



1 Kapitel Einleitung

„Hat der Krümmungsradius eines Stoffes, und damit seine Größe, eine Auswirkung auf seinen Phasenübergang?“

Diese Frage stellte Lord Kelvin im Jahr 1871 [1]. Und der damalige wissenschaftlicher Konsensus bestand darin, Phasenübergängen keine Größen- oder Morphologieabhängigkeit zuzugestehen. Die Frage ist sehr grundlegend, doch ist ihre Antwort nicht trivial. Untersuchungen zeigten im 20ten Jahrhundert, dass einige Phasenübergänge sehr wohl größenabhängig sind. Die typische Partikelgröße, bei der eine Änderung der Stoffeigenschaften erkennbar wird, ist zumeist kleiner als 100 nm. Die unterhalb dieser Größe auftretenden Effekte sind teilweise gravierend: Bei metallischen Gold-Nanopartikeln kann z. B. über die Partikelgröße, die optische Absorptionslinie um etwa 100 THz verschoben werden [2]. Bei Halbleiter-Nanopartikeln kann durch die Partikelgröße die Fluoreszenz-Emissionswellenlänge variiert werden [3].

Beschränkt man sich auf optische Eigenschaften der Nanopartikel, so liegt ein Schwerpunkt der aktuellen Forschung bei den genannten Metall- und Halbleiter-Nanopartikeln. Die optischen Eigenschaften der metallischen Nanopartikel sind dadurch bestimmt, dass das kontinuierliche Leitungsband in separierte Zustände zerfällt und die Oberflächenplasmonresonanzen durch die Partikelgrößen beeinflusst werden [4]. Für die Eigenschaften der Halbleiter-Nanopartikel, der so genannten Quantenpunkte, sind dagegen exzitronische Effekte relevant [3], also Interaktionen von Elektronen-Loch-Paaren. Wird der Partikeldurchmesser vergleichbar mit dem Exzitondurchmesser, so wird Letzterer beeinflusst und das Exziton ändert seine Energie: Die Emissionswellenlänge wird verschoben. Diese beiden Klassen der Nanopartikel werden aufgrund ihrer neuen optischen Eigenschaften, die allein aus der Partikelgröße resultieren, bereits industriell eingesetzt.

Aber es existiert auch eine intensive Forschungstätigkeit, um eine dritte nanophotonisch nutzbare Materialklasse zu erschließen: Die nichtlinear-optischen Nanokristalle. Für die nichtlineare Optik werden bisher fast ausschließlich Volumenkristalle genutzt. Nichtlinear-optische Effekte bedeuten dabei, dass Laser-Licht kohärent in Licht anderer Wellenlänge umgewandelt werden kann [5]. Die nichtlinear-optische Konversion von Licht kann im Photonenmodell als eine zwei-Photonen-Anregung auf ein virtuelles Zwischenniveau verstanden werden. Da dieses Zwischenniveau virtuell, und nicht reell wie ein Exziton ist, ist eine Kopplung der Anregung an die Kristallgröße unwahrscheinlich; es existiert kein Energieniveau, welches sich verschieben kann. Jedoch ist der Konversionsmechanismus an eine bestimmte Kristallstruktur, nämlich eine Inversionsymmetriebrechung, gekoppelt. Kann der Kristall diese nicht mehr aufrecht erhalten, fällt auch die nichtlinear-optische Konversion weg. Dies wäre z. B. möglich, wenn die Inversionsymmetriebrechung durch die

kleine Kristallgröße nicht mehr ausreichend energetisch favorisiert ist. Hier kommt also Lord Rayleighs Frage nach der Größenabhängigkeit des Phasenübergangs wieder auf.

Bevor also nano-photonische Anwendungen realisiert werden können, muss die nichtlinear-optische Konversion der Nanokristalle größenabhängig nachgewiesen und quantifiziert werden. Solche Betrachtungen, inwiefern die Symmetriebrechung der Kristalle größenabhängig ist, finden sich bereits zu Bariumtitanat-Nanokristallen. Theoretische Überlegungen zu diesem Material sagen einen Verlust der Symmetriebrechung bei Kristallgrößen unterhalb von 10 nm voraus, aufgrund thermodynamischer Überlegungen [6, 7]. Experimentell wurde aber nachgewiesen, dass Bariumtitanat-Partikel unterhalb von 50 nm ihre nichtlinear-optischen Eigenschaften verlieren können [8, 9]. Das ist kritisch, denn für optische Anwendungen genutzte Partikel sollten so klein wie möglich sein, um Streuverluste zu minimieren.

Mit der Motivation, ein besseres nichtlinear-optisches Basis-Material für Nanokristalle zu finden, liegt es nahe Lithiumniobat zu nutzen. Lithiumniobat ist eines der meistgenutzten nichtlinear-optischen Materialien. Als ferroelektrischer Kristall ermöglicht Lithiumniobat verschiedene Anwendungen auf dem Gebiet der nichtlinearen Photonik, z. B. Drei-Wellen-Mischungs-Schemata: Die kohärente Verwandlung langwelligeren infraroten Laserlichts in sichtbares, oder optisch parametrische Strahlungsumwandlung, die weit durchstimmbare Lichtquellen ermöglicht [10]. Im direkten Vergleich erscheint es für nano-photonische Anwendungen besser geeignet als Bariumtitanat, da seine „Curie-Temperatur“ wesentlich höher liegt als die des Bariumtitanats. Die Curie-Temperatur kann dabei als Maß für die Favorisierung der symmetriebrechenden Phase gesehen werden; je höher sie ist, desto stabiler ist die symmetriebrechende Phase.

Über die rein physikalische und materialwissenschaftliche Frage hinaus, ob ein größenabhängiger Phasenübergang der nichtlinear-optischen Kristalle zu finden ist, soll in dieser Arbeit auch die spätere Anwendung im Blick sein. Für die Anwendung wäre es z. B. sehr reizvoll, die Nanokristalle mit Träger-Flüssigkeiten oder -Polymeren zu verbinden und so Hybridmaterialien maßzuschneidern. Diese Hybridmaterialien weisen dann Effekte der nichtlinear-optischen Volumenkristalle auf, sind aber so leicht zu verarbeiten und günstig wie die Träger. Zwischen den Extremen der strengen Struktur und Symmetrie von Kristallen und der Isotropie der amorphen Trägermaterialien, können so die genauen Eigenschaften eingestellt werden. Ein eindrucksvolles Beispiel, für eine erfolgreiche Hybridisierung zwischen amorphen Trägermaterialien und Nanopartikeln, bieten hier Ferrofluide, bei denen ferromagnetische Nanopartikel suspendiert in Flüssigkeiten effektiv ferromagnetische Flüssigkeiten erzeugen [11].

Betrachtet man die Vorarbeiten auf dem Gebiet der nano-photonischen Anwendungen nichtlinear-optischer Kristalle, so findet man bisher nur wenig Literatur. Die Realisierung von sub-Wellenlängen-Lichtquellen mit Hilfe der nichtlinear-optischen Kristalle wurde untersucht [12–16]. Die Verwendung der Partikel als mikroskopische Bio-Marker ergab sich direkt daraus. Sie sind langfristig stabiler als Fluoreszenzmole-

küle und zuverlässiger in ihrer Antwort als Quantenpunkte [14, 17]. Die Erzeugung der zweiten Harmonischen wurde bereits an einzelnen 90-nm-großen Bariumtitanatkristallen gezeigt, um sie als solche mikroskopische Markierungen einzusetzen. Dabei wurde allerdings kein Schwerpunkt auf die quantitativen Messungen der erzeugten Strahlung oder die nichtlinearen Koeffizienten gelegt [17, 18].

Erste Hybridmaterialien, bestehend aus Lithiumniobat-Nanokristallen und photorefraktiven Polymeren, zeigen, dass Kristallkonzentrationen in der Größenordnung von ppm bzw. einigen ppb Einfluss auf die Gesamteigenschaften haben [19]. Will man aber Hybridmaterialien erzeugen, die alle oben erwähnten optischen Anwendungen des Lithiumniobats auf Nanokristall-Ensembles übertragen, so ist die Phasenanpassungsbedingung zur effizienten nichtlinear-optischen Konversion zu erfüllen. Dabei müssen die Beträge der beteiligten Wellenvektoren im Medium aneinander angepasst werden. Die Quasi-Phasenanpassung bietet sich hierbei als flexibles Verfahren an [20]. Hier wird mit Hilfe einer räumlichen Strukturierung der ferroelektrischen Domänen ein Gittervektor erzeugt, der die Differenzen der beteiligten Lichtwellenvektoren kompensiert. Für das Hybridmaterial bedeutet dies, dass die Nanokristalle eine bestimmte periodische Ausrichtung der Kristallachsen einhalten müssen. Einfaches Einbringen des nanostrukturierten Pulvers in amorphe Trägermaterialien erzeugt dagegen immer zunächst zufällig orientierte Kristallinklusionen. Es muss also ein Ausrichtungsmechanismus gefunden werden.

Die Fragestellungen dieser Dissertation lassen sich demnach zusammenfassen:

- Wie stellt man Lithiumniobat-Nanokristalle in variablen Größen her? Welcher Prozess kann ausreichend Material erzeugen, um Hybridmaterialien sinnvoll zu ermöglichen?
- Findet die nichtlineare Konversion an einzelnen Nanokristallen genauso statt, wie man es von Volumenkristallen kennt?
- Wie richtet man ein Ensemble der Lithiumniobat-Nanokristalle aus? Und wie kann man die erzeugte Ausrichtung manipulieren?

Zur Bearbeitung der ersten Fragestellung wird ein Sol-Gel-Syntheseprozess verwendet, der robust ist und zuverlässig Kristalle erzeugt. Die Kristalle weisen dabei eine unimodale reproduzierbare Größenverteilung auf, mit einem mittleren Durchmesser von etwa 30 nm. Um kleinere Kristalle untersuchen zu können, kaskadieren wir den Syntheseprozess mit einer nass-chemischen Ätzung der Nanokristalle, dabei werden die Kristalldurchmesser auf bis zu 5 nm reduziert.

Mit Hilfe des Nachweises der erzeugten zweiten Harmonischen wird die nichtlinear-optische Konversion in Einzelkristallen quantifiziert. Die daraus bestimmten nichtlinear-optischen Koeffizienten werden mit den Werten verglichen, die von Volumenkristallen bekannt sind.

Als Modellsystem für ein Hybridmaterial dient eine Heptan-Nanokristall-Suspension. An diesem Heptan-Nanokristall-Modellsystem wird die Ausrichtung



eines Kristallensembles durch elektrische Felder untersucht. Für einen zweiten unabhängigen Parameter, der die Ausrichtung steuert, wird darüber hinaus die Manipulation der feldinduzierten Ausrichtung mit Hilfe des pyroelektrischen Effekts untersucht.

Nach der Klärung dieser grundlegenden Fragen, kommt man der realen Anwendung der Hybridmaterialien näher. Der Weg zu maßgeschneiderten Eigenschaften ist steinig, aber um es in den Worten von Richard Feynman auszudrücken „There’s plenty room at the bottom.“[21]

2 Kapitel Lithiumniobat-Nanokristalle

In der Einleitung wurden die primären Aufgaben durch drei Fragen gegliedert. Diese geben die grundsätzliche Gliederung dieser Dissertation vor. In diesem Kapitel wird die erste Frage bearbeitet und beantwortet: Wie stellt man Lithiumniobat-Nanokristalle in variablen Größen her?

Doch zunächst ist es wichtig, das Material Lithiumniobat mit seinen Eigenschaften vorzustellen. Dabei spielt seine Ferroelektrizität eine wichtige Rolle.

2.1 Kristalleigenschaften

2.1.1 Ferroelektrizität

Die erste Beschreibung der Effekte der Ferroelektrizität findet sich in einer Untersuchung des Kaliumnatriumtartrat-Tetrahydrats ($\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), damals noch „Seignette-Salz“ genannt [22]. Über die Jahre hinweg wurden an hunderten Kristalltypen ferroelektrische Eigenschaften nachgewiesen. Ferroelektrika bilden als Materialklasse eine Untergruppe der Pyro- und der Piezoelektrika. Abbildung 2.1 zeigt schematisch die Hierarchie der Effekte und die zugeordneten Punktgruppen. Durch diese Ordnung zeigen Ferroelektrika alle Eigenschaften der übergeordneten Materialklassen, so dass ein kurzer Überblick über die Eigenschaften der einzelnen Materialklassen sinnvoll ist.

Piezoelektrika zeichnen sich dadurch aus, dass eine mechanische Spannung entlang bestimmter Kristallachsen eine Ladungsänderung der Kristalloberflächen erzeugt. Dies wird als „direkter piezoelektrischer Effekt“ bezeichnet. Er basiert darauf, dass die mechanische Spannung zu einer Deformation der kristallinen Einheitszelle führt, was Ladungsschwerpunktverschiebungen der Einheitszellen erzeugt. Notwendiges Kriterium für die Piezoelektrizität in Kristallen ist ein fehlendes Inversionszentrum der Kristall-Punktgruppe. Über das fehlende Inversionszentrum hinaus, ist des Weiteren eine sogenannte „polare Achse“ notwendig. Eine Kristallachse wird als polar bezeichnet, wenn bei 180° -Drehung des Kristalls keine symmetrieäquivalente Achse existiert [23].

Pyroelektrika bilden eine Untergruppe der Piezoelektrika. Sie zeichnen sich im mechanisch unbelasteten Zustand durch eine spontane elektrische Polarisierung entlang der polaren Achse aus. Diese Polarisierung ändert sich bei einer Temperaturänderung, was zu geladenen Kristalloberflächen führt [23].

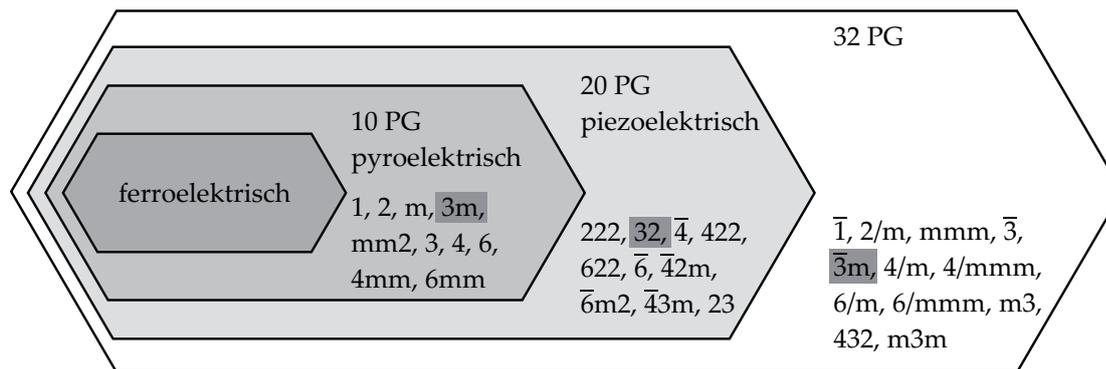


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung der Hierarchie der symmetriebedingten Effekte in Kristallen. Die Gruppe der Kristalle, die Piezoelektrizität zeigen, ist eine Untergruppe aller 32 Punktgruppen (PG). Die Klasse der pyroelektrischen Kristalle ist wiederum davon eine Untergruppe. Die einzelnen PGs sind in der kleinsten, allgemein zutreffenden Gruppe eingetragen. Die Klasse der Ferroelektrika hat keine allgemeinen Punktgruppen, sondern nur einzelne Kristalltypen. Die drei einzeln gekennzeichneten PGs sind Elemente der trigonalen Lauegruppe $\bar{3}m$.

Ferroelektrika zeichnen sich dadurch aus, dass ihre Spontanpolarisierung durch Anlegen eines ausreichend hohen externen elektrischen Feldes umgekehrt werden kann. Das bedeutet, dass jeder ferroelektrische Kristall gleichzeitig sowohl pyro- als auch piezoelektrisch ist. Die Ferroelektrika können allerdings nicht an gewissen Symmetrieüberlegungen identifiziert werden, sondern sie müssen experimentell unter den Pyroelektrika gesucht werden. Die Spontanpolarisierung eines Ferroelektrikums existiert unterhalb einer kritischen Temperatur, der sogenannten „Curie-Temperatur“ T_c . Bei dieser Temperatur findet ein Phasenübergang statt, die Gitterparameter und die Kristallsymmetrie ändern sich [24], der Kristall wird paraelektrisch [23].

Ähnlich zu ferromagnetischen Domänen bilden sich auch ferroelektrische Domänen aus. Diese sind Bereiche, in denen die Richtung der Spontanpolarisierung gleich ist. In einem trigonalen Kristallsystem sind z. B. nur zwei zueinander antiparallele Spontanpolarisierungsrichtungen erlaubt. Ferroelektrische Nanokristalle sind kleiner als die charakteristische Domänengröße [25, 26]. Das bedeutet, dass sie eindomänig sind, wenn sie nicht von einem sehr lokalisierten und starken elektrischen Feld ortsselektiv umgepolt werden.

Die Spontanpolarisierung ist eine rein kollektive Eigenschaft eines Kristallgitters. Grundsätzlich ist hier die Frage, ob Pyro- und Ferroelektrika ihre Eigenschaften behalten, wenn die Einzelkristalle immer kleiner werden. Das Kollektiv wird immer kleiner, bis bei Nanokristallen irgendwann nur ein paar Dutzend Einheitszellen beitragen können. Es gibt zu diesem Thema veröffentlichte ab-initio-Kalkulationen, die insbesondere die Ferroelektrizität von nanoskaligen Perovskiten betrachten [6]. Diese Kalkulationen sagen ein Verschwinden der Spontanpolarisierung unterhalb einer kritischen Kristallgröße voraus: Die Curie-Temperatur koppelt an die Kristallgröße [9], so dass Kristalle unterhalb der kritischen Größe keine spontanpolarisierte Phase mehr haben können. Aufgrund der neuen, postulierten Eigenschaften der

Materialien unterhalb dieser kritischen Kristallgröße, wird sie als „superparaelektrische Grenze“ („superparaelectric limit“) bezeichnet. Für Perovskite, wie z. B. Bariumtitanat (BaTiO_3) oder Blei-Zirkonat-Titanat ($\text{Pb}[\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x}]\text{O}_3$), ergibt sich eine rechnerische superparaelektrische Grenze von etwa 10 nm [7]. Die tatsächliche Kristallgröße bei der Perovskite die superparaelektrischen Grenze erreichen ist teilweise unklar. In der Literatur gibt es widersprüchliche Daten: Die Werte reichen von unter 10 nm [27, 28] bis hin zu 120 nm [29]. Für LiNbO_3 sind nur wenige Arbeiten zu finden, die sich mit dem ferroelektrischen Verhalten nanoskaliger Kristalle beschäftigen, daher wird diese Fragestellung im Weiteren immer wieder auftauchen.

2.1.2 Lithiumniobat

Lithiumniobat (LiNbO_3) ist ein ferroelektrischer oxidischer Kristall mit der Schmelztemperatur $T_{\text{ST}} = 1520$ K [30]. Die erste Erwähnung von LiNbO_3 in der wissenschaftlichen Literatur findet man 1928 [31], die erste Beschreibung der ferroelektrischen Eigenschaften etwa zwanzig Jahre später [32]. Er besteht aus trigonalen Sauerstoffebenen, zwischen denen sich die Metallionen befinden. Bis zur Curie-Temperatur $T_c = 1411$ K sind die Metallionen gegenüber den Sauerstoffebenen entlang einer gemeinsamen Achse verschoben [33]. Unterhalb der Curie-Temperatur weist der Kristall in seiner ferroelektrischen Phase die Punktgruppe $3m$ auf, oberhalb der Curie-Temperatur ist er paraelektrisch mit der Punktgruppe $\bar{3}m$ (siehe dazu auch Abb. 2.1). Die Spontanpolarisierung beträgt bei Raumtemperatur $P_s = 0,71$ C/m² [34].

Kristallines LiNbO_3 ist synthetisch und kommt in der Natur sonst nicht vor. Volumenkristalle werden großtechnisch mit dem Czochralski-Verfahren aus einer Schmelze hergestellt. Die polare Achse, entlang derer die Ionen verschoben sind, und die auch gleichzeitig die Drehsymmetrieachse ist, wird im hexagonalen Koordinatensystem als „*c*-Achse“ bezeichnet, im kartesischen Koordinatensystem als „*z*-Achse“. Senkrecht dazu stehen die für diesen Kristall äquivalenten „*a*-“ und „*b*-Achsen“. Die *a*- und *b*-Achsen sind definiert durch die Verbindungen innerhalb einer Sauerstoffebene, mit einem 120°-Winkel zwischen sich. Die kartesischen Achsen definieren sich so, dass die *x*-Achse mit der *a*-Achse zusammenfällt und *y* als Linearkombination aus *a* und *b* gewählt wird, um Rechtwinkligkeit zu erzeugen. Für eine schematische Darstellung der Kristallstruktur und der Achsen siehe Abb. 2.2a. Abbildung 2.2b zeigt die Kristallstruktur in Aufsicht, entlang der *c*-Achse. Die *abc*-Darstellung ist nicht intuitiv, da sie nicht kartesisch ist, erleichtert aber Überlegungen, wenn es um Symmetrie-erzeugte Effekte geht.

Diese ausgeprägte Axialität des Kristalls ist in allen Materialeigenschaften wiederzufinden, z. B. auch in den anisotropen elektrischen Permittivitäten des Kristalls. Der relative Dielektrizitätstensor $\epsilon_{ij}^{(r,s)}$ hat für statische elektrische Felder, mit der Feldstärke *E*, die Komponenten $\epsilon_{11}^{(r,s)} = \epsilon_{22}^{(r,s)} = 84,1$ und $\epsilon_{33}^{(r,s)} = 28,1$ [30]. Für elektrische Felder im Frequenzbereich des sichtbaren Lichts, in dieser Arbeit zur Unterschei-

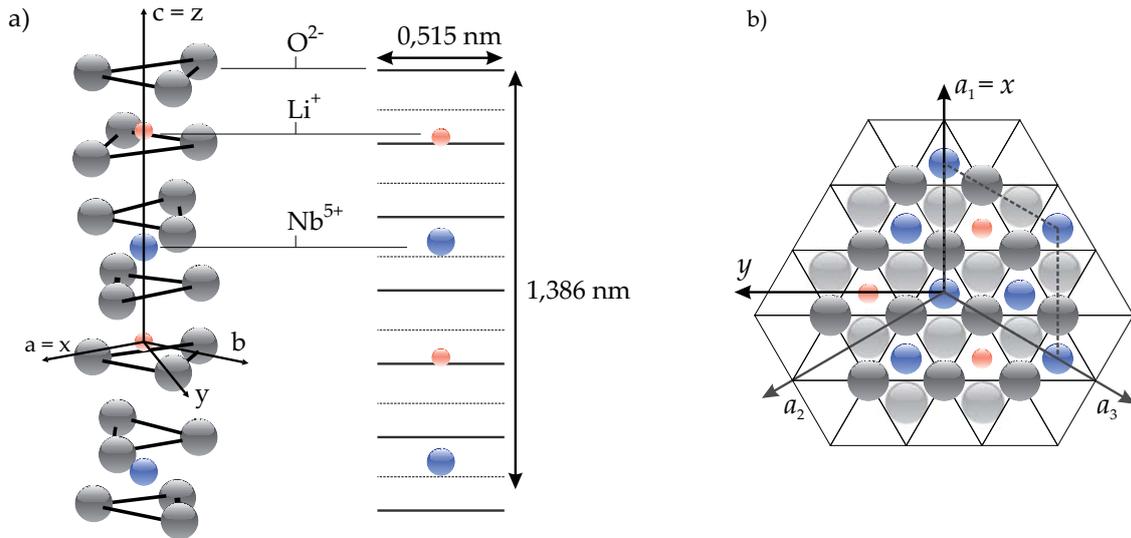


Abbildung 2.2: a) Kristallstruktur des LiNbO_3 , in Anlehnung an [30]. Die Sauerstoff-Ionen (hier in grau) bilden Ebenen aus. Die Mittelpositionen zwischen den Ebenen sind gestrichelt gekennzeichnet. Lithium ist hier in orange, Niob in blau dargestellt. Die c - bzw. z -Achse ist durch die Drehsymmetrieachse definiert. Die typischen hexagonalen Einheitszellengrößen sind in z - und x -Richtung eingetragen. b) Sicht entlang der c -Achse, die dunklen Sauerstoffatome machen die obere, die hellen die untere Sauerstoffebene aus. Die drei äquivalenten a -Achsen zeigen die dreizählige Drehsymmetrie. Senkrecht zu den a -Achsen existiert eine Spiegelachse. Gestrichelt ist die hexagonale Einheitszelle dargestellt.

dung durch \mathcal{E} bezeichnet, ist es üblich, die relative Permittivität als Brechungsindex $n = \sqrt{\epsilon^{(r,\nu)}}$ darzustellen, diese sind für LiNbO_3 in Tab. 2.1 aufgeführt.

λ [nm]	n_o	n_e
532	2,3247	2,2355
633	2,2866	2,2028
1064	2,1580	2,2407

Tabelle 2.1: Brechungsindizes von LiNbO_3 bei verschiedenen Wellenlängen λ bei $24,5^\circ\text{C}$ [30].

Dabei bezeichnet $n_e = \sqrt{\epsilon_{33}^{(r,\nu)}}$ den außerordentlichen Brechungsindex und $n_o = \sqrt{\epsilon_{11}^{(r,\nu)}} = \sqrt{\epsilon_{22}^{(r,\nu)}}$ den ordentlichen Brechungsindex.

Um die Leitfähigkeit der Nanokristalle abzuschätzen, wird hier die Leitfähigkeit von Volumenkristallen bei Raumtemperatur und ohne Beleuchtung $\sigma \approx 10^{-13} (\Omega\text{cm})^{-1}$ benutzt [35].

2.2 Probenpräparation

Das Ziel ist, Lithiumniobat-Nanokristalle herzustellen, mit einem Durchmesser kleiner als 50 nm und in trockener Pulverform. Die Pulverform wird benötigt, damit sie

in unterschiedliche Träger eingebracht werden können. Für eine sinnvolle Nutzung ist es notwendig, eine Herstellungsmethode zu wählen, die einige Gramm pro Ansatz erzeugen kann.

Zur Herstellung der Nanokristalle gibt es zwei grundsätzlich unterschiedliche präparative Ansätze: Man kann entweder mit makroskopischen Volumenkristallen starten und ihre Größe auf irgendeine Weise verringern, bis sie nanoskopisch werden. Diese Methode wird meist als „top-down“-Methode („von oben hinab“) bezeichnet. Oder man startet mit den chemischen Grundstoffen und synthetisiert daraus die einzelnen Nanokristalle. Diese Methode wird meist als „bottom-up“-Methode („von unten hinauf“) bezeichnet.

Wenn ein Material so leicht erhältlich ist, wie Czochralski-gezogene Lithiumniobatkristalle, dann ist die „top-down“-Methode auf den ersten Blick sehr attraktiv. Die Ausgangskristalle sind sehr leicht, preiswert, in beliebigen Mengen, mit genau spezifizierter Qualität und chemischer Zusammensetzung zu beschaffen. Hier ist die Forderung nach ausreichender Menge also sehr leicht zu erfüllen. Tatsächlich finden sich auch einige wissenschaftliche Arbeiten, die nanokristallines LiNbO_3 durch Hochenergie-Kugelmahlen herstellen [36–39]. Dieser Weg wurde zunächst auch für diese Arbeit verfolgt. Es stellt sich aber heraus, dass Kristallgrößen kleiner als 100 nm nur durch sehr lange und intensive Mahlprozeduren zu erreichen sind. Selbst wenn sie erreicht werden, besitzen die Kristalle alles andere als eine sphärische Morphologie. Kleine Kristallgrößen sind nur erzielbar, wenn Abrieb des Mahlwerkzeugs in Kauf genommen wird.

Ein Problem stellt auch der Mahlmechanismus dar. Unterhalb einer gewissen Größe brechen die Kristalle nicht mehr. Stattdessen werden die obersten Lagen des Kristalls durch die mechanischen Belastungen amorphisiert und dann abgeschert. Ein Nachweis dieses Mechanismus an gemahlenden, nanostrukturierten LiNbO_3 findet sich z. B. bei Heitjans et al. [40]. Ein Großteil des Pulvers, welches am Ende des Mahlvorgangs gewonnen wird, ist weder kristallin noch LiNbO_3 . Es ist stattdessen ein Gemisch aus kristallinem Lithiumniobat, amorphem Lithiumniobat, Lithiumoxid, Nioboxid und Bestandteilen des Mahlwerkzeuges in variablen Anteilen.

Dieses ernüchternde Ergebnis des intuitiveren Ansatzes bringt somit den „bottom-up“-Ansatz in den Vordergrund. In der Fachliteratur finden sich sehr unterschiedliche Methoden, LiNbO_3 -Nanokristalle zu synthetisieren, z. B. Sol-Gel-Synthese [41, 42], weich-chemische Ansätze [43] und hydrothermale Ansätze [44]. Von diesen verschiedenen Methoden ist die Sol-Gel-Synthese die wohl robusteste, und die hergestellte Menge lässt sich leicht auf mehrere Gramm skalieren. Zusätzlich erzeugt sie die Partikel in Pulverform. Ein Nachteil der Sol-Gel-Synthese ist jedoch, dass die Partikel unmittelbar nach der Kristallisation agglomeriert vorliegen. Bevor sie verwendet werden können, müssen sie vereinzelt werden. Insgesamt verbleibt jedoch die Sol-Gel-Synthese als der sinnvollste „bottom-up“-Ansatz.