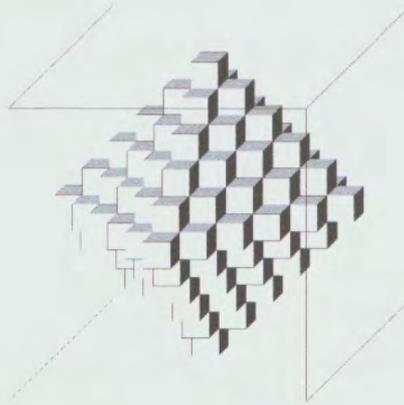
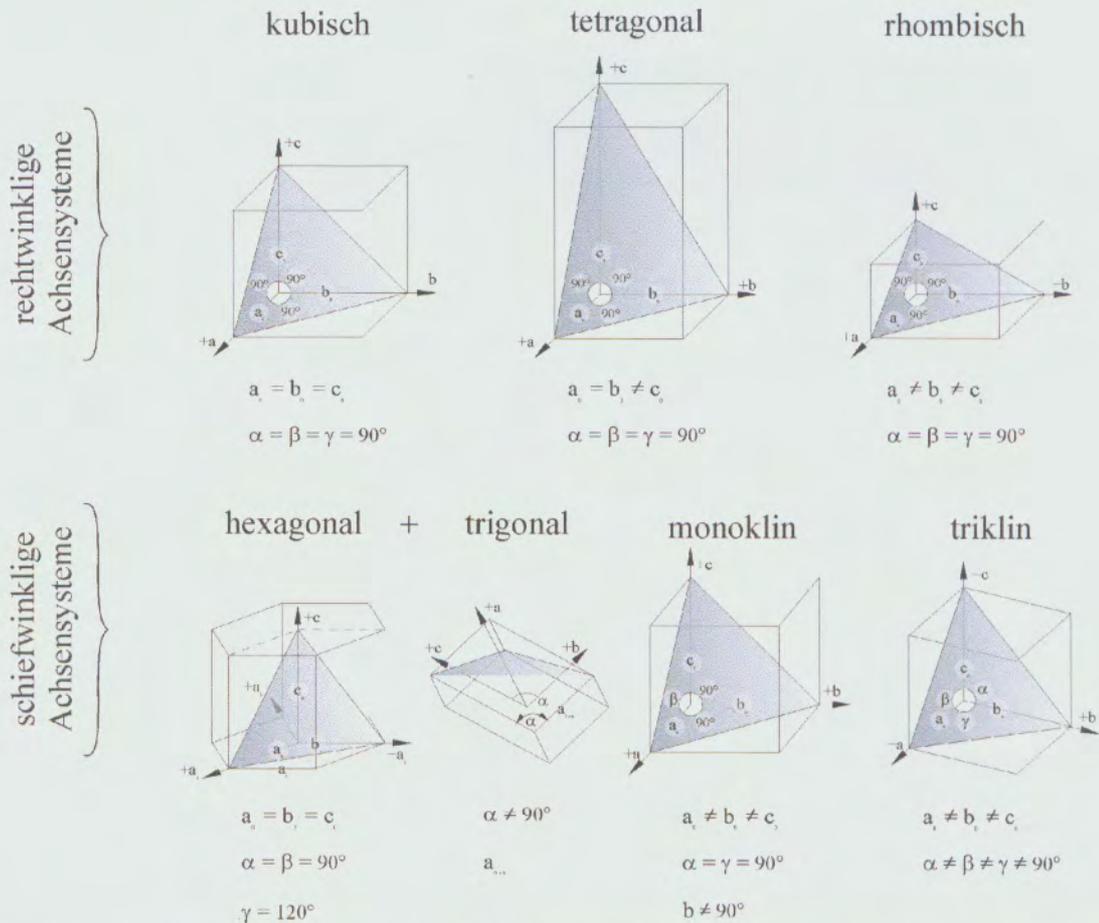


Abb. 2: Die sieben Kristallsysteme:



Die Kenntnis über die Zugehörigkeit eines Kristalls zu einem Kristallsystem und einer Kristallklasse ist wichtig, im Hinblick auf seine Anwendung in verschiedenen Bereichen. Bestimmte physikalische Eigenschaften wie zum Beispiel Piezoelektrizität, Pyroelektrizität, oder Doppelbrechung sind an bestimmte Kristallklassen gebunden. [3]

2.2 Züchtungsmethoden

Kristalle lassen sich nach unterschiedlichen Methoden züchten. Man unterscheidet Züchtungen

- aus der Schmelze
z.B. für Mikrochips oder Natriumchlorid für optische Anwendungen in der IR-Spektroskopie
- aus Gelen
- aus wässrigen überhitzten Lösungen (Hydrothermalsynthese) z.B. für Quarz [SiO_2], der als Schwingquarz Anwendung findet.
- aus der Dampfphase bei allen Kristallen, die inkongruent schmelzen (Pyrit [FeS_2] und Cadmiumsulfid [CdS])
- aus wässrigen Lösungen, wobei es hier wiederum unterschiedliche Methoden je nach Art der Löslichkeitskurve gibt.
 - Aufwärmmethode bei abfallender Löslichkeitskurve (Lithiumsulfat [$\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$])
 - Verdunstungsmethode bei praktisch konstanter Löslichkeitskurve (Kochsalz [NaCl])
 - Abkühlungsmethode bei ansteigender Löslichkeitskurve (Triglycinsulfat [$\text{NH}_3^+\text{CH}_2\text{COO}^- \cdot (\text{NH}_3^+ \text{CH}_2\text{COOH})_2 \cdot \text{SO}_4^{2-}$] Alaun [$\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$], Seignettesalz [$\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$])

2.2.1 Abkühlungsmethode

Bei der Abkühlungsmethode wird eine gesättigte Lösung von einer Anfangstemperatur abgekühlt. Aufgrund der ansteigenden Löslichkeitskurve wird die Übersättigung der Lösung immer größer und es kommt zur Kristallbildung.

Abb. 3: Die verwendete Apparatur



2.2.2 Verdunstungsmethode

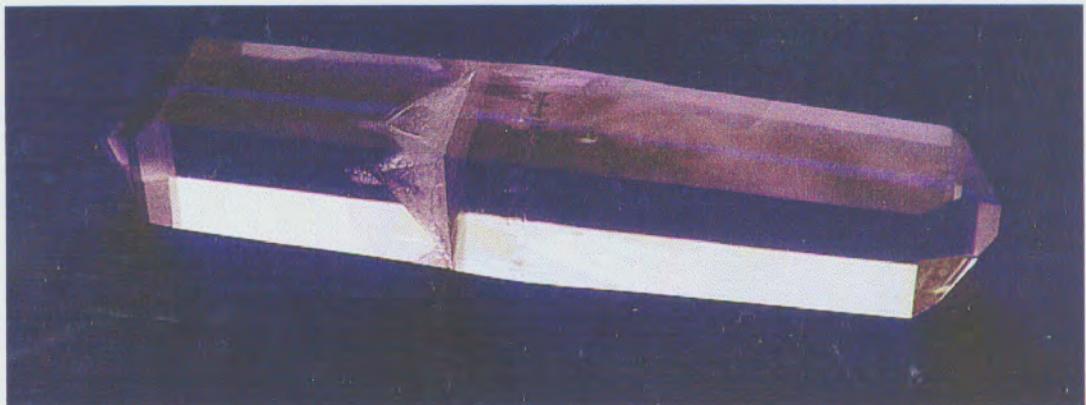
Im Gegensatz zur Abkühlungsmethode ist bei der Verdunstungsmethode die Temperatur konstant. Die Übersättigung entsteht durch langsames Verdunsten des Wassers. Hier ist allerdings die Übersättigung nicht so genau einzustellen als bei der Abkühlungsmethode.

2.3 Kaliumdihydrogenphosphat (KDP)

2.3.1 Eigenschaften des KH_2PO_4

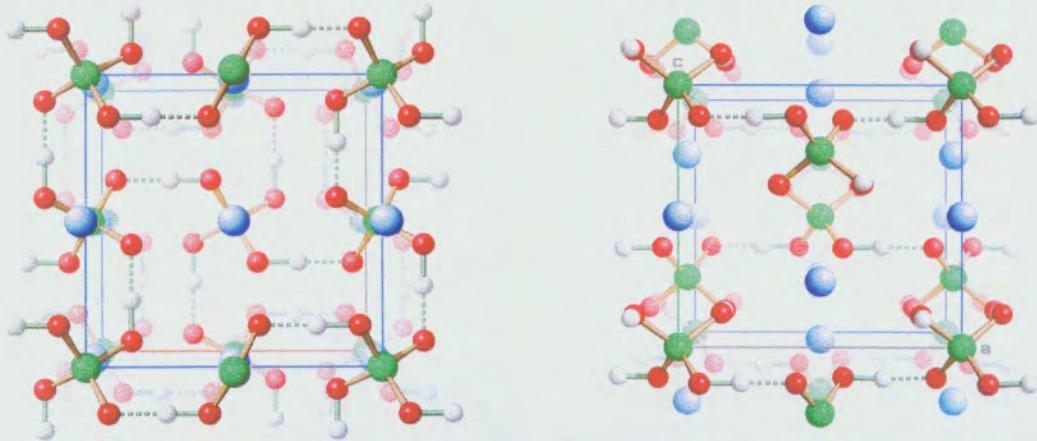
Phosphorsäure bildet als dreibasige Säure mit Kalium drei unterschiedliche Salze: KH_2PO_4 , K_2HPO_4 , K_3PO_4 . Von diesen ist das KH_2PO_4 aufgrund seiner Eigenschaften von wissenschaftlichem und technischem Interesse. Es wird in der Optik als Frequenzverdoppler eingesetzt und besitzt auch den piezoelektrischen Effekt. KDP ist ein farbloses Salz mit der Dichte $2,338 \text{ g/cm}^3$ und einer Molekülmasse 136,09. Es kristallisiert im tetragonalen Kristallsystem und der Kristallklasse $\bar{4}2m$. [1]

Abb. 4: Ein KDP-Einkristall



In dieser Klasse ist mit optischer Aktivität und Piezoelektrizität zu rechnen. Die Elementarzelle hat die Maße 0,743 nm und 0,694 nm. Eine Elementarzelle besteht aus 4 KH_2PO_4 Einheiten. Den inneren Aufbau des KDP-Kristalls gibt Abb. 5 wieder.

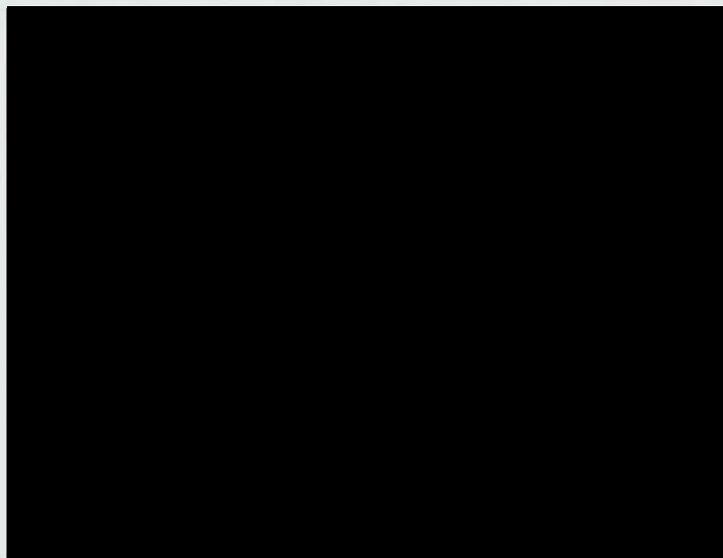
Abb. 5: Die Elementarzelle des KDP



Die Brechzahl ist richtungsabhängig und wird mit $n = 1,5095$ bzw. $1,4684$ angegeben [1]. KDP-Kristalle spielen eine bedeutsame Rolle bei der optischen Frequenzverdopplung. Es handelt sich hierbei um einen nichtlinearen, optischen Effekt des Kristalls, der im Zusammenhang mit der Lasertechnik insofern von Bedeutung ist, als man die Frequenz des Laserlichts damit verändern kann.

Abb. 6: Ein großer KDP-Einkristall zur Frequenzverdopplung eines Laserstrahls bei Kernfusionsexperimenten.

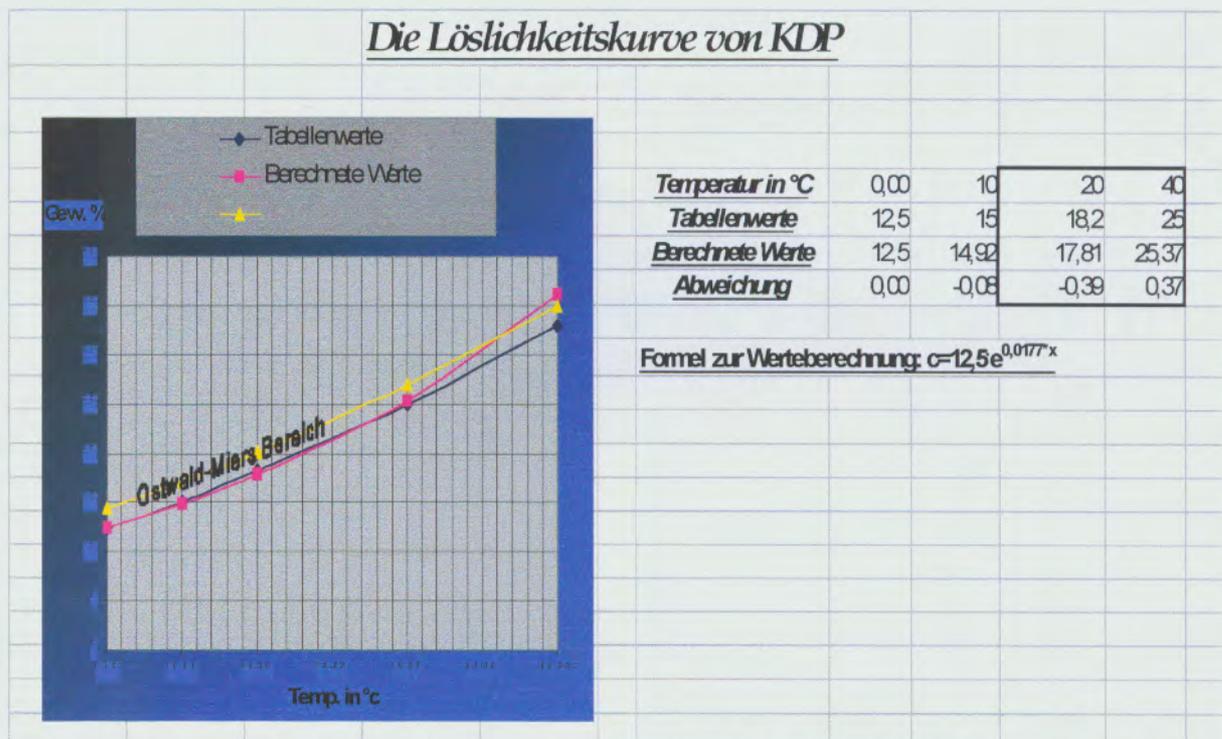
Dieser Kristall hat eine Grundfläche von 40 cm x 40 cm und eine Höhe von 60 cm. Er wurde nach der Abkühlungsmethode gezüchtet. Aufgrund eines Wachstums von 2mm/Tag dauerte die Züchtung ca. 10 Monate.[2]



2.3.2 Die Löslichkeit von KDP

KDP ist wasserlöslich, die quantitativen Verhältnisse gibt die Löslichkeitskurve wieder, die die Löslichkeit als Funktion der Temperatur wiedergibt. Als Löslichkeit definiert man die Masse der gelösten Substanz in 100g Lösung. Sie entspricht der Angabe in Gewichts-%.

Abb. 7: Die Löslichkeitskurve von KDP [1]



Aufgrund der ansteigen Kurve bietet sich die Kristallzuchtung nach der Abkühlungsmethode an. Die Funktion: $c=12,5 \cdot e^{0,0177 \cdot x}$ gibt den Zusammenhang in dem für uns interessanten Temperaturbereich von ca. 20° C bis ca. 40° C recht gut wieder. Wir führten die Kristallzuchtung in der oben dargestellten Apparatur (Abb. 3) durch.

Ein Thermostat hält die Temperatur in einem äußeren Wasserbad konstant. In diesem Wasserbad befindet sich das eigentliche Züchtungsgefäß von ca. 2l Fassungsvermögen. Mit Hilfe eines Rührers wird die Züchtungslösung gerührt, um innerhalb der Lösung eine gleiche Konzentration zu gewährleisten. Die Temperatur kann in Minimalschritten von 0,1° C manuell abgesenkt werden.

2.4 Ergebnisse

2.4.1 Züchtungsergebnisse

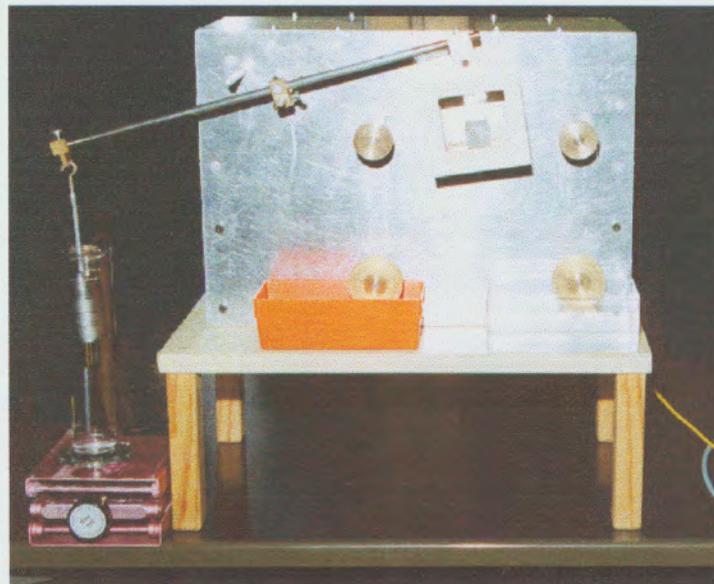
Entgegen der Erfahrungen der bisher durchgeführten Züchtungen mit anderen Substanzen (z.B. Alaun, Seinettesalz, Natriumchlorat, ...) verhielt sich KH_2PO_4 bei der Züchtung vollkommen anders :

Während bei den bisherigen Kristallzüchtungen sofort das Wachstum einsetzte, sobald man in den übersättigten Bereich kommt, konnten wir beim KDP keines feststellen. Erst bei einer hohen Anfangsübersättigung von ca. 2-3 Gew.-% setzte das Wachstum bevorzugt in Richtung der c-Achse ein, doch es erfolgte nahezu keines in der a- und b-Achse. Als Ergebnis entsteht ein nadelförmiger Kristall. Um das Wachstum des Kristalls in diesen Achsenrichtungen zu erhöhen arbeiteten wir mit einer sehr hohen Übersättigung. Wir konnten damit das Wachstum in die gewünschte Form lenken, gleichzeitig aber traten erhebliche Gitterstörungen im Kristall auf. Die Qualität der so gezüchteten Kristalle war schlecht. Durch Variation der Züchtungstemperatur und des Übersättigungsgrades erhofften wir eine Qualitätssteigerung zu erreichen.

Nachdem diese Versuche, die sich über nahezu ein Jahr hingezogen hatten, nicht den gewünschten Erfolg gebracht hatten, untersuchten wir den Einfluß des pH-Wertes der KH_2PO_4 -Lösung. Bei unseren bislang durchgeführten Versuchen lösten wir das analysenreine KDP (Merck Art. Nr.1.04873.) in demin. Wasser. Der pH-Wert dieser Lösung betrug 4,2. Durch Zugabe von festem KOH brachten wir ihn auf 5,2. Mit dieser Lösung züchteten wir dann weiter. Bei diesem pH-Wert erhielten wir einen hervorragenden Kristall. Die Züchtung bei pH 5,8 ergab kein so gutes Resultat als bei 5,2. Aufgrund unserer bereits gewonnenen Erfahrungen benutzten wir eine Lösung von pH 5,2 und teilten die Züchtung in drei Phasen auf:

1. Der Impfkristall wird bei kleiner Übersättigung an einem Perlonfaden in die Züchtungslösung gehängt. Man muß solange warten, bis der Faden in den Kristall eingewachsen ist. Diese Vorgehensweise ist erforderlich, da es bei starken Übersättigungen zu spontaner Keimbildung am Faden und damit zu weiteren Kristallen kommt, diese wachsen dann in den ursprünglichen Einkristall ein und machen ihn somit unbrauchbar
2. Züchtung im stark übersättigten Bereich um das Wachstum in a- und b-Richtung zu erhöhen und damit einen dicken Kristall zu erhalten. Aufgrund des immer noch vorhandenen sehr schnellen Wachstums in c-Richtung waren wir gezwungen, ein gutes Endstück mit der Fadensäge abzusägen, um mit diesem die Züchtung fortzuführen. Diesen Vorgang wiederholten wir mehrfach, um eine Kristalldicke von etwa 1-2 cm zu erhalten.

Abb. 8: Unsere Fadensäge



3. Züchtung im schwach übersättigten Bereich und damit fast nur Wachstum in Richtung der c-Achse. Aufgrund der geringen Übersättigung und des verbesserten pH-Wertes von 5,2 erfolgte ein sehr gutes Wachstum.

Abb. 9: Die Kristalle unserer Versuchsreihe



2.4.2 Praktische Anwendung bei Frequenzverdopplung



KDP-Kristalle spielen bei einigen Anwendungen in der Forschung eine bedeutende Rolle:

- bei der Charakterisierung der Dauer von Laserpulsen
- als Frequenzverdoppler bei Kernfusionsexperimenten
- als Frequenzverdoppler bei der Massenspektroskopie

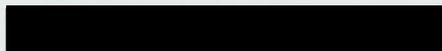
Abb.10: KDP bei der Frequenzverdopplung

3 Literatur und Bildnachweis

3.1 Literatur

- [1]: D' Ans Lax, Taschenbuch für Chemiker und Physiker 1964³ Springerverlag, Berlin- Göttingen- Heidelberg
- [2]: T. Sasaki, A. Yokotani, *Journal of Crystal Growth*, 99, 1990, 820 ff
- [3]: W. Kleber Einführung in die Kristallographie 1979¹⁴ VEB Verlag Technik, Berlin
- [4]: H.J. Rösler, Lehrbuch der Mineralogie 1981² VEB Verlag, Leipzig

3.2 Bildnachweis

- Abb. 1: G. Bolanz, Jugend-forscht 2. Bundessieger 1984
- Abb. 2: Literaturstelle [4]
- Abb. 3: Fotografiert von Herrn Schäfer
- Abb. 4: Fotografiert von Herrn Schäfer
- Abb. 5: Mit freundlicher Genehmigung des Instituts für Kristallographie der Universität Freiburg
- Abb. 6: 
- Abb. 7: Literaturstelle [1]
- Abb. 8: Fotografiert von Herrn Schäfer
- Abb. 9: Fotografiert von Herrn Schäfer
- Abb. 10: Mit freundlicher Genehmigung von D. Sutter an der ETH Zürich

4 Danksagung

Wir danken:

Herrn Professor Dr. Benz vom Institut für Kristallographie der Universität Freiburg und seinem Mitarbeiter Herr Dr. Keller

Herrn O. Schäfer, unserem betreuenden Lehrer, für seine tatkräftige Unterstützung.

Herrn H. Bartke, der uns bei Computerproblemen half.

Herrn A. Hansen für die Verbindung an die ETH Zürich.

Herrn D. Sutter für die Bilder.



Bilder vom Regionalwettbewerb
8. - 9. 2. 1999

