

Teilprojekt A 1
Züchtung von KNbO_3 - und $\text{KTa}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$ -Kristallen

Leiter: Dr. H. Hesse

Mitarbeiter: Prof. Dr. E. Krätzig, Dipl.-Phys. B. Hellermann, W. Geisler, C. Lehnig,
B. Lemme

1. Kenntnisstand bei der letzten Antragstellung und Ausgangsfragestellung

1.1 Kaliumniobat

KNbO_3 gehört zur Familie der Perowskite. Bei Raumtemperatur liegt eine ferroelektrische Phase mit der Punktsymmetrie $mm2$ vor. Aufgrund seiner großen elektrooptischen Koeffizienten bietet es hervorragende Möglichkeiten für die optische Frequenzverdopplung, die holographische Speicherung und die integrierte Optik.

Die Herstellung von Kristallen für diese Untersuchungen wurde durch zwei Eigenschaften von KNbO_3 erschwert.

a) KNbO_3 besitzt einen inkongruenten Schmelzpunkt. Es kristallisiert aus Schmelzlösungen, die einen Überschuß an K_2O aufweisen ($50\text{Mol}\% < \text{K}_2\text{O} < 64\text{Mol}\%$). Vorversuche zeigten, daß mit den vorhandenen Kristallziehanlagen keine Kristalle gezüchtet werden konnten, welche für physikalische Messungen geeignet sind. Das erste Ziel mußte deshalb sein, das Temperatursteuersystem zu verbessern. Außerdem sollte versucht werden, den Züchtungsprozeß möglichst weitgehend zu automatisieren. Im Anschluß daran sollten die Wachstumsbedingungen für KNbO_3 optimiert und sowohl reine als auch dotierte Kristalle gezüchtet werden.

b) Beim Abkühlen der Kristalle nach der Züchtung durchlaufen sie Phasenübergänge. Bei 435°C findet die Umwandlung von der kubischen in die ferroelektrische, tetragonale Modifikation statt. Die Richtung der Spontanpolarisierung P_s verläuft parallel einer $[100]$ -Richtung (kubische Indizierung). Unterhalb von

ca. 220°C ist die rhombische Phase stabil. Es gibt hier 12 Möglichkeiten für die Orientierung von P_s , parallel zu den $[110]'$ -Richtungen. Das hat zur Folge, daß die Kristalle bei Raumtemperatur aus einer Vielzahl von Bereichen verschiedener kristallographischer Orientierungen bestehen (Domänen). Außerdem weisen sie häufig Sprünge auf. Für optische Untersuchungen sind diese Kristalle nicht brauchbar.

Es war bekannt, daß durch Anlegen eines elektrischen Feldes oder durch einseitigen Druck die Domänenstruktur beeinflussbar ist. Unsere Vorversuche zeigten, daß dieses im Prinzip richtig ist. Die Ausbeute an eindomänigen Kristallbereichen war jedoch gering. Sie zu steigern war ein weiteres Ziel des Teilprojektes.

1.2 Kalium-Tantal-Niobat, (KTN)

KTN besitzt die größten elektrooptischen Koeffizienten aller bisher bekannten Kristalle. L. A. Boatner, E. Krätzig u. R. Orlowski /1/ führten Messungen mit inkohärentem Licht durch. Sie konnten die große Attraktivität des Materials für holographische Speicherung zweifelsfrei nachweisen. Für die Bildspeicherung mit kohärentem Licht war die Qualität der Proben nicht ausreichend.

Die Schwierigkeiten bei der Züchtung von KTN-Kristallen ergeben sich aus dem Phasendiagramm. KNbO_3 und KTaO_3 bilden eine lückenlose Mischkristallreihe. Aus einer Schmelzlösung mit einem Gehalt von 30% Ta wächst ein Kristall mit ca. 60% Ta. Dadurch wird an der Kristallisationsfläche die Nb-Konzentration erhöht. Bei Temperaturerniedrigung, z. B. aufgrund von Regelschwankungen, kommt es zur Kristallisation einer Nb-reicheren Zusammensetzung. Die Kristalle zeigen "Streifen", welche auf verschiedene Ta-Nb-Verhältnisse zurückzuführen sind.

Fast alle Autoren beschreiben derartige "Streifen" bei ihren Kristallen. Lediglich K.J. Scheel /2/ berichtete auf der ICCG 1983 in Stuttgart, daß es ihm gelungen ist, Kristalle mit kleinen "streifenfreien" Bereichen herzustellen.

Der Temperaturregelung kommt bei der Züchtung von KTN-Kristallen eine entscheidende Bedeutung zu. Das Ziel in diesem Berichtszeitraum war, eine Kristallziehanlage aufzubauen, mit der die Temperatur auf ca. $\pm 0.01^\circ\text{C}$ konstant gehalten werden konnte. Für das letzte Jahr waren erste Versuche zur Züchtung von KTN-Kristallen vorgesehen.

2. Ergebnisse

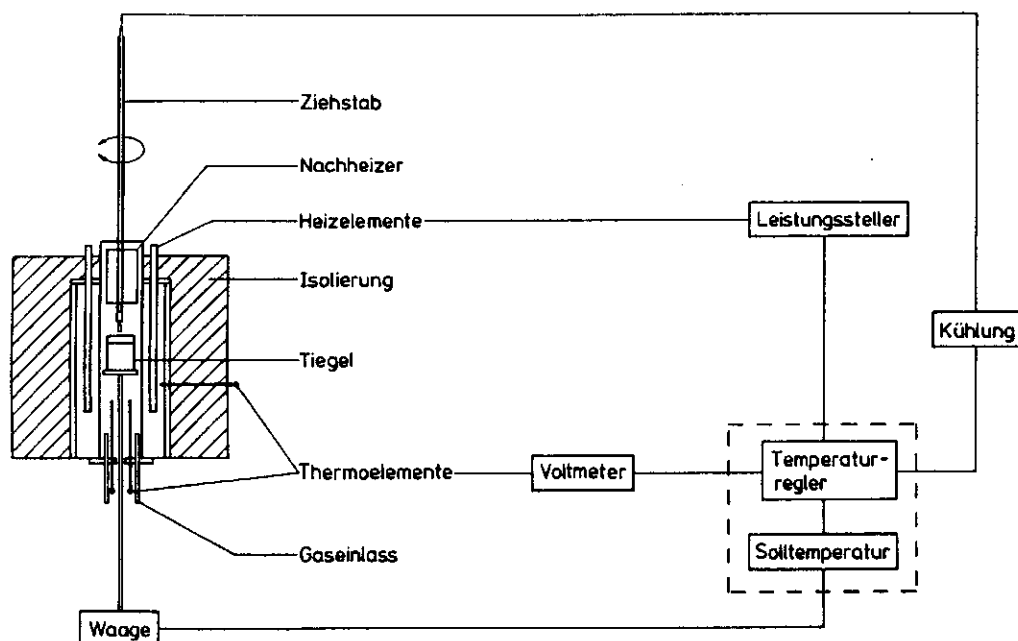
2.1 Kaliumniobat

A) Aufbau der Kristallziehanlage

Bei der Züchtung von Kristallen aus Lösungen werden an die Kristallziehanlagen besonders hohe Anforderungen gestellt.

- Eine sehr gute Temperaturregelung
- Kleine Temperaturgradienten im Ofenraum
- Automatische Überwachung des Kristallzuchtvorganges

Abb. 1 zeigt das Prinzip unserer Anlagen:



Kristallziehanlage mit Durchmesserkontrolle

Abb. 1

Es handelt sich um einen widerstandsbeheizten Ofen. Der Temperaturgradient kann mit Hilfe einer Zusatzheizung oberhalb des Tiegels eingestellt werden. Für die Temperaturmessung verwenden wir sechs Thermoelemente aus Pt/Rh-EL18.

Die Thermospannung wird mit einem Digitalvoltmeter (PREMA Typ 6030) gemessen und dem Rechner übergeben. Dieser vergleicht sie mit einem vorgegebenen Sollwert. Bei Abweichungen wird die Heizleistung entsprechend verändert. Die PID-Regelgrößen müssen für jede Anlage einzeln ermittelt werden.

Mit diesem System kann erreicht werden, daß der Temperaturgradient kleiner als $2^{\circ}\text{C}/\text{cm}$ wird und die Temperaturschwankungen maximal $\pm 0.1^{\circ}\text{C}$ betragen.

Für die Steuerung des Kristallwachstums benutzen wir das seit längerer Zeit bekannte Wägewerfahren. Der Tiegel steht auf einer Digitalwaage. Wächst der Kristall, bzw. wird er am Ziehstab nach oben aus der Schmelze gezogen, so verringert sich das Gewicht der Schmelze. Die Wägung erfolgt mit einer modifizierten Digitalwaage (Sartorius Typ 1597). Das eingebaute "Tierwägeprogramm" gestattet es, vom Rechner die Anzahl der Einzelmessungen vorzugeben und deren Mittelwert an den Rechner zu übergeben. Dieser berechnet für den jeweils gewünschten Kristalldurchmesser den Gewichtsverlust pro Stunde, vergleicht diesen mit dem gemessenen Wert und verändert die Solltemperatur bis die Abweichung weniger als 10% beträgt.

Das Regelverfahren hat sich sehr gut bewährt. Wir konnten in den meisten Fällen auf Automatikbetrieb übergehen, wenn der Gewichtsverlust der Schmelze ca. 80mg/Stunde betrug. Das entspricht einem Kristalldurchmesser von ca. 8 mm.

Ein großer Vorteil ist die Flexibilität des Systems. Die Regelgrößen für den Wachstumsvorgang können sehr schnell und in weiten Grenzen variiert werden. Schwierigkeiten bereitete lange Zeit die Zuverlässigkeit. Sowohl beim Starten und Auslesen des Digitalvoltmeters als auch der Waage traten in unregelmäßigen Abständen Störungen auf, die jedoch seit etwa einem Jahr weitgehend ausgeschaltet sind.

B) Züchtung von KNbO_3 -Kristallen

a) Wachstumsbedingungen

Im folgenden Abschnitt sind die wichtigsten Wachstumsbedingungen aufgelistet:

Vertikaler Temperaturgradient: ca. $2^{\circ}\text{C}/\text{cm}$

Zusammensetzung der Schmelzlösung: 47Mol% Nb_2O_5 + 53Mol% K_2O

Keimorientierung: $[110]'$

Rotation: Max. 20U/min

Ziehgeschwindigkeit: 0,3 mm/Std

Der gesamte Kristallzuchtprozess dauerte ca. 2 Wochen. Dabei entfielen auf die Aufheizphase 4 Tage, die eigentliche Züchtung 5 Tage und das Abkühlen bis Raumtemperatur ebenfalls 5 Tage.

b) Kristallfehler

Zu den häufigsten Kristallfehlern gehörte das Auftreten von starken Sprüngen. Sie entstanden beim Abkühlen der Kristalle bei den zwei Phasenübergängen. Die Neigung zum Zerspringen konnte verringert werden, wenn sich der Kristall während der Phasenumwandlungen in einem relativ großen, vertikalen Temperaturgradienten befand. Ganz vermeiden ließen sie sich jedoch nur in seltenen Fällen.

Beim Kristallwachstum wurden zwei Arten von Störungen beobachtet:

- Die Kristalle zeigten teilweise eine starke Blaufärbung
- Die (100)-Wachstumsflächen wiesen starke Stufen auf

Wir haben über 1 Jahr nach den Ursachen gesucht. Erst als uns die Firma H. C. Starck Berlin (Goslar) speziell ausgesuchtes und präpariertes Nb_2O_5 zur Verfügung stellte hatten wir Erfolg. Dabei ergab sich:

Die Kationen Na, Rb, W, Mo, Ta und Ti in Konzentrationen bis ca. 200 ppm hatten keinen wesentlichen Einfluß auf das Wachstumsvermögen.

Anders verhielt es sich mit den Anionen. Waren im Ausgangsmaterial Cl⁻-Ionen vorhanden, traten Stufen auf den Wachstumsflächen auf. Die Anwesenheit von F⁻-Ionen führte zu Blaufärbung, insbesondere zu Beginn des Wachstums und im Bereich von Sprüngen. Dabei waren die (100)-Flächen sehr gut ausgebildet.

Die Ursache für diese Verunreinigungen ist bei verschiedenen Herstellungsverfahren für Nb_2O_5 zu suchen. Das Ausgangsmaterial besteht in beiden Fällen aus oxidischen Erzen. Sie werden entweder mit HCl oder HF aufgeschlossen. Bei der abschließenden thermischen Behandlung verbleiben Spuren von Cl⁻- bzw. F⁻-Ionen im Material.

Unsere Versuche zeigten, daß auch Nb_2O_5 aus dem "Chlorid-Prozess" für die Züchtung geeignet ist, wenn es vorher mit H_2O versetzt und 12 Stunden bei 1300°C geglüht wurde. Die Kristallqualität konnte durch Zugabe von ca. 100 ppm KF noch gesteigert werden.

Neben dem Ausgangsmaterial war von entscheidender Bedeutung, daß das Kristallwachstum möglichst gleichmäßig erfolgte. Schwankungen der Wachstumsgeschwindigkeit führten zu Blaufärbung.

C) Polarisieren von KNbO_3 -Kristallen

Wie in Teil 1.1 beschrieben, finden beim Abkühlen bis Raumtemperatur zwei Phasenumwandlungen statt. Als besonders kritisch erwies sich der Übergang von der tetragonalen in die rhombische Modifikation. Es existiert hier ein Bereich von 15-25°C, in dem die tetragonale Phase metastabil vorliegt. Die Umwandlung beginnt spontan an verschiedenen Stellen im Kristall und läßt sich durch äußere elektrische Felder oder einseitigen Druck nicht wesentlich beeinflussen. Aus diesem Grund haben wir nach einer Reihe von Versuchen die Idee, unmittelbar nach der Züchtung beim ersten Abkühlen zu polarisieren, nicht mehr weiter verfolgt. Es blieb nur das Verfahren, die Kristalle in der rhombischen Phase zu polarisieren. Um dabei möglichst wenige Domänen umpolarisieren zu müssen, war es erforderlich, deren Verteilung im Kristall zu bestimmen. Aus der Literatur /3/ war bekannt, daß die Richtung der Spontanpolarisation P_s mit Hilfe von Ätzfiguren ermittelt werden kann. Das Verfahren hat sich aus folgenden Gründen nicht bewährt:

- Die einzelnen Domänen müssen so groß sein, daß sich eindeutige Ätzfiguren bilden können. Dies ist häufig nicht der Fall.
- Es können nur die P_s -Richtungen in Domänen bestimmt werden, welche bis an die Oberfläche reichen.
- Die Kristalle müssen anschließend wieder poliert werden, wobei neue Domänen entstehen können.

Wir haben die Vorzugsrichtung von P_s durch Messung des pyroelektrischen Effektes bestimmt /4/. Er bietet folgende Vorteile:

- Es handelt sich um einen Volumeneffekt, d. h. auch Domänen, die nicht bis zur Oberfläche reichen, tragen zum Gesamteffekt bei.
- Die Kristalle müssen nicht nachbearbeitet werden.
- Die Kristalle werden praktisch keiner zusätzlichen Beanspruchung ausgesetzt, wie es z. B. beim piezoelektrischen Effekt der Fall ist. Die Bildung neuer Domänen wird dadurch weitgehend vermieden.

Die Präparation der Kristalle benötigte sehr viel Zeit. Alle Flächen mußten sehr gut poliert sein, da sich Domänen im Bereich von Störungen, z. B. an feinen Kratzern oder ausgebrochenen Kanten, nicht umpolarisieren ließen.

Trotz sorgfältiger Vorbereitung gelang es nicht, größere Kristallbereiche durch Anlegen eines elektrischen Feldes bei einer Temperatur von ca. 210°C zu polarisieren. Wir konnten zeigen, daß die große Anisotropie der Dielektrizitätskonstanten von KNbO_3 eine Ursache hierfür ist / 5/. Sie beträgt parallel P_s ca. 110 und senkrecht dazu ca. 880.

Abb. 2 zeigt ein Beispiel für den Verlauf der Äquipotentiallinien in einem Kristall mit 90°-Domänen beim Anlegen eines elektrischen Feldes. Die Pfeile geben die Richtung der Spontanpolarisation an.

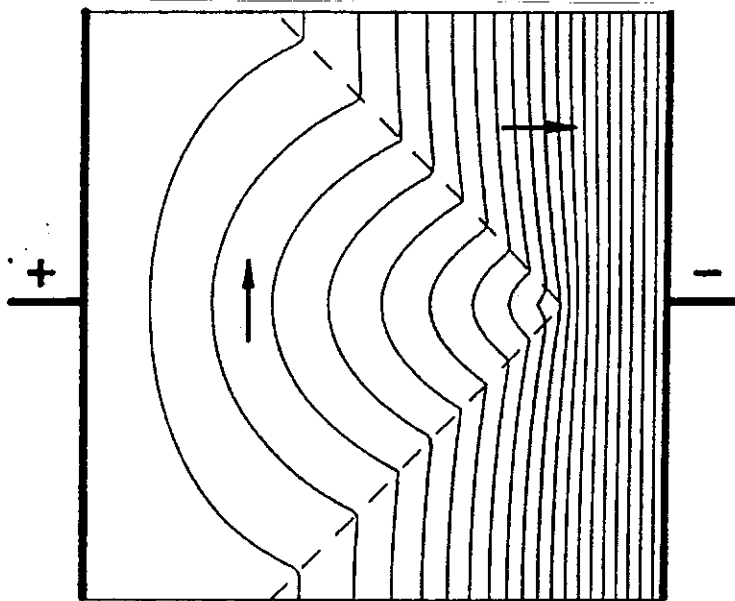


Abb. 2

- In Kristallbereichen, die umpolarisiert werden müssen, wird die Feldstärke stark reduziert.
- An den Domänenwänden findet eine Verbiegung der Potentiallinien statt.
- An der Spitze wird die Feldstärke im polarisierten Bereich erhöht.

Für die Polarisation von KNbO_3 bedeutet dies, daß mit diesem Verfahren in der Regel kein eindomäniger Zustand erreicht werden kann. Eine Erhöhung der Feldstärke würde zur Zerstörung des Kristalles im Bereich der Spitze führen. Es mußte daher gleichzeitig ein einseitiger Druck senkrecht zum elektrischen Feld

ausgeübt werden. Dabei bestand jedoch die Gefahr, daß 120°-Domänen zu 180°-Domänen werden und daß dieser Zustand durch den Druck stabilisiert wird.

In Abb. 3 ist der Feldlinienverlauf in einem Kristall dargestellt, der einen Bereich mit kleiner Dielektrizitätskonstanten enthält, z. B. einen Gas- oder Lösungsmiteinschluß. In Kristallen mit solchen Störungen können weder durch ein elektrisches Feld noch durch einseitigen Druck größere homogene Bereiche erzeugt werden. Die Perfektion der Kristalle ist also von entscheidender Bedeutung für die Herstellung eindomäniger Proben.

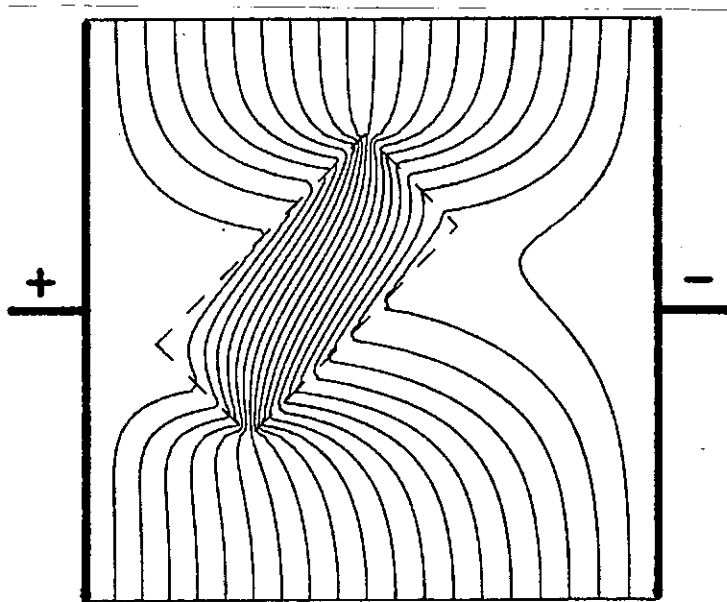


Abb. 3

D) Zusammenfassung

Im Berichtszeitraum wurden 50 Versuche zur Züchtung von KNbO_3 -Kristallen durchgeführt. Dabei zeigten 33 Kristalle Baufehler, wie sie in Abschnitt b) beschrieben wurden. Alle Versuche, von ihnen kleine Teilbereiche zu polarisieren, scheiterten.

Seit Oktober 1986 sind wir in der Lage, Kristalle höherer Qualität herzustellen. In Abb. 4 ist ein Kristall dargestellt, der mit Nb_2O_5 aus dem "Fluorid-Prozess" und einem Zusatz von ca. 100 ppm KF gezüchtet wurde. Er zeigt sehr gut ausgebildete Würfelflächen, die Ziehrichtung ist parallel $[110]'$. Viele Kristalle weisen jedoch einen oder mehrere Sprünge auf. Dadurch wird die Ausbeute an Kristallen, die für weitere Untersuchungen (z. B. Polarisieren) geeignet sind, erheblich eingeschränkt, da hierfür $(110)'$ -Schnitte benötigt werden.

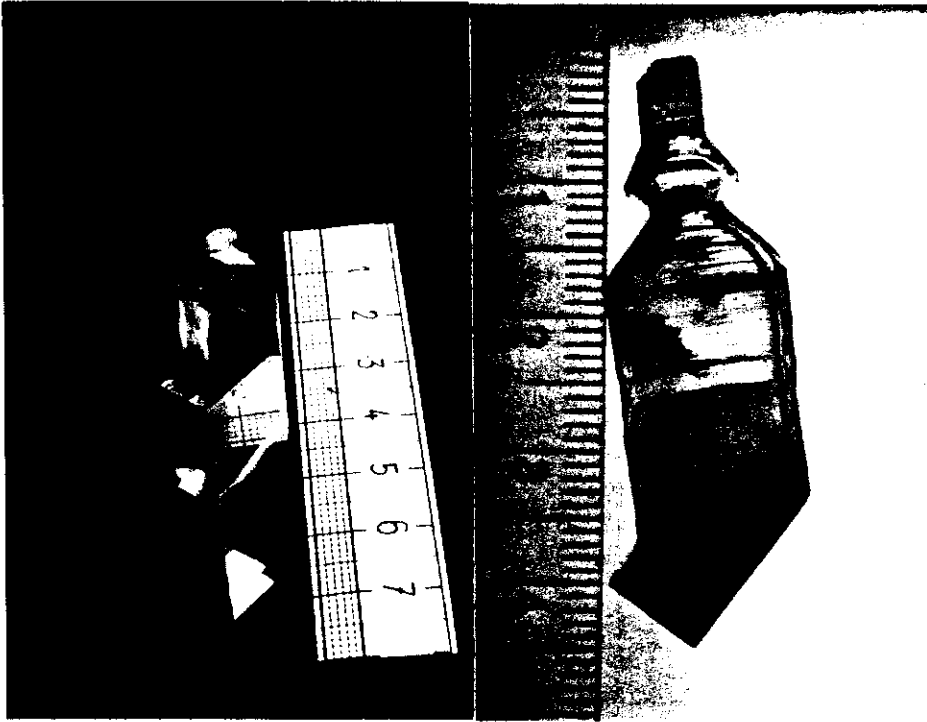


Abb. 4

An diesen Kristallen wurden Polarisationsversuche durchgeführt. Sie führten zu Präparaten mit größeren einkristallinen Bereichen. Mehrere Kristalle von $2,5 \times 4 \times 5 \text{ mm}^3$ konnten bis auf kleine Restdomänen an den Kanten vollständig polarisiert werden.

Außerdem wurde mit der Züchtung von dotierten Kristallen begonnen und chemische Analysen (Atomabsorption und Röntgenfluoreszenz) zur Bestimmung der Einbauten durchgeführt. Der Fehler beträgt ca. $\pm 40 \text{ ppm}$ bei Konzentrationen $< 320 \text{ ppm}$. Die Ergebnisse sind in Tab. 1 angegeben.

Kristall Nr.	Dotierung	Konzentration im Kristall	Einbaurrate
1	Fe	150	0.05
2	Fe	290	0.03
3	Fe	320	0.03
4	Fe	1200	0.03
5	Mn	40	0.07
6	Mn	200	0.07
7	Mn	800	0.07
8	Fe/Mn	100/270	0.03/0.09

Tab. 1

2.2 Kalium-Tantal-Niobat (KTN)

Der Aufbau der Kristallziehanlage ist, wie vorgesehen, seit Mai 1987 abgeschlossen. Ihr liegt das gleiche Prinzip zugrunde wie in 2.1 beschrieben. Folgende Änderungen wurden vorgenommen:

- Die Waage ist oberhalb des Ofens aufgestellt. Es wird das Gewicht des Kristalles direkt gemessen.
- Der Tiegel kann gedreht werden, so daß die "accelerated crucible rotation technique" (ACRT) angewandt werden kann.
- Unterhalb des Tiegels befindet sich ein zusätzliches Heizelement mit eigener Temperaturregelung.
- Für die Messung der Thermospannung wird ein Digitalvoltmeter mit besserer Auflösung und Langzeitkonstanz verwendet (Solatron Typ 7081).

Die Temperaturmessung und die Einstellung des Gradienten im Ofenraum erwies sich als nicht einfach und langwierig. Insbesondere das Auftreten zusätzlicher Thermospannungen, die Wärmeleitung der Thermodrähte und die Konvektion im Ofenraum bereiteten Schwierigkeiten.

Für die ersten Versuche benutzen wir eine Zusammensetzung der Schmelzlösung von 35Mol% Ta₂O₅ + 65Mol%Nb₂O₅. Daraus wuchsen Kristalle, bei denen der Übergang von der kubischen in die tetragonale Phase bei ca. -30°C stattfindet, so daß wir die "Streifenstruktur" ohne störende Domänen beobachten konnten.

Als Keime dienten reine KTaO_3 -Kristalle, die nach dem gleichen Verfahren wie in 2.1 beschrieben, bei ca. 1360°C gezüchtet wurden.

Die ersten Kristalle zeigten starke "Streifen" und Sprünge. Durch unser Wägeverfahren war es möglich, sie Änderungen der äußeren Bedingungen zuzuordnen. Besonders störend wirkten sich Tag-Nachtschwankungen der Raumtemperatur aus. Es mußte also ein Raum gefunden und installiert werden, bei dem solche Einflüsse weitgehend ausgeschaltet sind. Die Regelgeräte befinden sich in einem separaten Raum. Diese Arbeiten sind seit kurzer Zeit abgeschlossen. Ein erster Versuch zeigte eine deutliche Reduzierung der "Streifen" (Keine Sprünge).

2.3 Vorversuche

Eine Züchtungsdauer von zwei Wochen ist für Vorversuche zu lang. Deshalb haben wir eine einfachere Anlage aufgebaut. Ein Platindraht wird in die Schmelze eingetaucht, an dem beim Abkühlen in der Regel mehrere kleine Kristalle mit Kantenlängen von 1-4 mm in ca. 5 Stunden auskristallisieren. Sie werden aus der Schmelze gezogen und innerhalb von ca. 12 Stunden auf Raumtemperatur abgekühlt.

Die Hauptkomponente war bei allen Versuchen KNbO_3 . Folgende Fragen wurden bearbeitet:

1. Kann KNbO_3 mit dem Fremdion x dotiert werden?
2. Welche Konzentrationen in der Schmelze sind möglich?
3. Welche Auswirkungen hat die Dotierung auf die Temperatur des rhombisch-tetragonalen Phasenüberganges?

Bisher wurden ca. 80 Versuche dieser Art durchgeführt.

Erste Ergebnisse:

Na: Dotierungen bis ca. 30 Mol% in der Schmelze möglich. Im Rahmen der Meßgenauigkeit kein Einfluß auf die Temperatur des Phasenüberganges.

Rb: Verhält sich wie Na.

Ir: Dotierung möglich, Konzentration nicht bekannt, da die Züchtung in einem Iridiumtiegel erfolgte.

Ti: Bis ca. 6% möglich.

Mo: Die Schmelze entmischte sich, es kristallisierte bei Konzentrationen $>2\%$ die glimmerartige Phase $2\text{K}_2\text{O}; 3\text{Nb}_2\text{O}_5$ aus.

BaTiO_3 : Bei Konzentrationen von 0.1% bildeten sich keine Kristalle.

SrTiO_3 : Verhält sich wie BaTiO_3 .

Ein Teil der Kristalle wurde präpariert und für Vormessungen im Teilprojekt C2 eingesetzt.

Vergleich mit Arbeiten außerhalb des Sonderforschungsbereiches

Im Berichtszeitraum sind 2 Arbeiten über die Züchtung von KNbO_3 -Kristallen erschienen.

Wu Xing et al. /6/ berichten über eine Abnahme der Dichte von KNbO_3 , wenn das Molverhältnis $\text{K}_2\text{O}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ von 52% auf 56% in der Schmelze erhöht wird. Sie vermuten, daß die Ursache in einer statistischen Verteilung von Nb- und O-Fehlstellen zu suchen ist. Weitere Untersuchungen sollen folgen.

Hierzu können wir keine Aussagen machen, da wir bisher immer mit einem Gehalt von 53 Mol% K_2O gearbeitet haben.

Wang Wenshan et al. /7/ haben Untersuchungen zum Problem der Blaufärbung durchgeführt. Sie stellten fest, daß die Temperatur beim Einschmelzen von Bedeutung ist. Je höher sie gewählt wurde, desto schwächer war die Färbung der Kristalle. Eine Analyse verschiedener Kristalle ergab keine eindeutige Zuordnung zu einer bestimmten Verunreinigung. Außerdem beobachteten sie, daß die Blaufärbung immer auftrat, wenn die Schmelze mehr als 54 Mol% K_2O enthielt.

Nach unserer Meinung besteht kein Widerspruch zu unseren Resultaten. Aus ihrer chemischen Analyse geht hervor, daß F-Ionen in der Schmelze vorhanden waren. Auch wir beobachteten eine Abnahme der Blaufärbung, wenn eine Schmelze stark überhitzt bzw. mehrfach verwendet wurde. Leider werden in ihrer Arbeit keine Angaben über die sonstige Kristallqualität gemacht, insbesondere über die Ausbildung ebener Flächen und das Polarisieren der Kristalle. Die Verwendung einer Anlage mit Hochfrequenzheizung läßt jedoch vermuten, daß starke Temperaturgradienten vorhanden waren und daß das Wachstum nicht so gleichmäßig erfolgte, wie es nach unseren Erfahrungen erforderlich ist, um Kristalle mit hoher Qualität herzustellen.

Literatur

- /1/ L. A. Boatner, E. Krätzig und R. Orlowski, *Ferroelectrics* 27, 247 (1980)
- /2/ H. J. Scheel und P. Günter, Vortrag ICCG Stuttgart 1983
- /3/ E. Wiesendanger, *J. Czech. J. Phys. B* 23, 91, (1973)
- /4/ B. Hellermann, H. Hesse und E. Krätzig, Züchtung von KNbO₃-Einkristallen, *Zeitschrift für Kristallographie* (im Druck)
- /5/ K. Betzler, B. Hellermann und H. Hesse, Influence of the Dielectric Constant Anisotropy on the Poling of Ferroelectrics, *Ferroelectrics Letters*, Vol. 7, 143-147 (1987)
- /6/ Wu Xing, H. Looser, H. Wüest and H. Ahrend, Progress in KNbO₃ Crystal Growth, *Journal of Crystal Growth* 78, 431-437 (1986)
- /7/ Wang Wenshan, Zou Qun and Geng Zhaohua, Investigation of the Colour of KNbO₃ Single Crystals grown by the Radio-Frequency Heating Czochralski Technique, *Journal of Crystal Growth* 83, 62-68 (1987)