

**Untersuchungen zur Züchtung und Realstruktur
der Hochtemperatursupraleiter-Substratkristalle
NdGaO₃, SrLaGaO₄ und SrPrGaO₄**

Von dem Fachbereich Geowissenschaften und Geographie
der Universität Hannover

zur Erlangung des Grades eines

DOKTORS DER NATURWISSENSCHAFTEN

Dr. rer. nat.

genehmigte Dissertation

von

Dipl.-Kristallograph Reinhard Uecker

geboren am 11.05.1951 in Güstrow

2000

Referent: Prof. Dr. habil. J.-Chr. Buhl,
Institut für Mineralogie der Universität Hannover

Korreferent: Prof. Dr.-Ing. habil. W. Schröder,
Institut für Kristallzüchtung Berlin

Tag der Promotion: 28.06.2000

Zusammenfassung

Die Kristalle NdGaO_3 , SrLaGaO_4 und SrPrGaO_4 gehören zu den gegenwärtig favorisierten Substraten für Hochtemperatursupraleiter-Schichten. Zu NdGaO_3 und SrLaGaO_4 gibt es bereits eine Reihe von Publikationen, SrPrGaO_4 ist hier zum ersten Mal als Einkristall gezüchtet worden. Allen drei Materialien ist gemeinsam, daß ihrer guten Eignung als Substrat bisher ungeklärte Probleme bei ihrer Verfügbarkeit in geeigneter Perfektion bzw. Größe gegenüberstanden.

Die entsprechenden Realstrukturprobleme sind beim NdGaO_3 die Zwillingsbildung, bei SrLaGaO_4 und SrPrGaO_4 sind es Verteilungsinhomogenitäten. Sie hängen mit den Züchtungsbedingungen und dem Schmelz- und Kristallisationsverhalten der einzelnen Materialien zusammen.

Zur Zwillingsbildung beim NdGaO_3 kommt es dadurch, daß sich durch ungeeignete thermische Bedingungen beim Anschmelzen ein stark unterkühltes Gebiet vor dem Kristallkeim ausbildet, in dem die Kristallisation spontan beginnt. Da NdGaO_3 auf Grund seiner pseudokubischen Struktur zur Zwillingsbildung neigt, wird diese spontane Kristallisation zu ihrem Auslöser. Durch Modifizierung der Temperaturgradienten und durch Nachsetzen des Keimes gelang es, eine Züchtungstechnologie für NdGaO_3 zu entwickeln, durch die die Zwillingsbildung reproduzierbar vermieden wird.

SrLaGaO_4 und SrPrGaO_4 schmelzen inkongruent. Deshalb sind die erzielbaren Kristallausbeuten durch den nach einer bestimmten Kristallisationsdauer unvermeidbaren Einschluß von Eutektikum prinzipiell begrenzt. Durch thermische Untersuchungen und die Identifizierung von vier bisher unbekanntem Verbindungen, die die Kristallisation beider Materialien begleiten, konnten die Phasendiagramme für SrLaGaO_4 und SrPrGaO_4 erstellt werden. Durch ihre Aussagen zur optimalen Zusammensetzung der Schmelze und zur Kristallisationstemperatur bilden sie die Grundlage für die Züchtung dieser Kristalle in guter Perfektion und Größe. Die Kristallisation von SrLaGaO_4 erfolgt in einem quasibinären System $\text{Sr}_2\text{LaGaO}_5$ - $\text{SrLa}_2\text{Ga}_2\text{O}_7$. Zumindest nahe dem entsprechenden Schnitt SrO - PrGaO_3 des ternären Phasendiagramms SrO - Pr_2O_3 - Ga_2O_3 verläuft die Kristallisation von SrPrGaO_4 .

Im Gegensatz zur SrPrGaO_4 -Kristallisation muß die SrLaGaO_4 -Kristallisation durch ein kinetisches Phasendiagramm beschrieben werden, da die thermodynamischen Zustandsvariablen beim Kristallwachstum durch die Kinetik der Phasenbildung so stark modifiziert werden, daß zur Kristallisation erhebliche Unterkühlungen notwendig sind. Durch sie verschiebt sich die zur Züchtung benötigte Schmelzzusammensetzung in eigentlich ungeeignete Bereiche. Die SrPrGaO_4 -Kristallisation ist hingegen durch das übliche thermodynamische Phasendiagramm beschreibbar.

In beiden Materialien wurden streifenförmige Verteilungsinhomogenitäten beobachtet. Beim SrLaGaO_4 sind sie durch Einschlüsse von Eutektikum verursacht, beim SrPrGaO_4 sind es Einschlüsse von Pr^{4+} -Verbindungen, die dadurch entstehen, daß bei der Kristallzüchtung mit den dreiwertigen vierwertige Praseodymionen im Gleichgewicht vorliegen. Diese Fremdphasen führen zu konstitutioneller Unterkühlung. Da sie bevorzugt in den Wachstumsfacetten eingebaut werden, verursachen sie streifenförmige Gitterverzerrungen.

Schlagwörter: Kristallzüchtung, HTSL-Substrate, inkongruent schmelzende Materialien

Abstract

The crystals NdGaO_3 , SrLaGaO_4 and SrPrGaO_4 are among to the most important substrates for high- T_c superconductor films. NdGaO_3 and SrLaGaO_4 crystals are reported for some years but SrPrGaO_4 single crystals were grown for the first time within the scope of this work. Regardless of their good suitability as substrates all these three materials raise hitherto unexplained problems in availability of suited perfection and size.

The corresponding real structure problems in NdGaO_3 crystals are twin formation, in SrLaGaO_4 and SrPrGaO_4 crystals there are inhomogeneities of distribution. They are related to the growth conditions and to the melting and crystallization behavior.

Twin formation in NdGaO_3 is caused by unsuited thermal conditions during the seeding stage. In the melt, in front of the seed there exists a strongly supercooled area where the crystallization starts spontaneously. NdGaO_3 tends to twin formation because of its pseudocubic structure and in the case of not optimal growth conditions twin formation is released. A crystal growth technology was developed including modification of the temperature gradients and dipping of the seed to such depth that all rapidly grown material was remelted. This way twin formation in NdGaO_3 was suppressed reproducibly.

SrLaGaO_4 and SrPrGaO_4 melt incongruently. Therefore the achievable yield of single crystal material is limited by the inclusion of eutectic which becomes unavoidable after crystallizing a certain fraction of starting material. From thermoanalytical measurements and identification of those phases that accompany the crystallization process by X-ray diffraction, the phase diagrams of both compounds could be compiled. These provide information on the optimum melt composition and the crystallization temperature they as basis for the growth of the crystals in good perfection and size. The crystallization of SrLaGaO_4 takes place in a pseudobinary system $\text{Sr}_2\text{LaGaO}_5$ - $\text{SrLa}_2\text{Ga}_2\text{O}_7$. Very close to the corresponding section SrO - PrGaO_3 of the ternary phase diagram SrO - Pr_2O_3 - Ga_2O_3 proceeds the crystallization of SrPrGaO_4 .

In opposition to the SrPrGaO_4 crystallization the crystallization of SrLaGaO_4 must be described by a kinetic phase diagram because the thermodynamic variables of condition of the crystallization are strongly affected by the kinetics of the phase formation. Therefore the required supercooling for crystallization is as high that the melt composition must be shifted in rather unsuited regions. The crystallization of SrPrGaO_4 can be described by a common thermodynamic phase diagram.

In both materials stripe-like inhomogeneities of distribution were observed. In SrLaGaO_4 they are caused by inclusions of eutectic. In SrPrGaO_4 they are due to compounds which contain Pr^{4+} ions. Pr^{4+} ions occur in equilibrium state with Pr^{3+} ions during the crystal growth. These foreign phases lead to constitutional supercooling. Because they are mainly included in the growth facets they cause stripe-like distortions of the lattice.

Keywords: Crystal growth, HTSC substrates, incongruently melting materials

Inhalt

A.	Einleitung	1
B.	Auswahl der YBCO-Substratmaterialien	5
B.1.	Auswahl der Substrate nach ihrer Anwendungsrelevanz	5
B.1.1.	Die Perowskitstruktur	5
B.1.2.	Struktur von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$	7
B.1.3.	Auswahl der YBCO-Substrate	8
B.1.3.1.	Klassische Substrate vom Perowskittyp ABO_3	9
B.1.3.2.	Substratkristalle vom Typ ABCO_4 mit Pseudoperowskitstruktur	11
B.2.	Realstrukturprobleme von NdGaO_3 , SLG und SPG	14
B.2.1.	Realstrukturphänomene	15
B.2.2.	Zwillingsbildung bei NdGaO_3 -Kristallen	15
B.2.3.	Verteilungsinhomogenitäten in SLG- und SPG-Einkristallen	16
C.	Kristallzüchtung nach der Czochralski-Methode	17
D.	Untersuchungen zur Züchtung und Realstruktur von NdGaO_3	21
D.1.	Literaturauswertung	21
D.1.1.	Kristallzüchtung	21
D.1.2.	Zwillingsbildung	22
D.1.2.1.	Zwillingstypen	24
D.2.	Präparation des Ausgangsmaterials	28
D.3.	Kristallzüchtung	29
D.3.1.	Züchtungsbedingungen	29
D.3.2.	Erhaltene Kristalle	31
D.4.	Zwillingsbildung	33
D.5.	Zwillingsvermeidung	36
D.6.	Züchtungstechnologie von NdGaO_3	37
E.	Untersuchungen zur Züchtung der ABCO_4 -Kristalle	38
E.1.	SLG	38
E.1.1.	Literaturauswertung	38
E.1.2.	Präparation des Ausgangsmaterials	39
E.1.3.	Züchtungsbedingungen	40
E.1.4.	Zusammensetzung der Ausgangsschmelze	40

E.1.4.1.	Untersuchung zur Ausdehnung des Gebietes zur SLG-Züchtung geeigneter Schmelzzusammensetzungen	41
E.1.4.2.	Züchtung in 2. Generation	46
E.1.5.	Kristallwachstum von SLG	48
E.1.5.1.	Untersuchungen zum Phasenvorkommen bei der SLG-Züchtung	49
E.1.5.1.1.	Fremdphasenbildung bei Züchtung aus Schmelzen, deren Zusammensetzung zu dicht an der Kristallzusammensetzung lag	51
E.1.5.1.2.	Fremdphasen, die bei der Kristallisation aus Schmelzen auftraten, deren Zusammensetzung nahe der eutektischen liegt	53
E.1.5.1.3.	Lage des Schnittes, auf dem die Kristallisation von SLG abläuft im ternären Phasendiagramm SrO-La ₂ O ₃ -Ga ₂ O ₃	57
E.1.5.2.	DTA-TG-Untersuchungen zum Schmelz- und Kristallisationsverhalten von SLG	57
E.1.5.2.1.	Meßbedingungen	58
E.1.5.2.2.	Untersuchungen und Ergebnisse	59
E.1.5.2.2.1.	Schmelz- und Kristallisationsverhalten von SLG	60
E.1.5.2.2.2.	Sinterprobe der Idealzusammensetzung SrLaGaO ₄	61
E.1.5.2.2.3.	Zur SLG-Züchtung optimal geeignete Schmelze	62
E.1.5.3.	Phasendiagramm der SLG-Kristallisation	64
E.1.6.	Züchtungstechnologie von SLG	66
E.2.	SPG	66
E.2.1.	Literaturauswertung	66
E.2.2.	Präparation des Ausgangsmaterials	67
E.2.3.	Züchtungsbedingungen	67
E.2.4.	Zusammensetzung der Ausgangsschmelze	68
E.2.4.1.	Untersuchung zur Ausdehnung des Gebietes geeigneter Schmelzzusammensetzungen für die SPG-Züchtung	69
E.2.4.1.1.	Kristalle aus Schmelzen mit einem Strontiumoxid-Galliumoxid-Verhältnis > 1,84	71
E.2.4.1.2.	Kristalle aus Schmelzen mit einem deutlich verringertem Strontiumoxid-Galliumoxid-Verhältnis	71
E.2.4.2.	Züchtung in 2. Generation	73
E.2.5.	Kristallwachstum von SPG	74
E.2.5.1.	Untersuchungen zum Phasenvorkommen bei der SPG-Züchtung	74

E.2.5.1.1.	Fremdphasenbildung bei Züchtung aus Schmelzen, deren Zusammensetzung durch ein SrO : Ga ₂ O ₃ -Verhältnis > 1,84 gekennzeichnet ist	76
E.2.5.1.1.1.	EDX-Untersuchungen des mehrphasigen Kristallanfangs von SPG	77
E.2.5.1.2.	Fremdphasenbildung bei Züchtung aus Schmelzen, deren Zusammensetzung durch ein SrO : Ga ₂ O ₃ -Verhältnis < 1,69 gekennzeichnet ist	78
E.2.5.1.3.	Lage des Schnittes, der die SPG-Kristallisation beschreibt im ternären Zustandsdiagramm SrO-Pr ₂ O ₃ -Ga ₂ O ₃	81
E.2.5.2.	DTA-TG-Untersuchungen zum Schmelz- und Kristallisationsverhalten von SPG	82
E.2.5.2.1.	Meßbedingungen	82
E.2.5.2.2.	Untersuchungen und Ergebnisse	83
E.2.5.2.2.1.	Schmelz- und Kristallisationsverhalten von SPG	83
E.2.5.2.2.2.	Optimal zusammengesetzte Ausgangsschmelze	85
E.2.5.3.	Ablauf der SPG-Kristallisation	89
E.2.6.	Züchtungstechnologie von SPG	90
F.	Untersuchungen zur Realstruktur der ABCO ₄ -Kristalle	91
F.1.	Streifenförmige Verteilungsinhomogenitäten	91
F.2.	Streifenbildung in Kristallen	92
F.3.	Identifizierung der Fremdphasen	93
F.3.1.	Fremdphasen im SLG	94
F.3.2.	Fremdphasen im SPG	95
F.4.	Facettenwachstum	99
F.4.1.	Entstehung von Facetten	100
F.4.1.1.	Facettenbildung am SLG	102
F.4.1.2.	Facettenbildung am SPG	104
F.5.	Entstehung der Verteilungsinhomogenitäten	106
F.5.1.	Verteilungskoeffizienten	106
F.5.2.	Konstitutionelle Unterkühlung	108
F.6.	Streifenwachstum von SLG und SPG	112
F.7.	Auswirkungen der Streifenbildung auf die Kristallstruktur	115
G.	Kristallographische und physikalische Eigenschaften von SLG und SPG	117
H.	Anhang	118
H.1.	Röntgenpulveraufnahmen	118
H.2.	Literaturverzeichnis	124

A. Einleitung

Die vorliegende Arbeit befaßt sich mit Untersuchungen zur Züchtung von oxidischen Substratkristallen für Hochtemperatursupraleiter-Schichten sowie mit Untersuchungen zu ihrer Realstruktur. Die ausgewählten Kristalle gehören zu den favorisierten Substraten besonders für den derzeit wichtigsten Vertreter der HTSL, die Verbindung $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ (YBCO). Ihre Verfügbarkeit in geeigneter Perfektion und Größe wird jedoch durch Probleme eingeschränkt, die entweder mit den Materialeigenschaften selbst bzw. mit den Züchtungsbedingungen zusammenhängen. Da diese Probleme oft auch für die Züchtung anderer Mischoxidkristalle relevant sind, sind evtl. einige der hier angestrebten Erkenntnisse übertragbar.

Die Untersuchungen sollen entweder in die erstmalige Züchtung als Einkristall oder die Erarbeitung einer reproduzierbaren Züchtungstechnologie von qualitativ hochwertigen Einkristallen münden. Bei diesen Kristallen handelt es sich um NdGaO_3 , SrLaGaO_4 und SrPrGaO_4 , die sämtlich eine Pseudoperowskitstruktur analog zur abzuscheidenden Schicht haben.

YBCO wird sowohl als Massivkristall aus der Schmelzlösung, als auch als einkristalline dünne Schicht synthetisiert. Die Abscheidung von dünnen YBCO-Schichten wird für viele Anwendungen favorisiert, da die Züchtung supraleitender Einkristalle bzw. Drähte aus diesem Material äußerst schwierig und teuer ist [1], und z.B. die kritischen Stromdichten hier größer sind ($j_c \geq 10^6 \text{ A cm}^{-2}$ bei 77 K) als in YBCO-Massivkristallen ($j_c = 10^3 - 10^5 \text{ A cm}^{-2}$ bei 77 K) [2].

Die Bedeutung der Hochtemperatur-Supraleiter und damit auch ihrer Substrate, die mit ihren physikalischen, chemischen und kristallographischen Eigenschaften entscheidend Wachstum und Perfektion der abzuscheidenden Schicht beeinflussen, wird aus der starken Expansion dieses Forschungsgebietes ersichtlich. Ihnen wird ein wirtschaftlicher Durchbruch nach dem Jahr 2000 prognostiziert, der bis zum Jahr 2020 ein jährliches Marktvolumen von etwa 125 Milliarden Dollar realisieren soll [3].

Das Phänomen der Supraleitung entdeckte H.K.Onnes im Jahre 1911 [4]. Im Verlaufe seiner erfolgreichen Versuche zur Heliumverflüssigung stellte er fest, daß Quecksilber bei 4,1 K schlagartig seinen Ohm'schen Widerstand verlor (Nobelpreis 1913). Da die verlustfreie Stromleitung ein äußerst attraktives Ziel, die Heliumverflüssigung aber eine sehr teure und aufwendige Technologie ist, suchte man in der Folgezeit nach Materialien, deren Sprungtemperatur höher lag. So wurde in den folgenden Jahrzehnten bei über vierzig Elementen (z.B. Niob mit $T_c = 9,2 \text{ K}$), organischen Verbindungen und mehreren tausend Legierungen und Ke-

ramiken (Oxide, Carbide, Sulfide, Nitride, Telluride) der Effekt der Supraleitung entdeckt [5]. Die Entwicklung stagnierte aber lange Zeit bei der maximal erreichten Sprungtemperatur von $T_c = 23 \text{ K}$ (Nb_3Ge). Der Durchbruch auf diesem Gebiet gelang erst 1986 Johann Georg Bednorz und Karl Alex Müller [6] mit einer völlig neuen Materialklasse, die sich durch komplexe kristallographische Strukturen von ihren Vorgängern unterschied (Nobelpreis 1987). Sie stellten in dem von ihnen als Keramik synthetisierten Cuprat $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ bereits ab einer Sprungtemperatur von 35 K Supraleitung fest. Schon ein Jahr danach gelang die Darstellung des Cuprates $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$, das für $0 \leq x \leq 0,5$ bei Raumtemperatur metallisch leitend und ab einer Sprungtemperatur von 92 K supraleitend ist [7]. Damit waren die Hochtemperatursupraleiter entdeckt, die im Bereich des flüssigen Stickstoffs (77 K) arbeiteten, der als Kühlmittel wesentlich einfacher zu handhaben und deutlich billiger als Helium ist. Die Stickstoff-Arbeitstemperatur öffnete den verschiedensten Anwendungen ein weites Feld, und die Hochtemperatursupraleiter-Forschung nahm basierend auf den Cupraten eine rapide Entwicklung. Gegenwärtig werden vier Cuprat-Familien untersucht [s. 1], von denen YBCO der wichtigste Vertreter der Hochtemperatursupraleiter bis heute ist.

Das Verständnis der grundlegenden Mechanismen der Hochtemperatursupraleitung ist noch sehr unvollständig. Keine der bisherigen Theorien kann die beobachteten Hochtemperatursupraleiter-Eigenschaften umfassend erklären [8]. Göpel subsummiert den aktuellen Stand wie folgt [9]: Bei einer Temperatur $T < T_c$ bilden Elektronen sog. Cooper-Paare. Ihre Bildung stellt man sich folgendermaßen vor: Durch seine Ladung erzeugt ein Elektron in seiner Umgebung eine elastische Verzerrung des Gitters, d.h. der positiven Atomrümpfe. Bewegt sich das Elektron durch das Gitter, so muß sich die Gitterverzerrung mitbewegen, d.h. es entsteht eine Elektron-Phonon-Kopplung. In den Cooper-Paaren gibt es nun ein zweites Elektron, das durch diese Gitterverzerrung fest an das erste Elektron gekoppelt wird. Da die Elektronen in den Cooper-Paaren durch Phononen aneinander gekoppelt sind, können Cooper-Paare nicht an Phononen, also Gitterschwingungen, gestreut werden. Dadurch wird ihre Beweglichkeit unterhalb einer kritischen Temperatur unendlich groß, d.h. der elektrische Widerstand verschwindet.

Die Anwendung der supraleitenden YBCO-Schichten liegt vorrangig in der Mikrowellentechnik. Hier werden sie als Leitungen, Resonatoren und HF-Filter für den Satellitenfunk eingesetzt. In der Mikroelektronik werden sie als Kontakte und als Bauelemente für ultraschnelle Signalverarbeitung genutzt. SQUIDs (Superconducting Quantum Interference Devices) dienen als extrem magnetfeldempfindliche Sensoren, die u.a. in der Medizin Femtotesla-

Magnetfelder von Herz und Gehirn detektieren können [10]. YBCO-Schichten finden desweiteren Anwendung als Detektoren von langwelliger IR-Strahlung ($>20 \mu\text{m}$) und als Hochstrombegrenzer. Eindomänige, a-Achsen orientierte YBCO-Schichten sind die Voraussetzung für die Herstellung von planaren Mehrschicht-Bauelementen auf der Basis des Josephson-Kontaktes [11].

Die Abscheidung einkristalliner YBCO-Schichten auf einkristallinen Substraten ist sowohl aus der Gasphase mittels physikalischer (Sputtertechniken, laser ablation, MBE usw.) oder chemischer Methoden (CVD, MOCVD usw.), als auch aus der flüssigen Phase (LPE) möglich [12]. Einen Überblick über das Wachstum von hochtemperatursupraleitenden Schichten gibt Phillips [13].

Für die Realisierung moderner Dünnschichttechnologien bei den Hochtemperatursupraleitern sind das Auffinden geeigneter Substrate und ihre Verfügbarkeit Grundbedingung. Dabei existieren ungeachtet der Abscheidungsmethode mehrere Forderungen an das Substratmaterial, deren Erfüllung wesentlichen Einfluß auf den Erfolg der Herstellung der einkristallinen Epitaxieschichten hat [14].

- Die wichtigste Forderung an das Substrat besteht in einem möglichst hohen Vorgabegrad der kristallinen Information. Das bedeutet, das Substrat sollte grundsätzlich isostrukturell mit dem Hochtemperatursupraleiter sein (ansonsten wird oft mit einer zusätzlichen Zwischenschicht gearbeitet, die die Strukturkompatibilität zwischen Schicht und Substrat verbessern soll). Da alle bekannten oxidischen Hochtemperatursupraleiter eine Pseudoperowskitstruktur haben, wird das Substrat vom gleichen Strukturtyp gewünscht, wobei die Gitterfehlpassung (mismatch) zwischen Epitaxietemperatur (bis 1300 K) und Arbeitstemperatur (4 oder 77 K) möglichst kleiner als 0,2 % sein sollte.
- Die obige Forderung schließt ähnliche thermische Ausdehnungskoeffizienten von YBCO ($11 - 13 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) und Substrat ein.
- Phasenumwandlungen dürfen wegen der Gefahr von Zwillingsbildung im Bereich zwischen Schmelztemperatur des Substrats ($\leq 2100^\circ\text{C}$) und Arbeitstemperatur von YBCO (4 oder 77 K) nicht auftreten.
- Gute chemische und thermische Stabilitäten minimieren unerwünschte Reaktionen zwischen Substrat und Schicht beim Epitaxieprozeß.
- Eine gute mechanische Festigkeit erleichtert vor allem die Präparation einer hohen Oberflächenqualität des Substrates.

- Zur erfolgreichen Nutzung der elektronischen Eigenschaften der YBCO-Schicht sind geeignete dielektrische Eigenschaften beim Substrat Voraussetzung (Dielektrizitätskonstante $\epsilon < 20$, Mikrowellenverluste $\tan \delta < 10^{-3}$).
- Für bestimmte Anwendungen (Josephson-Elemente) werden nahezu atomar ebene Oberflächen benötigt und damit Substratoberflächen, die diese Ebenheiten ermöglichen. Das schließt entsprechende Forderungen an die Realstruktur des Substrates ein.
- Die wichtigste Forderung aus Sicht der Züchtbarkeit mittels des anzustrebenden Einsatzes des Czochralski-Verfahrens sind Schmelztemperaturen $T_m < 2100^\circ\text{C}$. Für hohe Kristallausbeuten ist es außerdem günstiger, wenn das Material kongruent schmilzt. Dadurch entfallen die bei inkongruent schmelzenden Verbindungen oft langwierige Suche nach einer geeigneten Zusammensetzung der Ausgangsschmelze und die Begrenzung in der erzielbaren Ausbeute. Die Nutzung des Czochralski-Verfahrens ermöglicht außerdem die Züchtung von Kristallen mit teilweise erheblichen Abmaßen, wie sie z.B. zur Vergrößerung des zu untersuchenden Areals durch SQUID's notwendig sind (bis 3 Zoll Durchmesser).
- Gegenwärtig ist die Reproduzierbarkeit guter Schichtqualitäten noch eines der Hauptprobleme der YBCO-Abscheidung [15]. Deshalb ist anzustreben, daß qualitativ hochwertige Substrate mit geringer Realstruktur-Defektdichte auch reproduzierbar herstellbar sind.
- Die Substrate sollen aus ökonomischen Gründen in großer Stückzahl zur Verfügung gestellt werden können.

Obiger Katalog ist als Maximalforderung anzusehen. Die simultane Erfüllung aller Forderungen ist bis jetzt mit keinem Substrat gelungen, d.h. ein Idealsubstrat gibt es mit hoher Wahrscheinlichkeit nicht. Es wurden bis heute eine Vielzahl von infrage kommenden Materialien untersucht, von denen einige Vertreter mehrere der wichtigen Forderungen gleichzeitig erfüllten. Ihre Verfügbarkeit mit den gewünschten Parametern ist jedoch oftmals durch Probleme bei ihrer Herstellung eingeschränkt. Hier setzen die vorliegenden Untersuchungen an, um wichtige Kandidaten für YBCO-Substrate besser zugänglich zu machen bzw. neue Kandidaten zu erschließen.

B. Auswahl der YBCO-Substratmaterialien

Die hier vorgestellten Untersuchungen wurden an drei Vertretern aus zwei Perowskitfamilien vorgenommen, die aus einer Vielzahl von YBCO-Substratkristallen aufgrund ihrer hohen Anwendungsrelevanz und interessanter Kopplungen zwischen Züchtungsproblematik und Realstruktur hervorstechen. Die ausgewählten Substratkristalle gehören zu den kristallzüchterisch interessantesten Materialien ihrer Strukturfamilien.

B.1. Auswahl der Substrate nach ihrer Anwendungsrelevanz

Die Auswahl nach hoher Anwendungsrelevanz der YBCO-Substrate bedeutet in erster Linie Auswahl unter strukturellen Aspekten (Strukturkompatibilität: misfit, thermische Ausdehnungskoeffizienten, Phasenumwandlungen) und nach dielektrischen Parametern, berücksichtigt aber auch ihre Züchtbarkeit.

B.1.1. Die Perowskitstruktur

Die Klasse der sog. 123 Hochtemperatur-Supraleiter, einschließlich ihres wichtigsten Vertreters $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$, besitzt eine Pseudoperowskitstruktur, die damit auch für jedes potentielle Substrat gefordert ist. Besonders die Verbindungen vom Typ ABX_3 (A ist das größere, B das kleinere Kation, und X ist das Anion) treten häufig im Perowskit-Strukturtyp auf. Die ideale kubische Perowskitstruktur wird wie folgt beschrieben: Die größeren Kationen A bilden die Ecken eines Würfels, in dessen Mittelpunkt sich das kleinere Kation B befindet. Die Anionen X sind auf den Flächenmitten lokalisiert. Damit wird das A-Ion von jeweils 12 X-Ionen in Form eines Kubooktaeders koordiniert, den X-Ionen sind jeweils vier A-Ionen und zwei B-Ionen benachbart. Dementsprechend ist die kristallchemische Formel $\text{A}^{[12]}\text{B}^{[6]}\text{O}_3^{[4+2]}$ [16]. Abbildung 1 zeigt diese „Idealstruktur“ für CaTiO_3 .

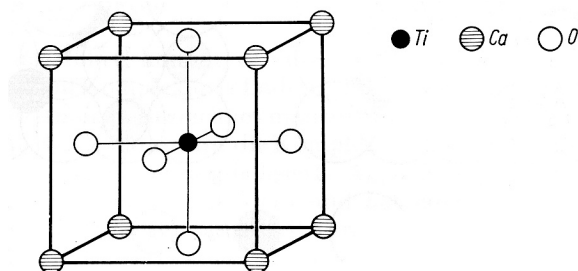


Abbildung 1: Ideale kubische Perowskitstruktur mit Ca in 0,0,0 [s. 16, S. 161]

Der Idealtypus der Perowskit-Struktur ($Pm\bar{3}m$, $a_0 \approx 3,8 \text{ \AA}$, $Z = 1$) ist aber nur selten verwirklicht, und zwar bei sehr großem A-Ion (K, Sr, Ba, Pb) bzw. bei hoher Temperatur. Häufig bilden sich Überstrukturen durch Verdopplung oder Vervierfachung der Gitterkonstanten in eine Raumrichtung. Bei kleinerem A-Ion (Ca, Na, Cd etc.) herrscht bei Zimmertemperatur eine rhombisch (bzw. monoklin u.a.) deformierte Struktur vor [17]. Die Ursache hierfür liegt darin, daß nach Goldschmidt [18] in der aus der Koordinationsgeometrie abgeleiteten Beziehung der Radiensummen

$$R_A + R_X = \sqrt{2}(R_B + R_X) \quad (1)$$

gewisse Toleranzen zulässig sind. Die Perowskitstruktur kann auch dann noch auftreten, wenn die Bedingung

$$R_A + R_X = t\sqrt{2}(R_B + R_X) \quad (2)$$

mit einem Toleranzfaktor $t = 0,8 - 1,1$ erfüllt ist.

Dadurch gibt es eine beträchtliche Anzahl von Varianten bzw. Abwandlungen der Perowskitstruktur, in denen die ursprüngliche Struktur verzerrt, d.h. die Symmetrie in charakteristischer Weise vermindert ist. Die hochsymmetrische Perowskitstruktur ist somit als der Repräsentant einer ganzen Familie von niedriger symmetrischen Strukturen anzusehen. Selbst der Perowskit CaTiO_3 hat bei Raumtemperatur nicht die ideale kubische Struktur der Hochtemperaturphase, sondern eine etwas deformierte, rhombische Struktur mit der Raumgruppe $Pcmm$ und $a_0 = 5,37 \text{ \AA}$; $b_0 = 7,64 \text{ \AA}$; $c_0 = 5,44 \text{ \AA}$ sowie $Z = 4$. Sein Toleranzfaktor t liegt bei 0,97.

Die Verzerrung der Perowskitgitter veranlaßt die X-Ionen und manchmal auch die B-Ionen, ihre „idealen“ Gitterplätze zu verlassen. Die Oktaeder aus B- und X-Ionen, die ursprünglich eine ideale Geometrie sowie einen BXB-Winkel von 180° hatten, werden verzerrt und verdrehen sich gegeneinander, um die „Hohlräume“ um die Kationen A zu verkleinern.

Ein Typikum der Perowskit-Strukturfamilie ist, daß viele hierzu gehörenden Verbindungen Phasenübergänge innerhalb dieser Strukturfamilie zeigen, die durch geringe Verschiebungen der Atompositionen zustande kommen. Eine weitere typische Erscheinung besteht darin, daß sich die Wertigkeiten der Ionen fast beliebig supplementieren können (z.B. die Mischoxide $\text{A}^{2+}\text{B}^{4+}\text{O}_3$, $\text{A}^{3+}\text{B}^{3+}\text{O}_3$ und $\text{A}^{1+}\text{B}^{5+}\text{O}_3$) [s. 16].

B.1.2. Struktur von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$

$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ kristallisiert in einer Defekt-Perowskitstruktur mit einer großen Zahl von Sauerstoffstellen. Mit abnehmendem Sauerstoffgehalt sinkt die kritische Sprungtemperatur T_c [19]. Durch die Verzerrung der Perowskitstruktur sind das Symmetriezentrum der Hochtemperatursupraleiter-Elementarzelle und damit der Ursprung der Elementarzelle gegenüber der klassischen Perowskitbeschreibung um $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$ verschoben (s. Abbildung 2a). Wie in [20] ausgeführt, besteht die Elementarzelle der supraleitenden orthorhombischen YBCO-Tiefemperaturphase aus drei „defekten“ Perowskitwürfeln bei denen Cu die Würfecken besetzt, Ba sich in den Mitten der beiden äußeren und Y sich in der Mitte des inneren Würfels befindet. Sauerstoff sitzt auf den Kantenmitten, wobei der $0, 0, \frac{1}{2}$ - und der $\frac{1}{2}, 0, 0$ -Platz unbesetzt bleiben (s. Abbildung 2b). Aus dieser Besetzung ergibt sich die Summenformel $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$.

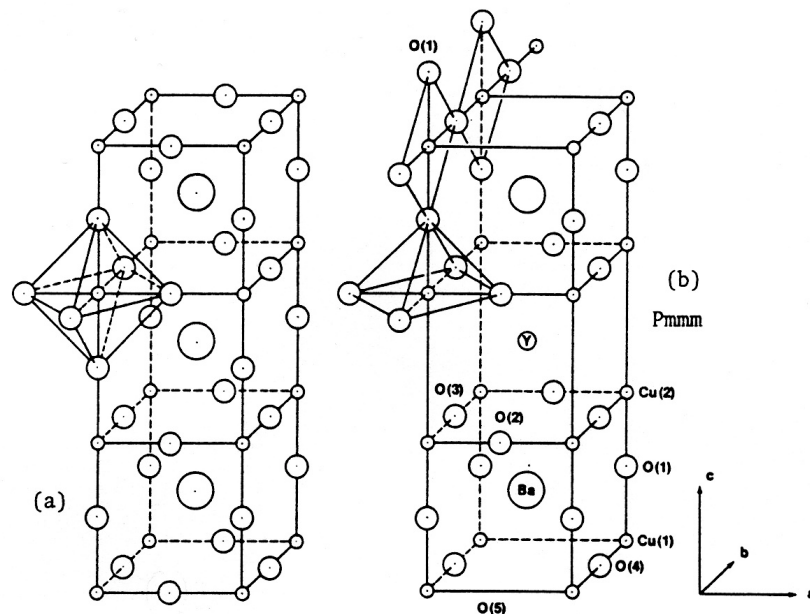


Abbildung 2: (a) Grundzelle aus drei ABX_3 -Perowskitzellen (großer Kreis: A-Kation, mittlerer Kreis: X-Anion, kleiner Kreis: B-Kation), (b) orthorhombische Defekt-Perowskitstruktur von YBCO (Darstellung idealisiert)

In Tabelle 1 sind die Abweichungen der realen von den idealen Atompositionen der einzelnen Elemente in der orthorhombischen Tiefemperaturphase des YBCO aufgeführt. Diese Phase ($Pmmm$ mit $a_0 = 3,8336 \text{ \AA}$, $b_0 = 3,8828 \text{ \AA}$ und $c_0 = 11,7503 \text{ \AA}$ [21]) ist durch einen Phasenübergang bei etwa 600°C aus der tetragonalen Hochtemperaturphase ($P4/mmm$ mit $a_0 = b_0 = 3,8594 \text{ \AA}$ und $c_0 = 11,814 \text{ \AA}$) entstanden. Bei diesem Phasenübergang findet eine

Umsetzung der Sauerstoff-Positionen statt, von der die leere $0, 0, \frac{1}{2}$ -Position aber unberührt bleibt (s. Tabelle 2) [s. 20].

<i>Pmmm</i>	x	y	z
Ba	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	0,19
Y	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$
Cu (1)	0	0	0
Cu (2)	0	0	0,36
O (1)	0	0	0,15
O (2)	$\frac{1}{2}$	0	0,38
O (3)	0	$\frac{1}{2}$	0,38
O (4)	0	$\frac{1}{2}$	0
Fehlstelle	$\frac{1}{2}$	0	0

Tabelle 1: Atompositionen der Elemente im YBCO [s. 20]

Platz	tetragonal	orthorhombisch
$(\frac{1}{2}, 0, 0)$	0,5	0
$(0, \frac{1}{2}, 0)$	0,5	1

Tabelle 2: Umsetzung der Sauerstoff-Positionen beim Phasenübergang von YBCO

B.1.3. Auswahl der YBCO-Substrate

Die Hauptforderung an ein potentiell Hochttemperatursupraleiter-Substrat nach Strukturkompatibilität mit der Schicht wird häufig auf ein unter 0,2 % liegendes misfit für den gesamten Bereich zwischen Epitaxie- und Arbeitstemperatur fokussiert [s. 21]. Für YBCO muß sie jedoch aufgrund seiner Phasenumwandlung relativiert werden. Die Änderung der tetragonalen a_0 - und c_0 -Gitterkonstanten in die orthorhombischen a_0 und b_0 sowie c_0 liegt bereits bei $\pm 0,6$ % (s. Abbildung 3). Anzustreben sind deshalb Substrate, deren misfit bei Epitaxietemperatur im Bereich von 0,2 % liegt, so daß die Voraussetzungen für einkristallines Schichtwachstum möglichst optimal sind, und deren thermische Ausdehnungskoeffizienten so liegen, daß die Gitterfehlpassung zwischen Schicht und Substrat bis hin zur Arbeitstemperatur eher zur Kompression als zur Expansion der Schicht führt [22]. Damit sollten die Gitterkonstanten

des Substrates in dem genannten Temperaturbereich zwischen 3,8 und 3,9 Å liegen und -wenn überhaupt- diese Größe eher unter- als überschreiten.

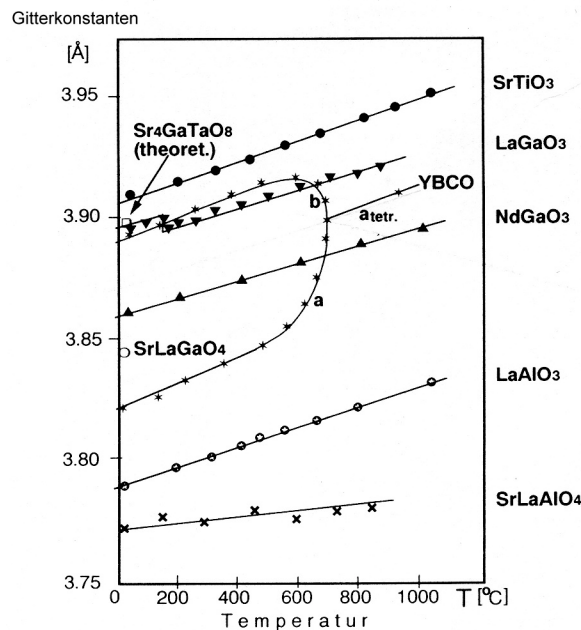


Abbildung 3: Abhängigkeit der Gitterkonstanten YBCO's und einiger Substrate von der Temperatur nach Scheel [s. 14]

Da für das Keimbildungsstadium der Epitaxie nur die Oberflächenstruktur des Substrates von wesentlicher Bedeutung ist, kann die Gitteranpassung des Substrates an die Schicht als zweidimensionales Problem betrachtet werden. Deshalb braucht das Substrat in nur zwei Richtungen genügend kleine misfits zu haben (Mindestforderung). Gibt es weitere Richtungen, in denen ein kleines misfit zur Schicht vorliegt, erhöht sich die Zahl der für eine Epitaxie geeigneten Substratflächen.

B.1.3.1. Klassische Substrate vom Perowskittyp ABO_3

Oxidkristalle vom Typ $A^{3+}B^{3+}O_3$ ($A = Y$, Seltene Erden; $B = Al, Fe, Ga$) mit orthorhombischer $GdFeO_3$ -Struktur weisen eine perowskitartige, pseudokubische Unterzelle auf, die bei vielen Vertretern die Basis einer sehr kleinen Fehlpassung zu YBCO ist (s. Abbildung 4). Durch die Erfüllung dieser fundamentalen Forderung an YBCO-Substrate nehmen diese Kristalle eine Favoritenrolle ein.

Giess [23] schlug 1988 als erster einige Vertreter der Lanthaniden-Gallat-Familie als YBCO-Substratmaterial vor, deren kristallographische Daten durch Geller [24] an keramischen Proben ermittelt worden waren. Sie sollten das bis dahin hauptsächlich verwendete, zur Perows-

kitgruppe $A^{2+}B^{4+}O_3$ mit kubischer Elementarzelle gehörige $SrTiO_3$ ersetzen, besonders da dessen Dielektrizitätskonstante um den Faktor 10 höher war. Außerdem neigt dieses Material infolge einer Phasenumwandlung zur Verzwilligung [25].

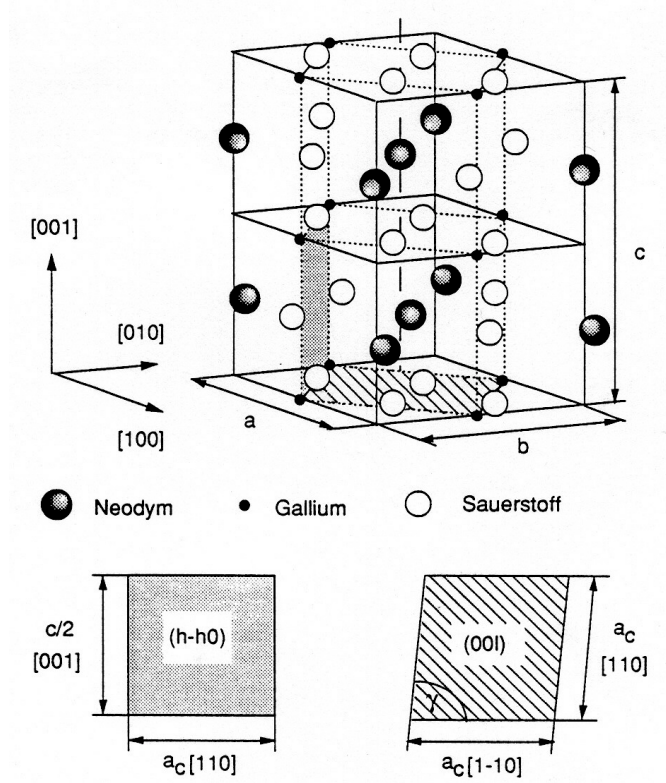


Abbildung 4: Orthorhombische Grundzelle mit pseudo-kubischen Subzellen des $NdGaO_3$ und Epitaxiemöglichkeiten für YBCO [26]

O'Brien [27] hat aufgrund guter Werte der thermischen Ausdehnungskoeffizienten, der Schmelztemperaturen und der dielektrischen Eigenschaften folgende, in Tabelle 3 aufgeführte Kristalle in eine engere Auswahl einbezogen:

	misfit bei 800°C [%]*	therm. Ausd. [$\times 10^{-6} K^{-1}$]**	Schmelztemp. [°C]	ϵ	$\tan \delta$ [$\times 10^{-3}$]
$PrGaO_3$ [28]	0,02	7-8,4	ca.1600	24	0,36-5,4
$NdGaO_3$ [s. 25]	0,38	10	1750	26	0,3
$LaGaO_3$ [s. 14]	0,38	9, 11	1750	26	2,5-6
$LaAlO_3$ [s. 14]	2,14	11, 12	2100	15	0,6

Tabelle 3: misfit und weitere wichtige Substrateigenschaften der favorisierten ABO_3 -Perowskite, Gitterkonstanten nach [14, 28], * misfit $D = |1 - a_{Schicht}/a_{Substrat}| \times 100\%$, ** thermische Ausdehnungskoeffizienten von YBCO entlang $a = 11-12 \times 10^{-6} K^{-1}$, entlang $c = 25 \times 10^{-6} K^{-1}$ [29]

Die in dieser Tabelle nach dem misfit aufgestellte Rangfolge kann je nach Anwendungsziel modifiziert werden. Unter den vier Kandidaten ragt aber PrGaO_3 aufgrund seines sehr kleinen misfits bei Epitaxietemperatur besonders hervor. Die Nutzbarkeit dieses Materials wie auch die von LaGaO_3 und LaAlO_3 als YBCO-Substrat wird jedoch durch das Auftreten von Zwillingsbildung eingeschränkt. Sie kommt bei allen drei Verbindungen infolge eines Phasenüberganges vor und ist deshalb praktisch nicht vermeidbar. PrGaO_3 und LaGaO_3 zeigen einen Phasenübergang 1. Ordnung bei ca. 1400 bzw. 145°C. Bei der Umwandlung von der rhomboedrischen in die orthorhombische Kristallstruktur kommt es deshalb in beiden Materialien zur Verzwilligung [30]. Ein Phasenübergang 2. Ordnung wurde bei allen vier Materialien beobachtet. Bei LaAlO_3 (500°C) ist damit aber auch eine Änderung der Kristallstruktur von kubisch zu rhomboedrisch verbunden, die hier wiederum zur Verzwilligung führt. (Sein misfit ist mit 2,14 % zwar relativ groß, jedoch berechtigen seine guten dielektrischen Werte die Zugehörigkeit zu dieser Auswahl.)

Da nur NdGaO_3 von einer Zwillingsbildung infolge von Phasenumwandlungen verschont bleibt, ist dieses Material an die erste Stelle der Favoriten aus dieser Gruppe zu setzen. Es ist deshalb der für unsere Untersuchungen ausgewählte Substratkristall vom Typ ABO_3 .

B.1.3.2. Substratkristalle vom Typ ABCO_4 mit Pseudoperowskitstruktur

Seit 1988 sind Kristalle der Zusammensetzung ABCO_4 ($A = \text{Ca, Sr, Ba}$; $B = \text{Y, Seltene Erden}$; $C = \text{Al, Ga}$) mit Pseudoperowskitstruktur (tetragonaler K_2NiF_4 -Strukturtyp [31], Raumgruppe $I4/mmm$) als potentielle YBCO-Substrate bekannt [s. 14, 32]. Die K_2NiF_4 -Struktur gehört zu den sog. Ruddlesden-Popper-Phasen $\text{AX}(\text{ABX}_3)_n$, die durch wechselseitiges Verwachsen von AX-Kochsalztyp-Schichten mit ABX_3 -Perowskittyp-Schichten entlang der c-Achse entstehen (s. Abbildung 5) [33].

Der besondere Vorteil der ABCO_4 -Verbindungen besteht darin, daß eine Vielzahl dieser Kristalle die wichtigsten Anforderungen an YBCO-Substrate gleichzeitig weitgehend erfüllt. Vor allem ist ihre Fehlpassung zu YBCO von vornherein klein, und sie können darüberhinaus leicht substituiert werden, wodurch eine noch bessere Anpassung der Gitterparameter möglich ist. Ihr thermischer Ausdehnungskoeffizient ist dem des YBCO vergleichbar, sie erleiden keine Phasenumwandlung und infolgedessen auch keine unvermeidbare Verzwilligung. Weiterhin sind sie chemisch stabil und haben geeignete dielektrische Eigenschaften. Von praktischer Relevanz ist ihre Synthesemöglichkeit nach der Czochralski-Methode, besonders aufgrund der unter 1900°C liegenden Schmelztemperaturen.

Eine umfassende Übersicht über die bisher berichteten $ABCO_4$ -Verbindungen gibt Gloubo-
kov [34].

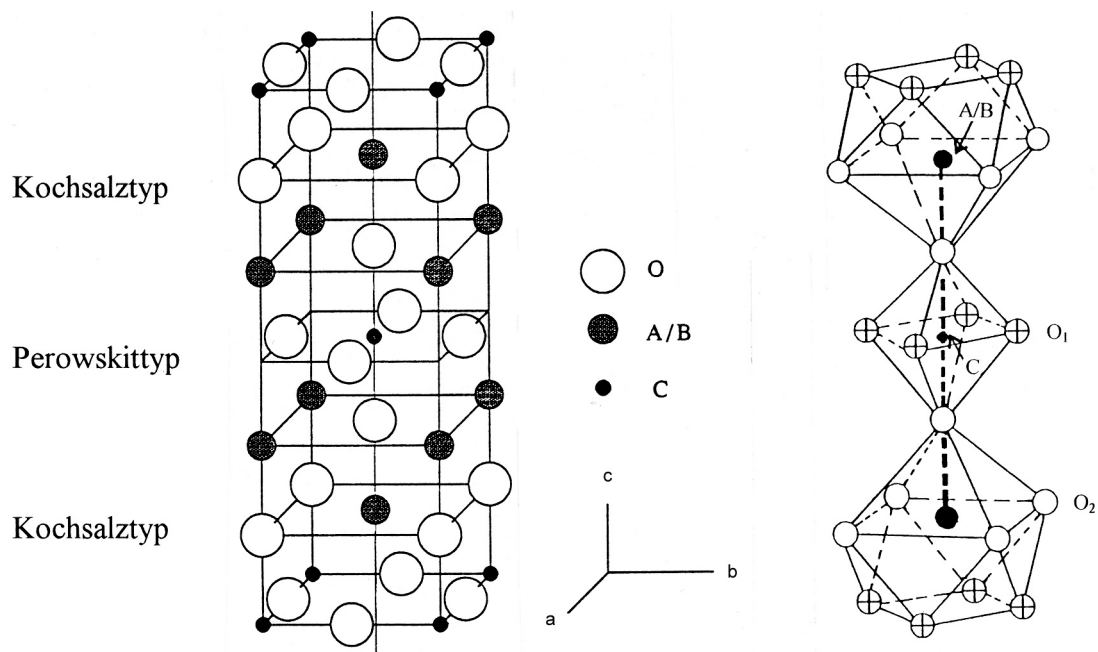


Abbildung 5: $ABCO_4$ -Elementarzelle und Koordinationspolyeder

Aus der Vielzahl der bekannten $ABCO_4$ -Verbindungen ragt $SrLaGaO_4$ (SLG) als bestes Substrat besonders für Mikrowellenanwendungen heraus, denn SLG bietet eine Kombination von guter Gitterpassung (JCPDS 83-1004 [35]: RG $I4/mmm$ (Int. Tables 139) $a_0 = 3,8437 \text{ \AA}$, $c_0 = 12,688 \text{ \AA}$), ausgezeichneten dielektrischen Eigenschaften und chemischer Stabilität [s. 34, S. 8].

Im Rahmen der hier vorgestellten Arbeit wurde ein neuer Vertreter der $ABCO_4$ -Gruppe, das $SrPrGaO_4$ (SPG), erstmals als Einkristall gezüchtet und untersucht [36]. Verglichen mit den bekannten und SLG hinsichtlich ihrer Eignung „rangnächsten“ Substratkristallen $SrLaAlO_4$, $CaNdAlO_4$ und $CaYAlO_4$ hat SPG eine ähnliche Dielektrizitätskonstante und ähnliche thermische Ausdehnungskoeffizienten wie diese, aber eine bessere Gitterpassung, einen besseren $\tan \delta$ -Wert und eine beträchtlich niedrigere Schmelztemperatur (s. Tabelle 4). Bei $\{100\}$ -Epitaxie ist SPG hinsichtlich der Gitterpassung sogar SLG vergleichbar. Außerdem macht seine besonders hohe chemische Stabilität speziell bei der Flüssigphasenepitaxie SPG zum besten Kandidaten für diese Abscheidemethode [37]. Damit ist dieses neue Substratmaterial neben SLG zum engsten Favoritenkreis für Substrate vom $ABCO_4$ -Typ zu zählen.

Für die hier vorgenommenen Untersuchungen sind deshalb der bisherige Favorit der Substrate vom ABCO_4 -Typ, das SLG, und der aussichtsreiche neue ABCO_4 -Kristall, das SPG, ausgewählt worden.

	misfit bei 800°C [%]* <100>/<001>	therm. Ausd. <100>/<001> [$\times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$]	Schmelztemp. [°C]	ϵ (300 K)	$\tan \delta$ [$\times 10^{-5}$] (300 K)
SrLaGaO_4	0,21/7,2	10,05/18,9	1505	22	5,7
SrPrGaO_4	1,6/3,9	8,6/17,0 ¹	1462	24,2 ²	13 ²
SrLaAlO_4	3,1/6,6	7,55/17,1	1650	17	80
CaNdAlO_4	4,7/2,9	8,67/15,7	1860	20	20
CaYAlO_4	> 4,7/?	-	1810	21,4	80

Tabelle 4: misfit und weitere wichtige Substrateigenschaften der wichtigsten ABCO_4 -Perowskite [s. 34] (* misfit berechnet nach $D = |1 - a_{\text{Schicht}}/a_{\text{Substrat}}| \times 100 \%$)

Die Abbildung 6 zeigt den Verlauf den Verlauf der Gitterkonstanten beider Materialien im Vergleich zu YBCO.

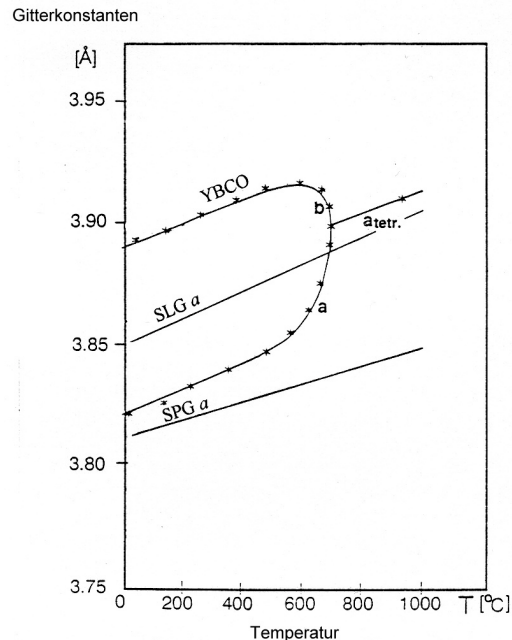


Abbildung 6: Thermische Ausdehnung von YBCO, SLG und SPG

¹ Für die Bestimmung der thermischen Ausdehnungskoeffizienten von SPG sei den Herren Prof. Dr. M. Mühlberg und Dipl.-Min. G. Schetter, Universität Köln, herzlich gedankt.

² Die Messung der dielektrischen Werte ist Herrn S. Huber, IPHT Jena, zu danken.

Die Epitaxiebeziehungen zwischen ABCO_4 -Substrat und YBCO sind in Abbildung 7 gezeigt. Auf den $\{001\}$ -Flächen des Substrates können $\{001\}$ -YBCO-Schichten mit sehr kleinem misfit abgeschieden werden. Die $\{100\}$ -Substrate eignen sich sowohl für $\{100\}$ - als auch für $\{001\}$ -YBCO-Schichten. Für die Epitaxie werden jedoch $\{100\}$ -Substrate bevorzugt, da die Kohärenzlänge des supraleitenden Stromes senkrecht zur $\{100\}$ -Fläche wesentlich größer ist als senkrecht zur $\{001\}$ -Fläche [38].

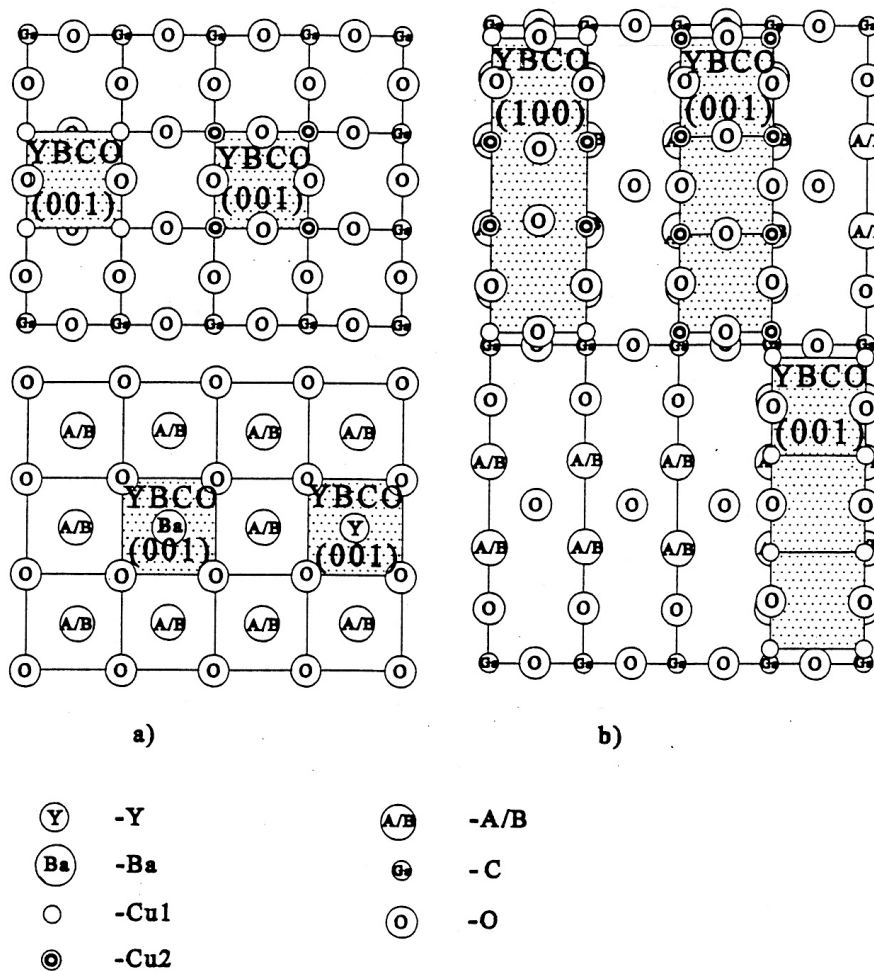


Abbildung 7: Epitaxiebeziehung zwischen YBCO und ABCO_4 -Kristall [s. 34, S. 82], (a) auf der (001) -, (b) auf (100) -Fläche des ABCO_4 -Kristalls

B.2. Realstrukturprobleme von NdGaO_3 , SLG und SPG

Bei den oben aufgrund ihrer Eigenschaften favorisierten Substratkristallen NdGaO_3 , SLG und SPG sind Defekte zu beobachten, die aufgrund ihrer Ausdehnung als besonders grobe Störungen anzusehen sind:

Der Vertreter der ABO_3 -Gruppe, das NdGaO_3 , zeigt eine starke Tendenz zur Zwillingsbildung.

In den SLG- und SPG-Kristallen aus der $ABCO_4$ -Gruppe bilden sich auffällige Verteilungsinhomogenitäten aus.

Da diese Defekte die Perfektion der abzuschneidenden YBCO-Schicht erheblich beeinträchtigen können, sollen durch die Untersuchung ihrer Entstehungsursachen Erkenntnisse zu ihrer Vermeidung gewonnen werden.

B.2.1. Realstrukturphänomene

Bohm [39] unterteilt die Realstrukturphänomene in nichtsubstanziell und substanziell. Bei den im Zusammenhang mit der Kristallzucht besonders interessierenden substanziellen Baufehlern sind entweder Anzahl und Art der Atome in der Elementarzelle gegenüber der Idealstruktur verändert (im Gegensatz zu den nichtsubstanziellen Baufehlern), oder die Zuordnung der Atome zu bestimmten Elementarzellen ist überhaupt fraglich. Die substanziellen Defekte werden weiter nach der Ausdehnung der gestörten Bereiche unterteilt:

- nulldimensionale Defekte: Punktdefekte (atomare Ausdehnung)
- eindimensionale Defekte: linienhafte Defekte (Versetzungen)
- zweidimensionale Defekte: flächenhafte Defekte (Korngrenzen, Zwillinge, Stapelfehler)
- dreidimensionale Defekte: volumenhafte Defekte (Ausscheidungen und Einschlüsse fremder Phasen, Cluster und Agglomerate von Atomen)

Dadurch, daß sich verschiedene Realstrukturphänomene gegenseitig bedingen und miteinander wechselwirken, treten sie oftmals nebeneinander im Kristall auf. Eine Reihe von Defekten ist auch im thermodynamischen Gleichgewicht im Kristall vorhanden (z.B. Punktdefekte), und viele Baufehler haben praktisch unendlich langsame Relaxationszeiten, so daß sie zum strukturell-morphologischen Erscheinungsbild des jeweiligen Kristalls gehören. Die wichtigsten Ursachen der Entstehung und Ausbildungsformen der Defekte hängen damit von den Zuchtbedingungen ab. In sehr differenzierter Weise sind sie aber auch mit den betreffenden Stoffsystemen verbunden [s. 39, S. 4].

B.2.2. Zwillingsbildung bei $NdGaO_3$ -Kristallen

$NdGaO_3$, die aus der Reihe der klassischen Perowskittypen ABO_3 favorisierte Verbindung, neigt -wie viele andere Kristalle- ohne Vorliegen eines destruktiven Phasenüberganges zur Verzwilligung [s. 25, 40] trotz verschiedener Techniken zu ihrer Vermeidung [41, 42]. Ein Zwilling ist eine gesetzmäßige Verwachsung symmetrisch zueinander liegender Kristallbereiche, wobei in der Regel 2 oder m als Symmetrieelement wirken [43]. Die Zwillings-

Symmetrieelemente sind oft die Symmetrieelemente der Hochtemperaturphase, die bei der Phasenumwandlung zur Tieftemperaturphase verschwinden. Zwillingsbildung ist in ihrer störenden Wirkung dem Wachstum von Polykristallen (anstelle von Einkristallen) nahezu gleichzustellen [44]. Bei einkristallinen Substraten, die eine Phasenumwandlung zeigen, wie z.B. LaGaO_3 , kommt es beim Durchlaufen der Phasenumwandlung zu einer Umwandlung der Zwillingsstruktur. Sie führt zu einer Verstärkung der Oberflächenrauigkeit, die wiederum Sprünge in der aufwachsenden kristallinen Schicht verursacht [45].

Beim NdGaO_3 sind die Ursachen der vom Phasenübergang unabhängigen Zwillingsbildung dieselben wie für die Polykristallbildung. Sie beruhen auf Problemen des Stoff- und Wärmetransportes an der Phasengrenze fest-flüssig. Das bedeutet, sie sind häufig durch Auffinden geeigneter Züchtungsbedingungen zu unterdrücken [s. 39, S. 300, 46].

B.2.3. Verteilungsinhomogenitäten in SLG- und SPG-Einkristallen

Die beiden favorisierten Vertreter der ABCO_4 -Gruppe, SLG und SPG, zeigen farbliche Streifungen, die sich parallel zu den $\{101\}$ -Facetten der Wachstumsfront ausbilden. Sie beruhen auf Verteilungsinhomogenitäten, die während des Kristallwachstums entstehen. Da sie eine Störung des Kristallgitters darstellen, die sich ggf. bis in die Epitaxieschicht fortsetzen kann, muß ihre Entstehung ebenfalls aufgeklärt werden.

C. Kristallzucht nach der Czochralski-Methode

Alle drei Kristallarten werden in der Regel aus der Schmelze nach der Czochralski-Methode gezüchtet. Da das nach dieser Methode arbeitende Verfahren hinsichtlich der apparativen Technik und der Prozeßautomatisierung das am weitesten entwickelte Züchtungsverfahren ist, werden hiermit große Kristallabmaße und sehr hohe Kristallperfektionen ermöglicht.

Die Czochralski-Methode ist die am häufigsten eingesetzte Methode zur Züchtung von Einkristallen. So werden heute ca. 80 % der für die Halbleiterproduktion benötigten Silizium-Einkristalle nach dieser Methode gezüchtet. Der Namensgeber dieser Methode -Jan Czochralski- [47] entwickelte 1916 in Berlin einen Versuchsaufbau zur Ermittlung der Kristallisationsgeschwindigkeit von Metallen, der das Prinzip der Czochralski-Methode begründete: Ein (nur zuerst) artfremder Keim wird in eine Schmelze des zu kristallisierenden Materials eingetaucht und dann mit geringer Hubgeschwindigkeit mitsamt dem ankristallisierten, häufig einkristallinen Material aus der Schmelze gezogen. Der publizierte Versuchsaufbau enthielt im Gegensatz zur bald geübten Praxis noch keine Rotationsmöglichkeit des Kristalls. Mit dem nach dem 2. Weltkrieg stark steigenden Bedarf an halbleitenden Materialien eroberte sich die Czochralski-Methode den Spitzenplatz unter den Kristallzuchtungsverfahren und wurde 1950 durch die Amerikaner Teal und Little nach ihrem Erfinder benannt [48].

Die Züchtung oxidischer Kristalle hatte neben der Züchtung von Halbleiterkristallen den größten Einfluß auf die Entwicklung der Czochralski-Züchtungstechnologie. Durch deren hohe Schmelztemperaturen ist das Verfahren dem Temperaturbereich bis ca. 2100°C zugänglich gemacht worden.

Da die umgebende Atmosphäre beim Schmelzen von Oxiden in der Regel einen gewissen Sauerstoffpartialdruck haben muß und das Tiegelmateriale nicht von der Schmelze angegriffen werden darf, ist man bei der Wahl des Tiegelmateriale auf die chemisch widerstandsfähigsten Edelmetalle Gold und Platin (Luft, maximale Arbeitstemperatur 1000 bzw. 1500°C) und Iridium (maximal 2 Vol-% Sauerstoff, maximale Arbeitstemperatur 2100°C) festgelegt [s. 44, S. 579].

Von ganz entscheidender Bedeutung für die Erzielung hoher Kristallperfektionen war die Einführung der Regelungstechnik in die Czochralski-Züchtung. Durch sie gelingt es bei entsprechender Optimierung, den Konusteil mit kontinuierlich zunehmender und den Zylinderteil des Kristalls mit konstanter Wachstumsrate zu realisieren. Die Regleroptimierung ist besonders für kritische Zustände (betr. Temperaturgradienten und Schmelztemperaturänderungen infolge

von Konzentrationsschwankungen) sehr kompliziert. Ein Indikator für den Erfolg der Regelung der Wachstumsrate sind gerade Konturen des Kristalls.

Heute hat sich die Regelung auf der Basis der Tiegel- bzw. Kristallwägung durchgesetzt. Die Tiegelwägung -die technologisch einfachere Variante- wurde erstmals von Levinson im Jahre 1959 vorgeschlagen [49]. Mit den modernen elektronischen Waagen, die Auflösungen bis zu 1mg erreichen, ist es bei typischen Oxidparametern (Dichte $\delta = 3 \text{ g cm}^{-3}$, Ziehgeschwindigkeit $v = 1 \text{ mm h}^{-1}$) möglich, selbst im Keimstadium (5 mm Durchmesser) konstante Wachstumsraten zu erreichen.

Das Aufschmelzen des zu züchtenden Materials erfolgt in der Regel mittels Widerstands- oder Hochfrequenzheizung. Mit der HF-Heizung sind problemlos Temperaturen bis oberhalb der „Iridiumtemperatur“ (2100°C) erreichbar, während die Widerstandsheizung in sauerstoffhaltiger Atmosphäre höchstens 1600°C ermöglicht. Da die für höhere Temperaturen einzusetzende HF-Heizung hauptsächlich an den Tiegel ankoppelt, sind die hier auftretenden axialen und radialen Temperaturgradienten steiler als bei der Widerstandsheizung. Die Temperaturgradienten als treibende Kraft bei der Kristallisation sind maßgeblich für den Materialtransport in der Schmelze an der Phasengrenze fest-flüssig und damit für die Kristallperfektion verantwortlich. Aus diesem Grund müssen sie sehr genau eingestellt werden [50]. Für den erfolgreichen Einsatz der HF-Heizung war deshalb die Einführung des sog. aktiven Nachheizers von entscheidender Bedeutung [51, 52]. Ein elektrisch leitender Nachheizer -hier immer aus demselben Material wie der Tiegel- steht direkt auf dem Tiegel und koppelt an zusätzliche Windungen der HF-Spule an. Dadurch heizt er den Raum oberhalb der Schmelze, in den der Kristall hineingezogen wird und verringert somit die zu große Wärmeableitung von der Phasengrenze über den Kristall. Damit verbleibt der wachsende Kristall während der Züchtung in einem Bereich mit schonenderen Temperaturgradienten, so daß thermisch induzierte mechanische Spannungen im Kristall weitgehend vermieden bzw. abgebaut werden können. Mit solchen aktiven Nachheizern können Gradienten von nur 3 K cm^{-1} erreicht werden (s. Abbildung 8) [53]. (Zu flache Temperaturgradienten erschweren jedoch die Beherrschbarkeit des Züchtungsprozesses, da es bei Züchtung in der Nähe des Gleichgewichts oft zu morphologischen Instabilitäten der Wachstumsfront kommen kann.) Temperaturgradienten dieser Größenordnung sind durch gute thermische Isolation (passiver Nachheizer) ebenfalls erreichbar, jedoch besteht der entscheidende Vorteil des aktiven Nachheizers in seiner deutlich geringeren thermischen Trägheit, die eine vergleichsweise unproblematische Automatisierung des Züchtungsprozesses ermöglicht.

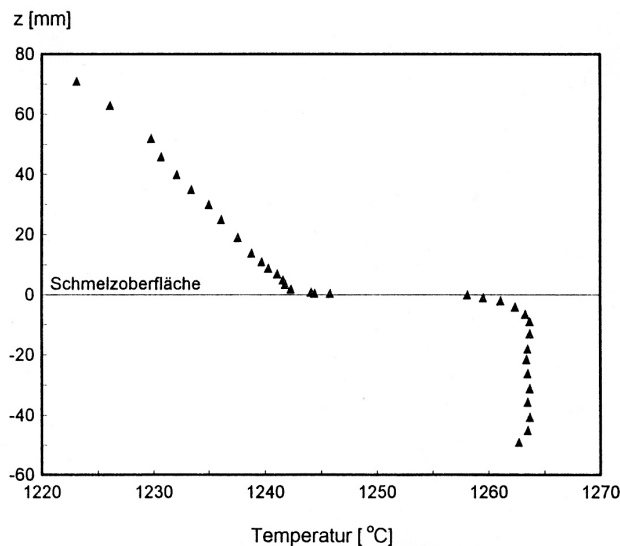


Abbildung 8: Durch den aktiven Nachheizer realisierter axialer Temperaturgradient im Züchtungsaufbau [s. 53, S. 27]

Bei der Realisierung sehr flacher axialer Temperaturgradienten durch HF-Heizung kommt es oft an der kältesten Stelle in der Schmelze, am Tiegelboden, zu parasitärer Kristallisation. Dann wird der Einsatz eines aktiven Bodenheizers entsprechend dem Prinzip des aktiven Nachheizers erforderlich.

Allgemein resultieren die Temperaturgradienten in HF-beheizten Züchtungsaufbauten aus [s. 52]:

- Wärmeerzeugung im Tiegel
- Konvektion in der Schmelze (verursacht durch Dichtegradienten, Gradienten der Oberflächenspannung, Kristallrotation und Wirbelströme)
- Latente Kristallisationswärme
- Wärmeaustausch zwischen Schmelze, Tiegel und umgebender Atmosphäre
- Wärmestrahlung von Schmelz- und Kristalloberfläche, Reflexion dieser Strahlung von Tiegel und Nachheizer
- Wärmeableitung von der Schmelze über Kristall und Keimhalter
- Gaskonvektion um den wachsenden Kristall

Den wesentlichen Vorteilen der Czochralski-Methode

- hoher technologischer Reifegrad, hoher Automatisierungsgrad
- hohe Wachstumsraten und hohe Ausbeuten
- sehr große Kristalle möglich
- kein Kontakt des wachsenden Kristalls mit der Tiegelwandung

stehen folgende Grenzen/Probleme gegenüber:

- Material sollte kongruent schmelzen
- Wechselwirkung der Schmelze mit dem Tiegel und der Atmosphäre bei hohen Temperaturen
- teilweise spezielle Maßnahmen gegen das Abdampfen aus der Schmelze notwendig (u.a. Einsatz einer Abdeckschmelze, d.h. LEC-Technik)

Die Czochralski-Methode ist wegen der genannten Vorzüge auch Grundlage der im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten experimentellen Untersuchungen. Dabei kommt als Züchtungsanlage eine HF-Apparatur der Fa. Philips, Hamburg zum Einsatz, die auf Basis der Tiegelwägung automatisiert ist (s. Abbildung 9) [54]. Die HF-Spule wurde so modifiziert, daß der oben beschriebene aktive Nachheizer eingesetzt werden konnte.

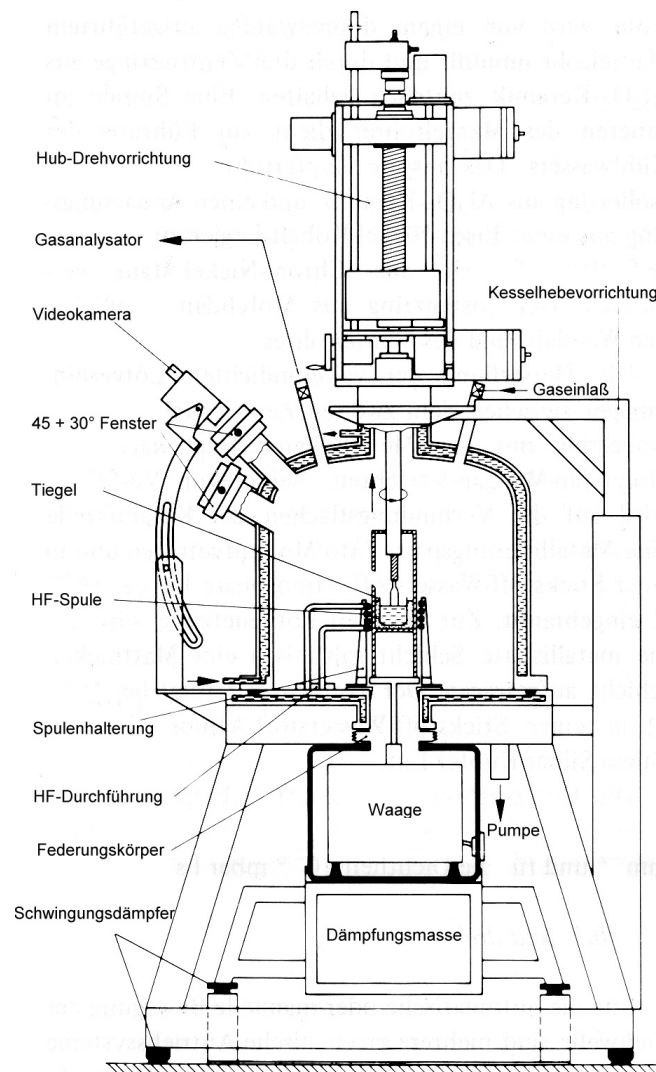


Abbildung 9: Czochralski-Kristallzuchtungsanlage [s. 54, S. 263]

D. Untersuchungen zur Züchtung und Realstruktur von NdGaO_3

D.1. Literaturlauswertung

D.1.1. Kristallzüchtung

Lange bevor durch systematische Untersuchungen zum binären Phasendiagramm Nd_2O_3 - Ga_2O_3 der Phasenbestand in diesem System, sowie Schmelztemperatur und Schmelzverhalten von NdGaO_3 geklärt wurden, erfolgten die ersten Versuche zur Züchtung von NdGaO_3 -Kristallen. Sie wurden zuerst 1956 von Remeika [55] aus einer PbO -Schmelzlösung gezüchtet. Schneider et al. [56] vermuteten 1961 u.a. die Existenz des NdGaO_3 -Perowskites, doch das vollständige Phasendiagramm wurde erst 1983 durch J. Nicolas [57] publiziert. Er fand für NdGaO_3 einen kongruenten Schmelzpunkt bei 1610°C und bestätigte alle drei von Schneider prognostizierten Phasen. Daneben konnte er noch eine zusätzliche Phase - Nd_3GaO_6 - feststellen, die aber beim Erhitzen bei 1290°C zerfällt. Mizunos Untersuchungen zum Phasendiagramm Nd_2O_3 - Ga_2O_3 [58], das in Abbildung 10 dargestellt ist, führten zu demselben Phasenbestand und Schmelzverhalten dieser Phasen wie Nicolas. Die Schmelztemperaturen der vorkommenden Verbindungen fand er allerdings 30-85 K höher.

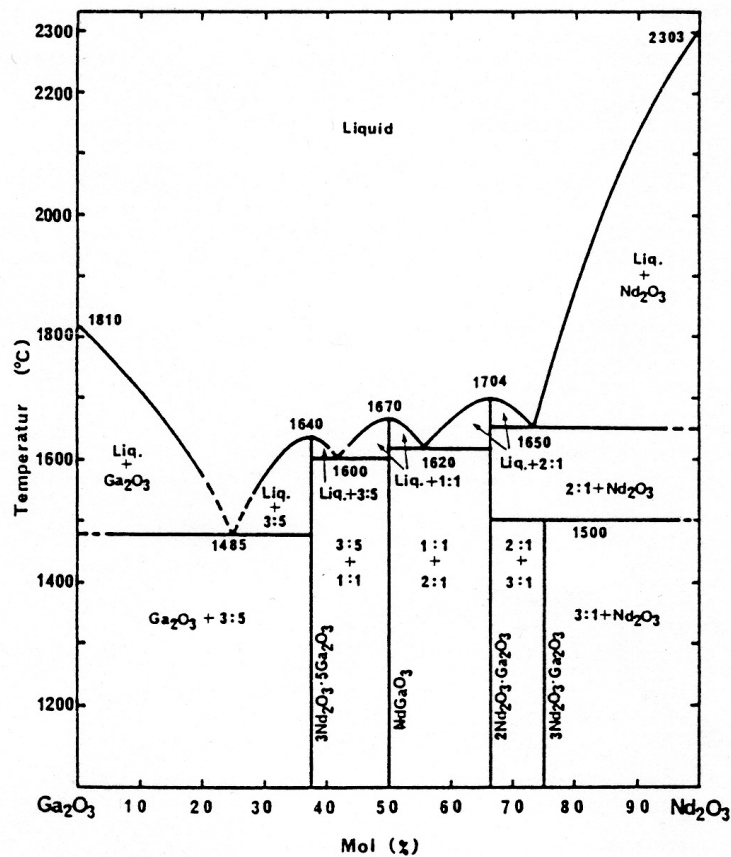


Abbildung 10: Phasendiagramm Nd_2O_3 - Ga_2O_3 [s. 58, S. 57]

Die NdGaO₃-Einkristallzüchtung nach der Czochralski-Methode erfolgte zuerst durch Geller und Mitarbeiter [59] im Jahre 1974. Diese Autoren suchten nach geeigneten Züchtungsverfahren für Seltenerd-Gallium-Perowskite. Die Züchtungsbedingungen vom NdGaO₃, das wegen seiner guten Gitteranpassung als Substrat für den Magnetblasenspeicher Sm_{0,55}Tb_{0,45}FeO₃ dienen sollte, unterschieden sich kaum vom heutigen Standard [60].

Durch die Entdeckung der potentiellen Anwendbarkeit als YBCO-Substrat im Jahre 1988 (s. 23) bekam die Züchtung von NdGaO₃ einen deutlichen Impuls und viele Labors begannen, dieses Material nach der Czochralski-Methode zu züchten. Belt et al. berichten 1989 über die Züchtung von NdGaO₃-Einkristallen mit bereits beachtlichen Kristallabmaßen, ohne jedoch näher auf die erzielte Kristallperfektion einzugehen [61]. 1990 untersuchten O'Bryan et al. [s. 27] NdGaO₃ auf Phasenübergänge und thermische Ausdehnung. Die Züchtungsbedingungen der dabei untersuchten Kristalle wurden im Folgejahr publiziert [62], wobei auf einen offensichtlich bewährten Züchtungsaufbau zurückgegriffen wurde [63]. Sasaura et al. [64] beschäftigen sich 1990 mit der Bestimmung der thermischen Ausdehnungskoeffizienten von NdGaO₃-Kristallen, publizierten jedoch erst 1993 deren Züchtungsbedingungen [s. 41].

Zu diesem Zeitpunkt war die Züchtungstechnologie für NdGaO₃-Einkristalle so weit entwickelt, daß sie für eine kommerzielle Nutzung eingesetzt werden konnte. Nur gelegentlich wurden noch die Züchtungsbedingungen angeführt [65, 66]. In Tabelle 5 sind die publizierten wichtigen Züchtungsbedingungen und Kristalleigenschaften zusammengestellt. Alle Autoren verwendeten Hochfrequenz-Heizung und Iridium-Tiegel. Sie benutzten bis auf Sasaura [s. 30] aber einen thermischen Aufbau, der keinen aktiven Nachheizer enthielt [s. C.].

D.1.2. Zwillingsbildung

Die besonders ausgeprägte Neigung des NdGaO₃ zur Zwillingsbildung wird daran ersichtlich, daß sie trotz des sehr modernen Standes der jüngeren Züchtungstechnologien immer wieder beobachtet wurde.

Ruses Kristalle [s. 60] waren stark verzwillingt und hatten zahlreiche Sprünge. Nur relativ kleine Kristalle (Durchmesser < 10 mm) mit <100>-Orientierung waren frei von Zwillingen und Sprüngen. Dies wurde auf zwei Gründe zurückgeführt: Erstens ist die <100>-Züchtungsrichtung nicht parallel zur Ausbreitungsrichtung der Zwillingsflächen {110} und {112}, was bedeutet, daß diese Zwillinge nach relativ kurzer Züchtungsdauer am Kristallmantel enden und der Kristall anschließend zwillingsfrei weiterwächst.

	Ruse 1975 [s. 60]	Belt 1989 [s. 61]	Berkstresser 1991 [s. 62]	Sasaura 1993 [s. 41]	Kleptsyn 1997 [s. 66]
Besonderheiten des Züchtungsaufbaus					
Nachheizer	-	-	passiv	aktiv	-
Ringblende	-	Ir-Ring	Ir-Ring	-	-
Züchtungsparameter					
Ziehgeschw. [mm h ⁻¹]	-	1-2	-	1-3	3
Rotation [min ⁻¹]	30-50	30-45	-	10-20	12-25
Züchtungs- atmosphäre	Ar	-	N ₂ + 3 % O ₂	N ₂ + 3 % O ₂ oder N ₂	N ₂ + 2 % O ₂
Ausgangsschmelze					
Volumen [ml]	ca. 20	ca. 250	ca. 80	80 bzw. 600	300
Zusammen- setzung	stöchiometr. z.T. Ga ₂ O ₃ - Überschuß	-	stöchiometr.	stöchiometr.	Ga ₂ O ₃ - Überschuß
Reinheit	4 N	4 - 5 N	5 N	4 N	-
Kristallparameter					
Orientierung	<001>, <100>	<100>, <001>	<100>	<001>, <110> <112>, <104>	<001>
Länge [mm]	50	100	75	-	-
Durchm.[mm]	< 20	25	25-30	≤40	25-40
FWHM [arcsec]	-	-	-	25-30	15-20
EPD	-	-	-	10 ⁴	-
Sprünge	vorhanden	-	vorhanden	-	vorhanden
Zwillinge	vorhanden	-	vorhanden	vorhanden	vorhanden

Tabelle 5: Züchtungsbedingungen und Kristalleigenschaften von NdGaO₃

- bedeutet: keine Angabe

Die $\langle 001 \rangle$ -Richtung dagegen liegt in der $\{110\}$ -Zwillingsfläche, was zur Ausbreitung der Zwillinge über die gesamte Kristalllänge führen kann.

Zweitens sei eine möglichst gleichförmige Temperaturverteilung in der Schmelze für die Erzielung spannungsarmer und zwillingsfreier Kristalle wichtig.

Bereits 1988 sind kommerzielle NdGaO_3 -Substrate verfügbar (Litton Industries Inc., USA), die nach Koren [67] aber nur „fast zwillingsfrei“ waren.

Berkstresser [s. 62] erhält bei seinen Züchtungsversuchen stark verzwilligte und gesprungene Kristalle. Durch Keimselektion und „Modifizierung“ der Temperaturgradienten gelang nur manchmal die Züchtung zwillingsfreier Einkristalle bzw. größerer sprungfreier Bereiche in den Kristallen. Die Anwendung als YBCO-Substrat „müsse deshalb noch auf die Lösung dieser Probleme warten“. O'Bryan [s. 27] hatte die Ursache der Zwillingsentstehung in Berkstressers Kristallen in „versetzungsinduzierten Spannungen“ gesehen.

Sasaura [s. 41] leitet aus Abkühlexperimenten einen engen Zusammenhang zwischen thermischen Spannungen im Kristall und Zwillings- und Sprungentstehung ab. Kristalle, die mit 70 K h^{-1} abgekühlt wurden, enthielten Zwillinge und Sprünge, bei Abkühlraten von 50 K h^{-1} waren diese nicht zu beobachten. Das heißt, die Temperaturverteilung im Züchtungsraum ist von wesentlicher Bedeutung für die Unterdrückung dieser Fehler. Durch den Einsatz des aktiven Nachheizers gelingt es ihm, einen sehr flachen axialen Temperaturgradienten zu realisieren und den gesamten wachsenden Kristall auf einer Temperatur von nicht mehr als 60 K unterhalb der Schmelztemperatur zu halten. Durch die so erreichte Reduzierung der thermischen Spannungen gelang häufig die Züchtung zwillings- und sprungfreier Einkristalle. Nur in $\langle 001 \rangle$ -Kristallen traten weiterhin Zwillinge auf.

Ubizskii [s. 65] nimmt bei seinen Untersuchungen zur Zwillingsbildung im NdGaO_3 an, daß sie mit den Temperaturgradienten im Kristall während der Kristallzüchtung und der Abkühlung zusammenhängt.

Auch Kleptsyn [s. 66] erhält erst durch Optimierung der Züchtungsparameter und Keimauslese zwillingsfreie Einkristalle.

D.1.2.1. Zwillingstypen

Wie oben berichtet, kristallisiert NdGaO_3 im GdFeO_3 -Strukturtyp mit der Raumgruppe $Pbnm$. Die orthorhombische Elementarzelle enthält 4 NdGaO_3 -Formeleinheiten mit verzerrter, pseudokubischer Perowskitstruktur. Diese pseudokubischen Perowskitsubzellen sind gegenüber der orthorhombischen Elementarzelle um 45° verdreht [s. 65 und s. Abbildung 4].

Perowskitähnliche Strukturen neigen generell zur Zwillingsbildung [s. 65]. Die Neigung zur Verzwilligung ist in ihrer Nähe zur idealen kubischen Perowskitstruktur begründet, die hier durch die Beziehungen der orthorhombischen Gitterkonstanten (Index orh)

$$a_{orh} \approx b_{orh} \quad (3)$$

und

$$a_{orh}^2 + b_{orh}^2 \approx c_{orh}^2 \quad (4)$$

beschrieben werden kann.

(Teilweise wird in der Literatur von einem Phasenübergang 2. Ordnung berichtet [s. 27, s. 62], der auch Ursache der Zwillingsentstehung sein könnte. Dieser Phasenübergang wurde jedoch von den anderen Autoren nicht bestätigt [in chronologischer Folge: s. 24, 68, 69, s. 57, s. 58, s. 64, s. 65, s. 35: Nr. 21-972, 70].)

Mit der Bestimmung der Gitterkonstanten von NdGaO_3 haben sich eine Vielzahl von Autoren befaßt (s. Tabelle 6).

Autoren	Gitterkonstanten bei 25 °C						Gitterkonstanten bei 1000°C		
	orthorhombische Elementarzelle			pseudokubische Subzelle $a_{pk} = b_{pk} \neq c_{pk}$ $\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma \neq 90^\circ$			pseudokubische Subzelle $a_{pk} = b_{pk} \neq c_{pk}$ $\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma \neq 90^\circ$		
	a_{orh} [Å]	b_{orh} [Å]	c_{orh} [Å]	$a_{pk} = b_{pk}$ [Å]	c_{pk} [Å]	γ [°]	$a_{pk} = b_{pk}$ [Å]	c_{pk} [Å]	γ [°]
[24]	5,426	5,502	7,706	3,864	3,853	89,203			
[68]	5,44	5,50	7,71	3,868	3,855	89,372			
[35]	5,431	5,499	7,710	3,864	3,855	89,287			
[57]	5,43	5,49	7,71	3,861	3,855	89,370			
[58]	5,411	5,490	7,708	3,854	3,854	89,170			
[27]	5,417	5,499	7,717	3,859	3,859	89,139	3,894	3,886	89,625
[64]	5,428	5,493	7,729	3,861	3,864	89,318	3,896	3,886	89,61
[62]	5,428	5,498	7,710	3,863	3,855	89,266			
[65]	5,4276	5,4979	7,7078	3,8628	3,8539	89,263			
[69]	5,437	5,495	7,721	3,865	3,861	89,392	3,896	3,897	89,86
[70]	5,431	5,501	7,715	3,865	3,857	89,266	3,899	3,900	89,63

Tabelle 6: Gitterkonstantenbestimmungen von NdGaO_3

Die Berechnung der Gitterkonstanten der pseudokubischen Subzelle (Index pk) aus den orthorhombischen Gitterparametern erfolgte nach den Beziehungen

$$a_{pk} = 0,5 \left(a_{orh}^2 + b_{orh}^2 \right)^{1/2} \quad (5)$$

$$c_{pk} = 0,5 c_{orh} \quad (6)$$

$$\gamma_{pk} = 2 \arctan \left(a_{orh} : b_{orh} \right). \quad (7)$$

Besonders zwischen den neueren Arbeiten [s. 62, s. 65, s. 70] und den beiden älteren Publikationen [s. 24 und s. 35] ist eine relativ gute Übereinstimmung in der Bestimmung der drei orthorhombischen Gitterkonstanten festzustellen (Unterschiede innerhalb +/- 0,004 Å). Für vier Arbeiten [s. 27, s. 64, s. 65, s. 70] konnten basierend auf Messungen zum thermischen Ausdehnungsverhalten auch die Gitterparameter der pseudokubischen Subzelle bei 1000°C, d.h. nahe der Epitaxietemperatur, berechnet werden [s. 70]. Auf Grundlage dieser Gitterparameter (hier werden die Mittelwerte aus den relativ nahe beieinanderliegenden Gitterkonstanten der fünf Arbeiten eingesetzt: $a_{orh} = 5,429$ Å; $b_{orh} = 5,500$ Å; $c_{orh} = 7,710$ Å) sehen die obigen Beziehungen, die die Nähe der orthorhombischen Struktur zur idealen kubischen Perowskitstruktur beschreiben, wie folgt aus:

$$a_{orh} = 5,429 \text{ Å} \approx 5,500 \text{ Å} = b_{orh} \quad (8)$$

$$a_{orh}^2 + b_{orh}^2 = 59,724 \text{ Å}^2 \approx 59,444 \text{ Å}^2 = c_{orh}^2 \quad (9)$$

Aus diesen Gleichungen und den oben berechneten Gitterkonstanten der pseudokubischen Subzelle wird deutlich, daß die Struktur des NdGaO₃ der idealen Perowskitstruktur relativ nahe kommt und damit die Neigung zur Zwillingsbildung im NdGaO₃ erklärbar wird.

Die Identifizierung der Zwillingstypen in den Seltenerd-Gallaten mit Pseudoperowskitstruktur erfolgte erstmals durch Berkstresser am Beispiel des LaGaO₃ [s. 62]. Er untersuchte die stark verzwilligte (110)_{pk}-Fläche eines LaGaO₃-Kristalls mittels Röntgendiffraktometer (s. Abbildung 11). Auf den 2Θ-Positionen der zu erwartenden (110)_{pk}- und (220)_{pk}-Reflexe fand er jeweils ein Triplet von Reflexen. Dieses Triplet war besonders deutlich an der zweiten Reflexlage ausgebildet.

Unter Verwendung der orthorhombischen Indizierung werden in diesem Triplet der (040)_{orh}-, der (224)_{orh}- und der (400)_{orh}-Reflex nachgewiesen. Das heißt, an dieser Kristalloberfläche

liegen Verzwilligungen vor. Diese Verzwilligungen erfolgten durch Spiegelung an den $\{110\}_{\text{orh}}$ - und $\{112\}_{\text{orh}}$ -Flächen (bzw. $\{100\}_{\text{pk}}$ - oder $\{110\}_{\text{pk}}$ -Flächen).

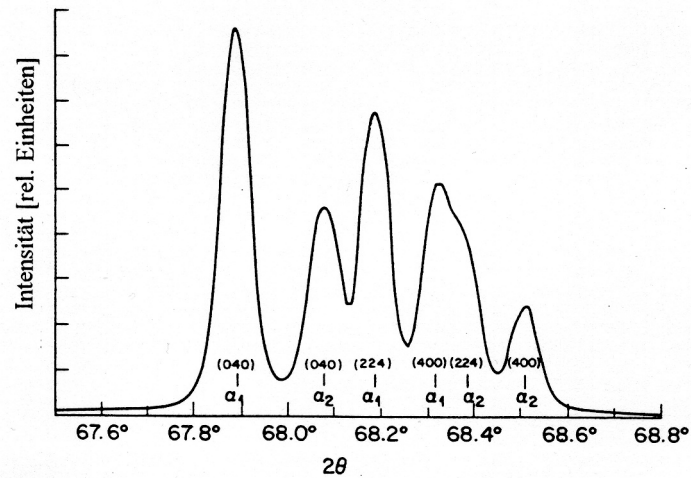


Abbildung 11: Röntgendiffraktometerscan im Gebiet der $(220)_{\text{pk}}$ -Position einer verzwilligten $(110)_{\text{pk}}$ -Oberfläche eines LaGaO_3 -Kristalls [s. 62, S. 459]

Fink-Finowicki [71] erklärt die Entstehung der $\{112\}$ - und $\{110\}$ -Zwillingstypen in den Seltenerd-Gallaten mit Pseudoperowskitstruktur ebenfalls am Beispiel des LaGaO_3 . Der erstere ist mit den verschiedenen räumlichen Zuordnungsmöglichkeiten der orthorhombischen c-Achse im idealen Perowskitgitter verbunden.

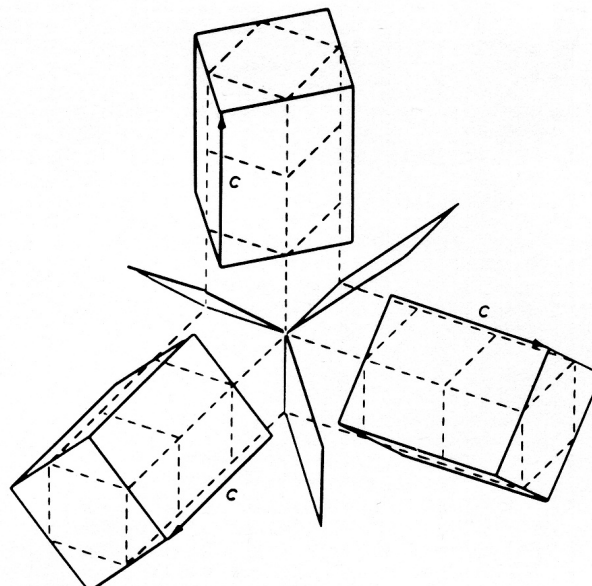


Abbildung 12: Durch $\{112\}$ -Zwillingsflächen verursachte Zwillingsstruktur im LaGaO_3 [s. 71, S. 108]

Im Gitter der pseudokubischen Perowskitstruktur (gestrichelte Linien) entstehen durch die Verzwilligung drei verschiedene Positionen der orthorhombischen Zelle (durchgehende Linien) [s. 71, S. 108]. Wie in Abbildung 12 dargestellt, wird die orthorhombische Zelle hier durch Spiegelung an $\{112\}$ -Flächen in zwei im kubischen Gitter identische Positionen überführt. Dadurch werden die $\langle 100 \rangle$ -Richtung in die $\langle 112 \rangle$ - und die $\langle 001 \rangle$ -Richtung in die $\langle 110 \rangle$ -Richtung überführt.

Dem zweiten Zwillingsstyp (s. Abbildung 13) liegt eine Spiegelung der orthorhombischen Zelle an einer $\{110\}$ -Fläche zugrunde. Durch sie werden die $\langle 100 \rangle$ - und die $\langle 010 \rangle$ -Richtung wechselseitig ineinander überführt.

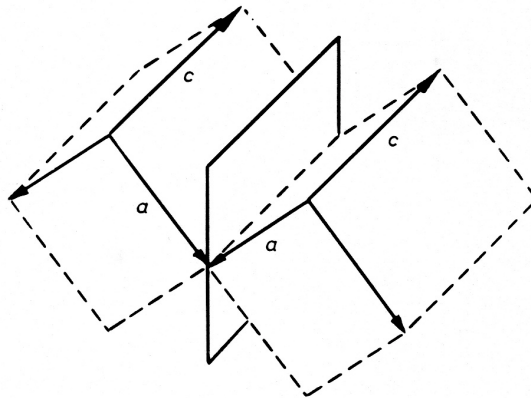


Abbildung 13: Durch $\{110\}$ -Zwillingsflächen verursachte Zwillingsstruktur im LaGaO_3 [s. 71, S. 108]

Ubizskii [s. 65] untersuchte die Verzwilligung der NdGaO_3 -Kristalle. Durch Röntgenbeugung an verzwilligten (001) - und (110) -Kristalloberflächen identifizierte er, wie oben für das LaGaO_3 gefunden und auf denselben Geometriebeziehungen beruhend, die $\{110\}$ - und die $\{112\}$ -Flächen als die Zwillingsflächen des NdGaO_3 .

Da aus Gründen der Gitterpassung die $\{110\}_{\text{orth}}$ - und die $\{001\}_{\text{orth}}$ -Flächen des NdGaO_3 für die YBCO-Epitaxie favorisiert sind [s. 26, 72], verläuft keine der Zwillingsflächen parallel zur Substratoberfläche, sondern durchstoßen diese. Deshalb bedeuten alle Zwillinge im NdGaO_3 -Substrat eine latente Gefahr für die YBCO-Schichtperfektion.

D.2. Präparation des Ausgangsmaterials

Als Ausgangsmaterialien für die NdGaO_3 -Züchtung wurden Nd_2O_3 - und Ga_2O_3 -Pulver verschiedener Hersteller bzw. Vertreiber eingesetzt:

Nd_2O_3 :	Auer-Remy GmbH	Reinheit: 4 und 5N
	Johnson Matthey GmbH	Reinheit: 4N

Ga ₂ O ₃ :	Ingal GmbH	Reinheit: 4N5
	PPM Pure Metals GmbH	Reinheit: 5N
	ungarische Firma	Reinheit: 5N

Da der kongruente Schmelzpunkt des NdGaO₃ bei der stöchiometrischen Zusammensetzung liegt und nichts über eine Phasenbreite bekannt ist, muß sehr auf die genaue Einhaltung dieser Zusammensetzung beim Ausgangsgemisch geachtet werden. Zur Entfernung von adsorbierten Gasen bzw. Wasser aus den Pulvern wurden Nd₂O₃ bei 1300°C und Ga₂O₃ bei 800°C jeweils 8 h in abgedeckten Pt-Schalen an Luft geglüht (Nd₂O₃: stark basisches Oxid, adsorbiert beim Lagern an Luft Wasser und CO₂ u.a. unter Bildung von definierten Carbonaten, die erst bei ca. 1300°C vollständig zersetzt werden; Ga₂O₃: weniger stark basisch, deshalb keine Bildung von festen Verbindungen mit CO₂, H₂O-Sorbition dominiert, H₂O bis ca. 800°C vollständig entfernt). Diese getrockneten Pulver sind dann eingewogen und innig gemischt worden. Durch anschließendes Sintern bei 1200°C, 15 h im Platin-Tiegel, wurden zwei Effekte erzielt: Zum einen hat das Ausgangsmaterial vorreagiert, wodurch das Galliumoxid, das zur frühzeitigen Verdampfung neigt (unter Sauerstoffausschluß dürfte dabei der Zerfall von Ga₂O₃ in O₂ und Ga₂O, das aufgrund seines hohen Dampfdrucks relativ leicht verdampft, eine maßgebliche Rolle spielen [73]), in weniger flüchtigen Verbindungen gebunden wurde (das Reaktionsprodukt enthält laut Röntgenpulveranalyse ca. 75 % NdGaO₃, sowie die Verbindungen Nd₃Ga₅O₁₂ und Nd₆Ga₂O₁₂, aber kein Ga₂O₃ mehr). Zum anderen wurde eine bessere Haftfähigkeit des aus diesem Sinterprodukt gemahlene Pulvers erreicht. Dadurch konnte dieses Pulver anschließend durch isostatisches Pressen zu einem Preßkörper verdichtet werden, dessen verringertes Volumen es erlaubte, das gesamte Ausgangsmaterial in nur einem Schritt im Züchtungstiegel einzuschmelzen. Als Tiegelmaterial mußte wegen der hohen Schmelztemperatur des NdGaO₃ (1670°C) Iridium eingesetzt werden.

Zu Beginn der Züchtungsexperimente wurden 160 g Chargen in 40 ml-Tiegel eingeschmolzen (der Einsatz von 40 ml-Tiegeln ist hier ausrüstungsmäßig bedingter Standard bei der Züchtung neuer Materialien), später 480 g bzw. 750/800 g in 150 ml-Tiegeln.

D.3. Kristallzüchtung

D.3.1. Züchtungsbedingungen

Die Züchtung der NdGaO₃-Einkristalle erfolgte nach der unter C. beschriebenen Czochralski-Methode. Da Iridium als Tiegelmaterial verwendet wurde, mußte in Inertatmosphäre gezüchtet werden. Die oft geübte Praxis, bei galliumoxidhaltigen Materialien wie z. B. beim

Gd₃Ga₅O₁₂, der Züchtungsatmosphäre einige Prozent Sauerstoff zuzusetzen (1-3 %), um die Bildung und Verdampfung von Gallium-(I)-oxid zu unterbinden, fand hier keine Anwendung, da keine bemerkenswerte Verdampfung beobachtet werden konnte. Daß hier auf die Zugabe von Sauerstoff verzichtet werden konnte, war ein wesentlicher Vorteil, denn wie auch in [46] beschrieben, würde durch die Zugabe von Sauerstoff zur Züchtungsatmosphäre Ir-Tiegelmaterial beim Aufheizen zu IrO₂ oxidiert werden. Dieses verdampft und zersetzt sich beim Kontakt mit heißen Oberflächen wieder zu metallischem Iridium und Sauerstoff. Dadurch entstehen auch auf der Schmelze Iridiumpartikel, die zu Inseln agglomerieren und dann vom wachsenden Kristall „eingefangen“ werden könnten.

Der thermische Aufbau wurde mehrfach modifiziert, jedoch kam immer ein aktiver Nachheizer zum Einsatz. Aus über 40 Züchtungsversuchen wurden die in Tabelle 7 zusammengestellten Bedingungen als optimal für die Erzielung großer Kristallvolumina bei geeigneter Qualität ermittelt.

Ausgangsschmelzen [g]	160	480	750/800
Züchtungsaufbau			
Tiegelgröße [mm] Durchmesser x Höhe	40 x 40	60 x 65	60 x 65
Nachheizer [mm] Durchmesser x Höhe	40 x 60	60 x 80	60 x 80
Bodenheizer [mm] Durchmesser x Höhe	ohne	60 x 10	60 x 20
Spulenwindungen am NH	1 bzw. 3	1	1
Spulendurchm. innen [mm]	85	105	105
Züchtungsparameter			
Ziehgeschw. [mm h ⁻¹]	1,5 - 2,0	2,0	2,0
Rotation [min ⁻¹]	15	18	8
Abkühlung auf RT [h]	15	15	15
Atmosphäre	N ₂ mit 300 l h ⁻¹	N ₂ mit 300 l h ⁻¹	N ₂ mit 300 l h ⁻¹
Kristallparameter			
Orientierung	<100>, <010> <001>, <110>	<110>	<100>, <001> <110>
Länge [mm]	70	80	115
Durchmesser [mm]	18	30	36
Masse [g]	95	330	700

Tabelle 7: Optimale Züchtungsbedingungen und erreichte Kristallparameter für NdGaO₃

D.3.2. Erhaltene Kristalle

Die NdGaO_3 -Kristalle wurden überwiegend in $\langle 110 \rangle$ -Orientierung (s. Abbildung 14), weniger oft in $\langle 001 \rangle$ -Orientierung gezüchtet, da in den Flächen $\{110\}$ und $\{001\}$ die beste Gitteranpassung zu YBCO liegt. Die anderen Orientierungen sind jeweils nur einmal gezüchtet worden. Die Kristalle sind violett gefärbt, nur wenn der Züchtungsatmosphäre Sauerstoff zugesetzt wurde (zu Vergleichszwecken mit Literaturergebnissen), zeigten die Kristalle eine grünliche Färbung. Sasaura [s. 41] beobachtete diese Unterschiede in der Kristallfärbung ebenfalls und schreibt die Grünfärbung Sauerstoff-Defekten zu.

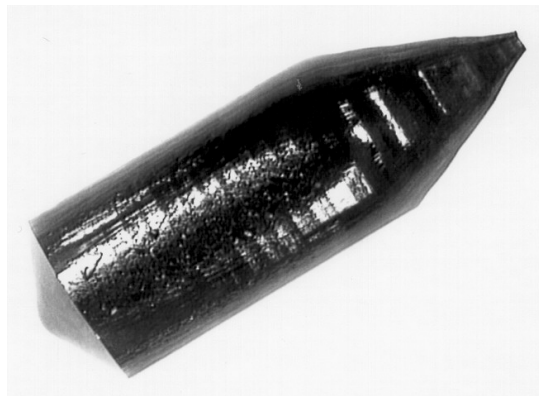


Abbildung 14: NdGaO_3 -Kristall in $\langle 110 \rangle$ -Züchtungsrichtung (Länge (L) = 80 mm, Durchmesser (D) = 30 mm)

Zur Charakterisierung der Kristallperfektion wurde die Rockingkurve des (440)-Reflexes gemessen. Sie lag mit 27,9 arc sek bei vergleichbar guten Werten, wie sie auch Sasaura [s. 41] erreicht hatte (s. Abbildung 15).

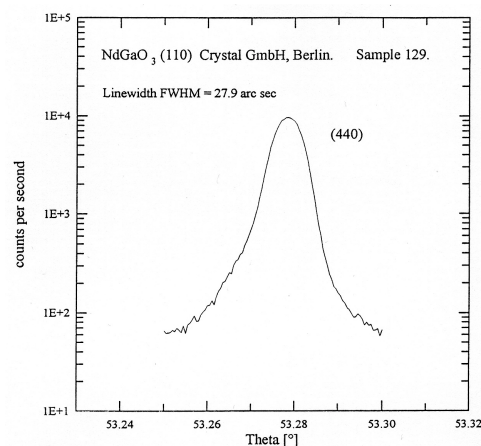


Abbildung 15: Rockingkurve des (440)-Reflexes³

³ Für diese Messung sei der Crystal GmbH Berlin herzlichst gedankt.

Der Habitus der Kristalle ist für beide Hauptwachstumsrichtungen annähernd zylindrisch. Beeinflusst wird er -wenn auch nur in geringem Maße- durch $\{112\}$ -Flächen. So kommt es bei den $\langle 110 \rangle$ -Kristallen zu leichten Abflachungen des Kristallmantels im Bereich der $\{112\}$ -Flächen. Außerdem entstehen aus weiteren $\{112\}$ -Flächen, sowie der (100) - und der (010) -Fläche sog. ridges auf der Zylinderoberfläche (Abbildung 16). Bei Kristallen, die in $\langle 001 \rangle$ -Orientierung wuchsen, bilden sich auf dem Konus die $\{112\}$ -Flächen sogar als Facetten aus. Vereinzelt sind außerdem $\{110\}$ -Facetten auf der Phasengrenzfläche von $\langle 110 \rangle$ - und $\langle 010 \rangle$ -Kristallen beobachtet worden (Abbildung 17).

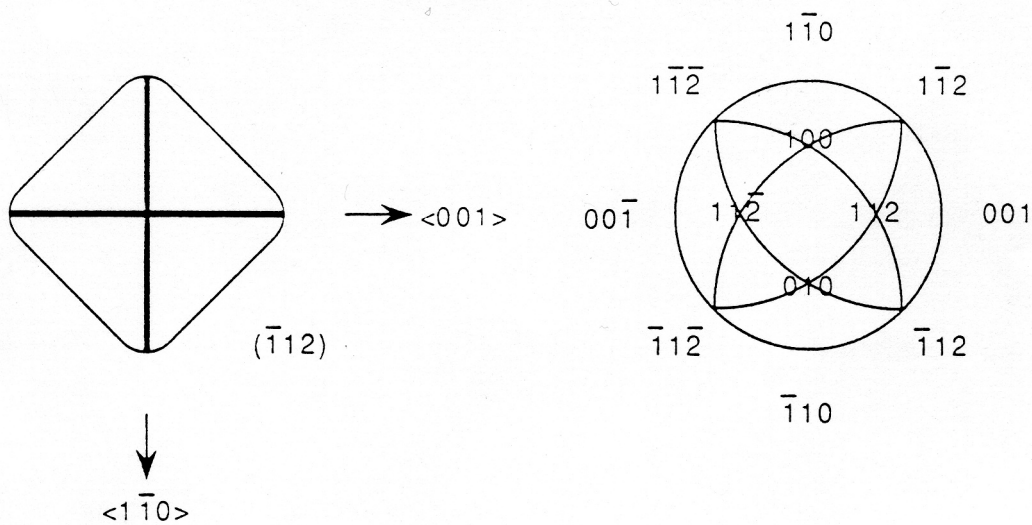


Abbildung 16: $\langle 110 \rangle$ -Kristall, Querschnitt und dazugehöriges Stereogramm [s. 41, S. 415]

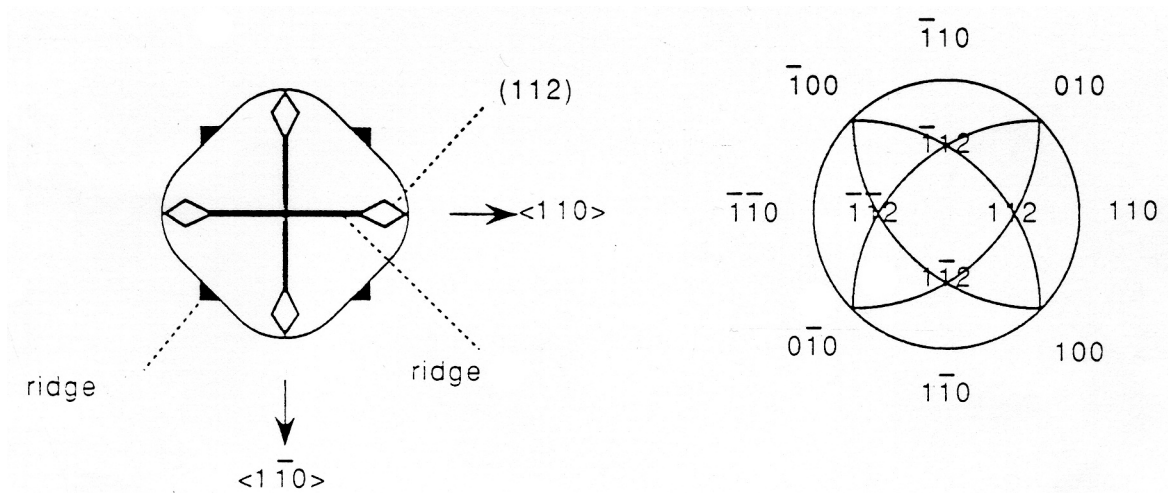


Abbildung 17: $\langle 001 \rangle$ -Kristall, Querschnitt und dazugehöriges Stereogramm [s. 41, S. 415]

D.4. Zwillingsbildung

Kristalle, die in einer der beiden anwendungsbedingt bevorzugten Orientierungen $\langle 110 \rangle$ und $\langle 001 \rangle$ gezüchtet worden waren, zeigten relativ häufig Zwillingsbildung (Abbildung 18).

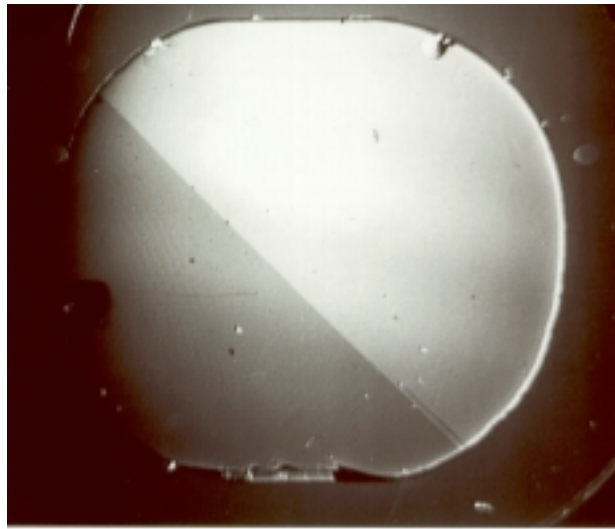


Abbildung 18: Aufnahme eines (110) -Zwillings zwischen gekreuzten Polarisatoren ($\langle 110 \rangle$ -Kristall, Durchmesser 18 mm)

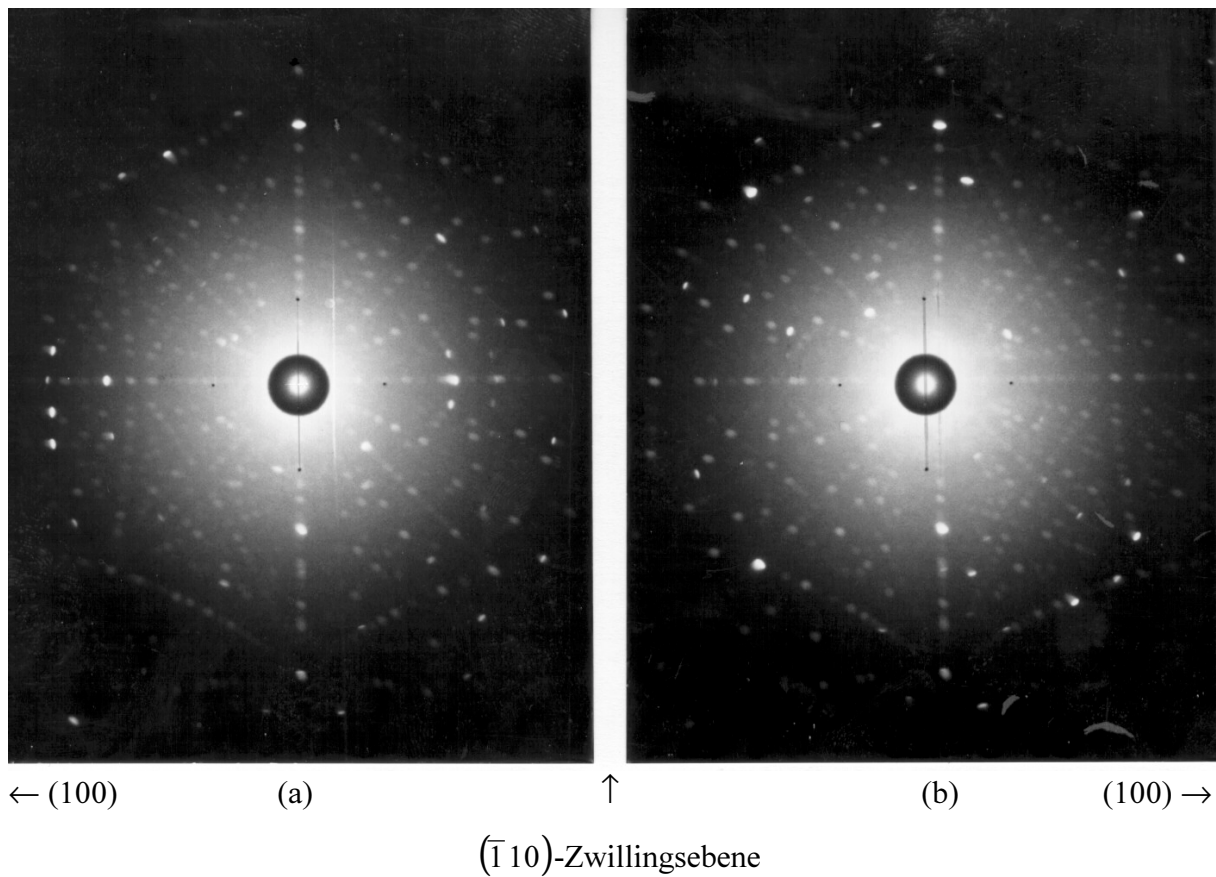


Abbildung 19 (a) und (b): Laue-Aufnahmen von einer Verzwillingung in einem $[110]$ -Kristall durch Spiegelung an der $(\bar{1}10)$ -Fläche

In Abbildung 19a ist ein Zwillingsbereich auf die (110)-Netzebene eingespiegelt. Abbildung 19b entstand dadurch, daß der Kristall quer zum Röntgenstrahl bis hin in den anderen Zwillingsbereich parallel verschoben wurde. Aus den Aufnahmen geht hervor, daß zwischen beiden Zwillingen ein Verkippungswinkel von etwa $1,5^\circ$ liegt. Da der Winkel zwischen der $(\bar{1}10)$ -Zwillingssebene und der (110)-Flächennormalen $0,68^\circ$ beträgt, kommt es bei Verzwilligung durch Spiegelung an der $(\bar{1}10)$ -Fläche zu einer Verkippung beider Zwillingsbereiche gegeneinander um $2 \times 0,68^\circ = 1,36^\circ$, was etwa dem gemessenen Winkel entspricht.

Wie unter B.2.2. geschrieben, sind Probleme des Stoff- und Wärmetransportes an der Phasengrenzfläche Kristall - Schmelze die Ursache für die Zwillingsbildung im NdGaO₃. Ihre Entstehung läßt sich wie folgt erklären: Die Verzwilligungen hatten ihren Ausgangspunkt praktisch immer an der Anschmelzstelle, d.h. die Probleme im Stoff- und Wärmetransport wirkten besonders im Anfangsstadium des Kristallzüchtungsprozesses. In Abbildung 20a ist ein „Nebel“ in der Anschmelzstelle des Kristalls zu sehen, der darauf hinweist, daß es hier eine Anhäufung von Störungen gibt. Dieses massive Auftreten von Störungen ist auf spontane Kristallisation zu Beginn des Züchtungsprozesses zurückzuführen. In ihr liegt auch die Ursache der Zwillingsentstehung im NdGaO₃ (s. Abbildung 20b) [s. 46].

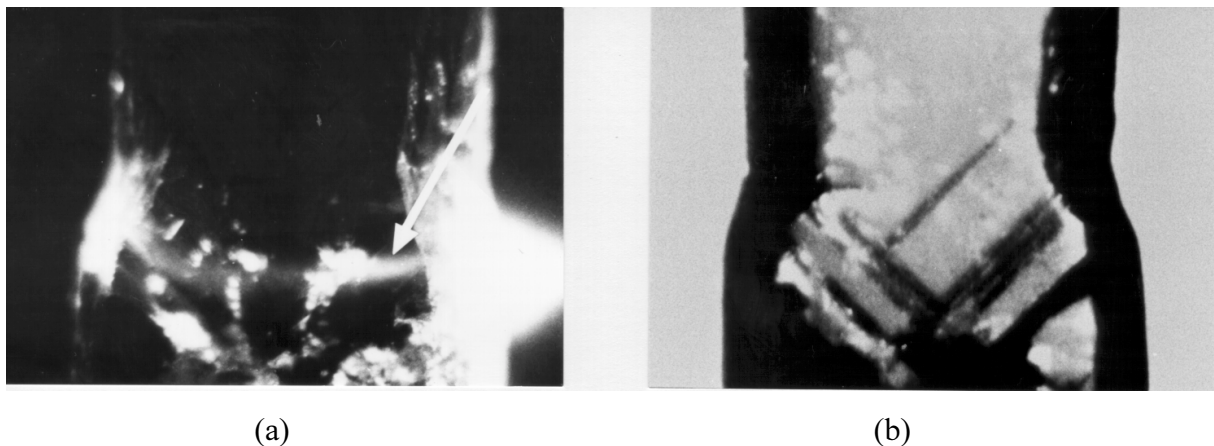


Abbildung 20a: Anhäufung von streuenden Teilchen an der Anschmelzstelle (Pfeil) (seitlich einfallendes Licht), Abbildung 20b: Zwillingsentstehung in demselben Gebiet (Durchlicht)

Wie Mateika [74] und Bohm et al. [75] ebenfalls beobachteten, führen ungeeignete thermische Bedingungen in Verbindung mit einer guten Wärmeleitfähigkeit des Kristallmaterials zu Instabilitäten der Wachstumsfront in der Anschmelzphase. Durch diese Kopplung beider Einflußfaktoren kommt es zu einer zu starken Unterkühlung vor der Wachstumsfront und zu spontaner Kristallisation.

Bedingt durch die konvexe Schmelzisotheime schmilzt beim NdGaO_3 nach dem Eintauchen des Keimkristalls in die Schmelze zuerst Material vom Keimumfang ab. Durch die Schmelzkonvektion wird der größte Teil dieses Materials vor die Keimmitte transportiert. Unter oben angeführten, ungünstigen Bedingungen liegt die Schmelztemperatur in diesem Gebiet unterhalb einer kritischen Erstarrungstemperatur. Deshalb kristallisiert das frisch geschmolzene Material hier mit vergleichsweise sehr hoher Geschwindigkeit, sozusagen spontan. Diese spontane Kristallisation dauert solange, bis die Wachstumsfront die stabile Schmelzisotheime erreicht hat. Dadurch wird das Gebiet zu starker Unterkühlung mit spontan kristallisiertem Material aufgefüllt, dessen Perfektion dementsprechend gering ist (s. Abbildung 21a). Diese zu hohe Verschiebungsgeschwindigkeit führte sowohl zum Einbau der oben abgebildeten Störungen, als auch zur Entstehung von Zwillingen. Nach Erreichen der Schmelzisotheime setzt sich der Wachstumsprozeß zwar mit „normaler“ Geschwindigkeit fort, die entstandenen Zwillinge wachsen jedoch ebenfalls weiter.

Die Entstehung des unterkühlten Gebietes vor dem Keim wurde durch eine Computersimulation bestätigt (Rotation = 20 min^{-1}) (s. Abbildung 21b).⁴

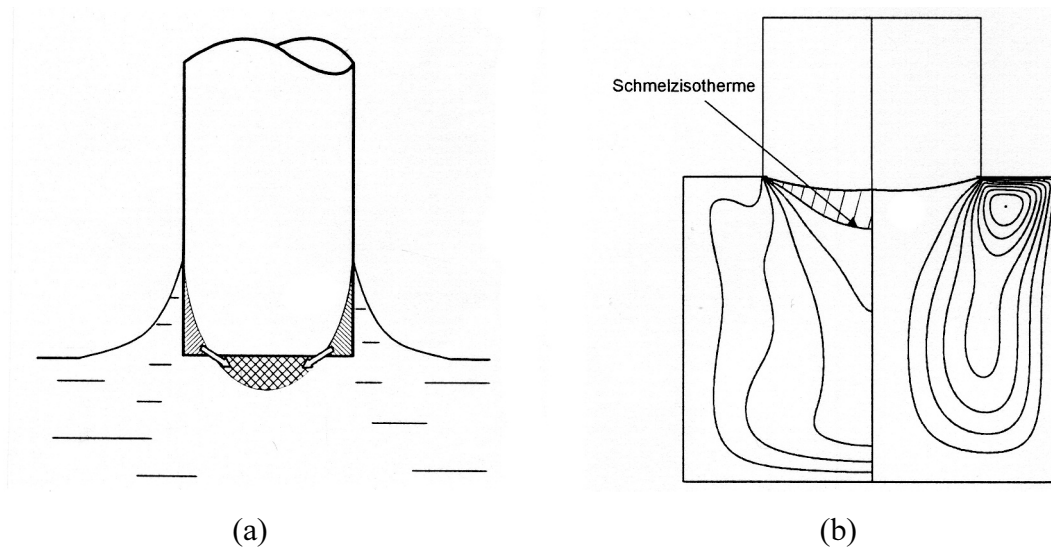


Abbildung 21: (a) Massentransport in der Anschmelzphase bei unterschiedlichen Formen von Wachstumsfront und Schmelzisotheime, (b) Computersimulation der Beeinflussung des Temperaturfeldes in der Schmelze durch Konvektion: Isothermen (linke Hälfte), Strömungslinien (rechte Hälfte), schraffiert: unterkühltes Gebiet

⁴ Für die Erstellung dieser Computersimulation sei Herrn Dr. sc. H. Wilke, IKZ Berlin, herzlich gedankt.

D.5. Zwillingsvermeidung

Zur Unterdrückung der Zwillingsentstehung im NdGaO_3 ist es also unbedingt nötig, jede Unterschreitung einer kritischen Unterkühlung in der Schmelze vor der Wachstumsfront zu vermeiden. Dies wird durch zwei sich ergänzende Maßnahmen erreicht, durch die die Formen von Schmelzisotheime und Wachstumsfront praktisch zur Deckung gebracht werden, bevor der eigentliche Züchtungsprozeß beginnt:

1. Durch den Einsatz des aktiven Nachheizers wird der axiale Temperaturgradient so verringert (s. Abbildung 8), daß auch die Wärmeverluste durch Ableitung über den Keim sich reduzieren. Dadurch wird die ursprünglich konvexe Schmelzisotheime vor dem eingetauchten Keim fast eingeebnet und die Ausdehnung des zu stark unterkühlten Schmelzgebietes vor der Wachstumsfront geht gegen Null.

Ohne die Rolle dieses stark unterkühlten Schmelzgebietes erkannt zu haben, kam Sasaura [s. 41] mit seiner Erklärung des Gewichtes genügend flacher Temperaturgradienten für die Zwillingsvermeidung unserer Deutung am nächsten.

2. Um jedoch jedes Auftreten zu schnell gewachsenen Materials mit Sicherheit auszuschließen, wird der Keim zusätzlich deutlich tiefer in die Schmelze gefahren als üblich. Hierbei gerät evtl. doch noch zu schnell gewachsenes und deshalb gestörtes Material in heißere Gebiete der Schmelze und wird vollständig abgeschmolzen. Ein solches Abschmelzen durch Nachsetzen des Keimes zeigt Abbildung 22. Das Kristallwachstum kann nun ausschließlich an „gutem“ Keimmaterial beginnen.

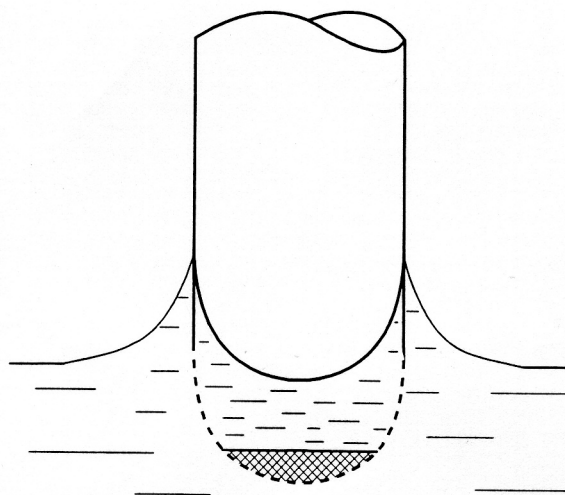


Abbildung 22: Abschmelzen von noch verbliebenem gestörtem Material durch Nachsetzen des Keimes

Durch die Einführung dieser beiden Maßnahmen in die Züchtungstechnologie der NdGaO_3 -Kristalle gelang es, die Entstehung von Störungen in der Anmelzphase völlig zu unterdrücken.

D.6. Züchtungstechnologie von NdGaO_3

Als Extrakt aus diesen Untersuchungen kann nun eine reproduzierbare Technologie zur Züchtung zwillingsfreier NdGaO_3 -Kristalle vorgelegt werden. Sie basiert auf den in Tabelle 7 aufgeführten optimalen Züchtungsbedingungen, deren wichtigster Unterschied zu bisherigen Publikationen in dem Einsatz des aktiven Nachheizers und bei den größeren Tiegeln des zusätzlich genutzten aktiven Bodenheizers besteht, die die erforderlichen Temperaturgradienten (axialer Temperaturgradient ca. 3 K cm^{-1}) realisieren. Die Züchtungsgeschwindigkeit liegt bei $1,5\text{-}2 \text{ mm h}^{-1}$, die Rotation je nach Kristalldurchmesser zwischen 8 und 15 min^{-1} . Die Abkühldauer des Kristalls auf Raumtemperatur beträgt 15 h . Das Nachsetzen des Kristallkeimes muß künftig zum Standard gehören.

Abbildung 23 zeigt einen zwillingsfreien NdGaO_3 -Einkristall, der nach diesen Erkenntnissen gezüchtet wurde.

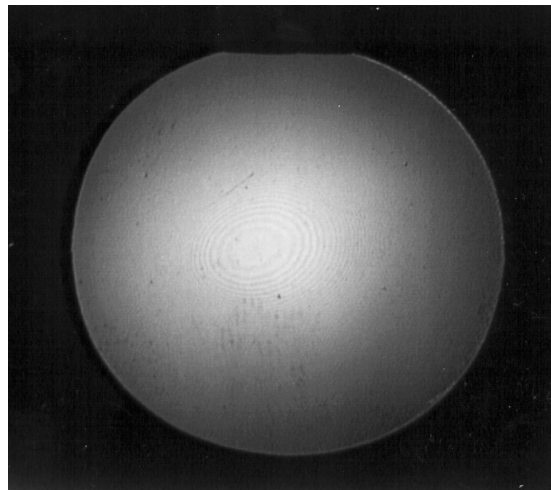


Abbildung 23: Zwillingsfreier NdGaO_3 -Einkristall, (110)-Scheibe zwischen gekreuzten Polarisatoren (Kristalldurchmesser 32 mm)

E. Untersuchungen zur Züchtung der $ABCO_4$ -Kristalle

Beide für diese Untersuchungen ausgewählten $ABCO_4$ -Kristalle zeigen in ihren Auswahlkriterien nahe Parallelen (gute Eignung als YBCO-Substrate und ähnliche Realstrukturprobleme). Der entscheidende Grund, sie hier dennoch getrennt zu behandeln, liegt in einem wesentlichen Unterschied in ihrem Kristallisationsverhalten. Wie im folgenden gezeigt wird, schmelzen sowohl SLG als auch SPG inkongruent. Beim SLG -dem bereits etablierten Material- wurde im Gegensatz zum SPG -dem neuen Material- ein untypisches Kristallisationsverhalten festgestellt, dessen Kenntnis für das Auffinden der geeigneten Züchtungsbedingungen unverzichtbare Voraussetzung ist. SLG-Kristalle wachsen unter unten erläuterten metastabilen Bedingungen aus Schmelzen, deren Zusammensetzung sich normalerweise nicht zu ihrer Züchtung eignen würde. SPG-Kristalle hingegen wachsen „ordnungsgemäß“ aus der entsprechenden Schmelze.

E.1. SLG

E.1.1. Literaturlauswertung

SLG-Einkristalle sind generell aus der Schmelze nach der Czochralski-Methode gezüchtet worden. Jedoch gibt es in der Literatur unterschiedliche Angaben zur Zusammensetzung der für die Züchtung von SLG-Einkristallen geeigneten Ausgangsschmelzen. Nach Nakamura [76] liegen Zusammensetzungen, die zu phasenreinen SLG-Einkristallen führten, in einem Gebiet des ternären Phasendiagramms $SrO-La_2O_3-Ga_2O_3$, das durch folgende Anteile begrenzt wird: ca. 47 - 49 mol-% SrO , 24 - 27 mol-% La_2O_3 und 25 - 28 mol-% Ga_2O_3 . „Ausgezeichnete“ SLG-Kristalle wüchsen aus der Schmelzzusammensetzung 47,7 mol-% SrO , 24,37 mol-% La_2O_3 und 27,92 mol-% Ga_2O_3 . Dabkowski et.al [77] berichteten 1993, daß aus der stöchiometrischen Schmelze nur polykristalline Produkte erhalten werden konnten, an deren Korngrenzen Einschlüsse von La_2O_3 auftraten. Weitgehend ausscheidungsfreie SLG-Einkristalle erhielten sie dagegen aus einem kleinen Bereich im ternären Phasendiagramm, dessen Zentrum bei etwa 48,5 mol-% SrO , 24,5 mol-% La_2O_3 und 27,0 mol-% Ga_2O_3 lag. Die Abweichung von dieser Zusammensetzung durfte höchstens 0,5 mol-% je Oxid betragen. Dabei wurden die qualitativ besten Kristalle aus der Schmelzzusammensetzung 48,5 mol-% SrO , 24,2 mol-% La_2O_3 und 27,3 mol-% Ga_2O_3 gezüchtet. Berkowski und Gloubokov empfahlen für die Züchtung hochwertiger SLG-Einkristalle eine Schmelzzusammensetzung aus 47,95 mol-% SrO , 25,25 mol-% La_2O_3 und 26,80 mol-% Ga_2O_3 [78].

Wie aus der Literatur zu entnehmen, sind stöchiometrisch zusammengesetzte Schmelzen offensichtlich nicht für die Züchtung von SLG-Einkristallen aus der Schmelze geeignet. Da die Literaturangaben über die zu empfehlende Schmelzzusammensetzung aber eine gewisse Streubreite zeigten, ergab sich die Notwendigkeit vertiefender Untersuchungen zum Auffinden sicherer Angaben über die optimale Schmelzzusammensetzung. Als optimale Zusammensetzung einer Ausgangsschmelze bei der Kristallzüchtung aus der Schmelze ist dabei diejenige zu verstehen, die eine hohe Ausbeute an Einkristallmaterial (Verhältnis Kristallmasse zu Masse der Ausgangsschmelze) mit geeigneter Perfektion ermöglicht.

E.1.2. Präparation des Ausgangsmaterials

Als Ausgangsmaterialien für die SLG-Züchtung wurden Chemikalien verschiedener Hersteller bzw. Vertreiber eingesetzt:

SrCO ₃ :	Johnson Matthey GmbH	Reinheit: 4N
La ₂ O ₃ :	Auer-Remy GmbH	Reinheit: 5N
Ga ₂ O ₃ :	Ingal GmbH	Reinheit: 4N5
	PPM Pure Metals GmbH	Reinheit: 5N

Da der Züchtungserfolg bei SLG offensichtlich sehr empfindlich von der angestrebten Zusammensetzung der Ausgangsschmelze abhängt, darf sie keinerlei Verfälschung durch die Präparation erfahren. Flüchtige Verunreinigungen (hauptsächlich Wasser und CO₂) wurden durch Glühen der Pulver in abgedeckten Pt-Schalen an Luft entfernt:

SrCO₃: 140°C, anhaftendes Wasser ist praktisch vollständig entfernt, Zersetzung zum Oxid (1100°C) wird nicht beabsichtigt, da dieses den Edelmetalltiegel angreift [79]

La₂O₃: 1300°C, stark basisches Oxid, adsorbiert beim Lagern an Luft Wasser und CO₂ unter Bildung von Lanthanhydroxid, -carbonat, -carbonathydrat und/oder -hydroxidcarbonat, vollständige Entfernung von CO₂ erst bei ca. 1200°C [80]

Ga₂O₃: 800°C, H₂O-Sorption dominiert, H₂O bis ca. 800°C vollständig entfernt (s. D.2.)

Diese getrockneten Pulver sind eingewogen und gemischt worden. Das anschließende Sintern (1200°C, 16 h) im Platin-Tiegel diente hauptsächlich der CO₂-Entfernung. Gleichzeitig erfolgte die Vorreaktion des Ausgangsmaterials. Die Reaktion zu SLG war bei dieser Temperatur noch unvollständig, wie die Röntgenpulveranalyse zeigte.⁵ Neben SLG waren noch alle

⁵ Herrn Dr. V. Alex, IKZ Berlin, sei für diese Röntgenpulveranalyse herzlich gedankt.

drei Ausgangsoxide, die binäre Verbindung $\text{Sr}_3\text{Ga}_4\text{O}_9$ und die ternäre Verbindung $\text{Sr}_2\text{LaGaO}_5$ [81] vertreten, während SrCO_3 aber nicht mehr nachweisbar war.

Die durch das Sintern erhöhte Haftfähigkeit des SLG-Ausgangspulvers erlaubte -wie beim NdGaO_3 - eine derartige Pulververdichtung durch isostatisches Pressen, daß das gesamte Ausgangsmaterial in einem Schritt im Züchtungstiegel eingeschmolzen werden konnte.

E.1.3. Züchtungsbedingungen

Die Züchtungsversuche erfolgten mit der in C. beschriebenen automatisierten Czochralski-Anlage. Da wegen der Schmelztemperatur von 1520°C [82] wieder Iridium als Tiegelmaterial verwendet werden mußte, wurde in Stickstoffatmosphäre gezüchtet. Durch den auch hier eingesetzten aktiven Nachheizer sind die Temperaturgradienten wiederum so flach, daß die Überhitzung der Schmelze relativ niedrig gehalten werden konnte und deshalb keine merkliche Galliumoxidverdampfung stattfand. Im Gegensatz zum Vorgehen anderer Autoren [83] und [84] war deshalb auch beim SLG keine Zugabe von Sauerstoff zur Züchtungsatmosphäre nötig.

Aus den Züchtungsversuchen lassen sich die in Tabelle 8 aufgeführten Parameter als optimal für die Erzielung großer Ausbeuten bei geeigneter Qualität ableiten.

E.1.4. Zusammensetzung der Ausgangsschmelze

Da die Züchtung von SLG-Einkristallen den Publikationen folgend nicht aus einer stöchiometrisch zusammengesetzten Schmelze möglich sein soll, wurde zuerst versucht, die Eignung der in der Literatur empfohlenen Zusammensetzungen der Ausgangsschmelzen zu reproduzieren. Der Züchtungsversuch mit der von Berkowski favorisierten Schmelzzusammensetzung lieferte dabei den qualitativ besten SLG-Einkristall bei guter Ausbeute. Der Versuch mit der von Dabkowski empfohlenen Ausgangsschmelze erlaubte ebenfalls die Züchtung eines SLG-Einkristalles guter Perfektion, jedoch war die Ausbeute unbefriedigend. Nakamuras Favorit ist sicher am wenigsten zur SLG-Züchtung geeignet, da er zwischen Dabkowskis (weniger geeigneten) Zusammensetzung und einer im Vorfeld untersuchten Zusammensetzung lag, die sich als völlig ungeeignet erwies.

Diese Versuche beweisen, daß SLG-Einkristalle aus Schmelzen unterschiedlicher Zusammensetzung züchtbar sind.

Ausgangsschmelzen [g]	140	500
Züchtungsaufbau		
Tiegelgröße [mm] Durchmesser x Höhe	40 x 40	60 x 65
Nachheizer (NH) [mm] Durchmesser x Höhe	40 x 60	60 x 80
Bodenheizer [mm] Durchmesser x Höhe	ohne	60 x 20
Spulenwindungen am NH	1	3 bzw. 1
Spulendurchm. innen [mm]	85	105
Züchtungsparameter		
Ziehgeschw. [mm h ⁻¹]	0,7 - 1,0	0,5 - 0,7
Rotation [min ⁻¹]	10 - 15	15
Abkühlung auf RT [h]	15	15
Atmosphäre	N ₂ mit 300 l h ⁻¹	N ₂ mit 300 l h ⁻¹
Kristallparameter		
Orientierung	<100>, <001>	<100>
Länge [mm]	70	80
Durchmesser [mm]	18	30
Masse [g]	65	250

Tabelle 8: Optimale Züchtungsbedingungen und erreichte Kristallparameter für SLG

E.1.4.1. Untersuchung zur Ausdehnung des Gebietes zur SLG-Züchtung geeigneter Schmelzzusammensetzungen

Um nun im ternären Phasendiagramm SrO-La₂O₃-Ga₂O₃ die Grenzen des gesamten Gebietes auszuloten, aus dem SLG-Einkristalle züchtbar sind, wurde -ausgehend von Berkowskis Kristall (s. Abbildung 24)- die Schmelzzusammensetzung variiert [85]. Zunächst erfolgte diese Variation nur in kleinen Schritten um Berkowskis Schmelzzusammensetzung herum. Die Zusammensetzungen der Ausgangsschmelzen und der erzielten Ausbeuten zeigt Tabelle 9.

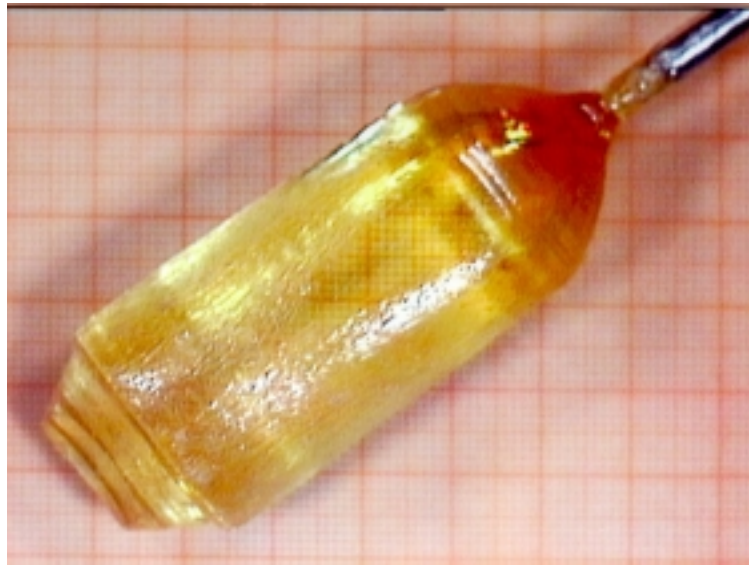


Abbildung 24: SLG-Einkristall 1 („Berkowski-Schmelze“, L = 75 mm, D = 30 mm)

Probe	SrO [mol-%]	La ₂ O ₃ [mol-%]	Ga ₂ O ₃ [mol-%]	Ausbeute [%]
1 (Berk.)	47,95	25,25	26,80	≥ 50
2	48,50	25,00	26,50	≥ 50
3	47,40	25,50	27,10	≥ 50
4	48,00	25,50	26,50	≥ 50
5	48,00	25,00	27,00	≥ 50

Tabelle 9: Zusammensetzungen der Ausgangsschmelzen nahe den Berkowski-Angaben und erzielte Ausbeuten

Die Züchtungsversuche aus diesen Schmelzen führten zu vergleichbar hohen Ausbeuten wie bei den Versuchen mit der Berkowski-Schmelze (mehr als 50 %), und die Kristallperfektion zeigte keine Unterschiede (hauptsächlich bez. optischer Homogenität). Damit kann Berkowskis Schmelzzusammensetzung, die inmitten dieses Gebietes liegt, das als Ausgangspunkt für die SLG-Züchtung durchgängig gut geeignet ist, als optimal bezeichnet werden.

Da stöchiometrisch zusammengesetzte Schmelzen nicht zur Züchtung von SLG-Kristallen geeignet sein sollten, war die Frage interessant, wie weit sich die Zusammensetzung einer zur Züchtung geeigneten Schmelze der Stöchiometrie annähern darf. Der entsprechende Züchtungsversuch ging von der Schmelze aus, die nach Dabkowskis Angaben der Stöchiometrie am nächsten kam und noch zur Züchtung geeignet sein sollte (SLG 6: SrO: 48,85 mol-%;

La_2O_3 : 25,38 mol-%; Ga_2O_3 : 25,77 mol-%). Bei diesem Versuch war jedoch ein Kristall entstanden, dessen zuerst gewachsener Teil mehrere Phasen nebeneinander enthielt. Er ist in Abbildung 25 dargestellt. Offensichtlich führte diese Annäherung an die stöchiometrische Zusammensetzung heraus aus dem zur SLG-Züchtung geeigneten Gebiet. Erst nach einer gewissen Wachstumsdauer erfolgte der Übergang in einphasiges SLG-Material (durch Anlagenausfall nur kurze Wachstumsdauer). Erstaunlich ist, daß einige der von Nakamura empfohlenen SLG-Schmelzen ebenfalls sehr nahe bei dieser offensichtlich ungeeigneten Zusammensetzung lagen.

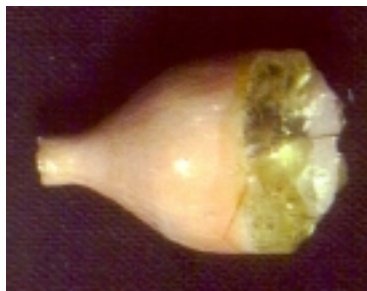


Abbildung 25: SLG 6, Übergang von anfänglich mehrphasigem zu einphasigem Material (D = 18 mm)

Der hier beobachtete Übergang von mehr- zu einphasigem Material war noch besser am komplett zu Ende gewachsenen Kristall 7 (SrO : 48,0 mol-%; La_2O_3 : 26,50 mol-%; Ga_2O_3 : 25,50 mol-%) zu beobachten (s. Abbildung 26). (Die für diesen Kristall gewählte Zusammensetzung führte jedoch auch zum Ende hin zum neuerlichen Einschluß von Fremdphasen.)

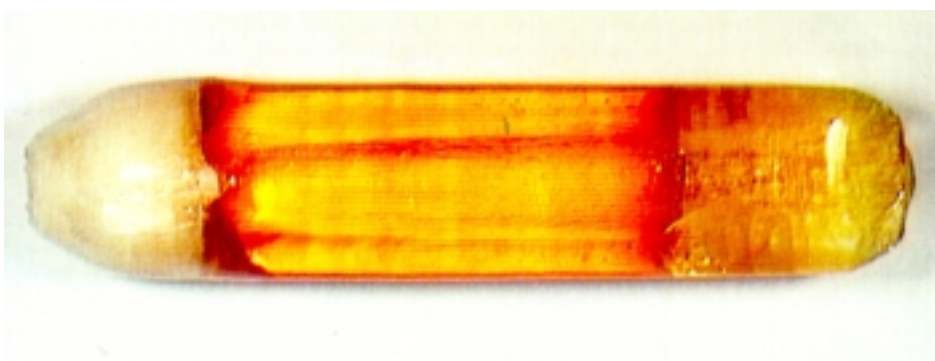


Abbildung 26: SLG 7, Übergang von mehrphasigem zu einphasigem Material am Züchtungsbeginn (L = 70 mm, D = 18 mm)

Es folgten jetzt Versuche, mit denen getestet wurde, wie weit sich andere Schmelzzusammensetzungen noch zur Züchtung eignen. Da aus Dabkowskis Angaben bereits zwei Grenzen für zulässige Zusammensetzungen erkennbar sind (Strontiumoxid-Gehalt etwa 49 mol-% und

etwa gleichgroße Lanthan- und Galliumoxidanteile), ist der verbleibende, in Frage kommende Bereich dadurch gekennzeichnet, daß er weg von der Stöchiometrie in Richtung höherer Galliumoxidanteile verschoben liegt.

Da Dabkowski und Nakamura noch Einkristalle aus Schmelzen züchteten, die fast 28 mol-% Ga_2O_3 enthielten, wurden zuerst Schmelzen mit noch höheren Ga_2O_3 -Gehalten eingesetzt. Die Zusammensetzungen zeigt Tabelle 10.

Probe	SrO [mol-%]	La_2O_3 [mol-%]	Ga_2O_3 [mol-%]	Ausbeute [%]
8	47,25	24,00	28,75	0
9	44,25	26,45	29,30	0

Tabelle 10: SLG-Schmelzen mit sehr hohen Ga_2O_3 -Gehalten

Aus beiden Schmelzen wuchs jedoch kein Einkristall, sondern ein vollständig mehrphasiges Züchtungsprodukt. Mit dieser Ga_2O_3 -Konzentration war also die Grenze des geeigneten Gebietes überschritten worden. Abbildung 27 zeigt dieses für Probe 8.



Abbildung 27: Züchtungsprodukt aus der Schmelze Nr. 8 (L = 45 mm, D = 18 mm)

Um zurück in den "züchtbaren Bereich" zu kommen, wurde der Ga_2O_3 -Gehalt der Schmelzen wieder reduziert (s. Tabelle 11). Bei ca. 27,3 mol-%, konnten aus drei verschiedenen Schmelzen (Proben 10 - 12) Einkristalle gezüchtet werden.

Probe	SrO [mol-%]	La_2O_3 [mol-%]	Ga_2O_3 [mol-%]	Ausbeute [%]
10	48,50	24,20	27,30	29
11	46,85	25,75	27,40	29
12	45,89	26,82	27,29	34

Tabelle 11: Drei verschiedene Schmelzzusammensetzungen mit einem Ga_2O_3 -Gehalt von etwa 27,30 mol-%

Die erzielte Ausbeute war aber deutlich geringer als die aus der optimalen Schmelze erreichte. Wie Abbildung 28 zeigt, begann nach Kristallisation von 29-34 % des Schmelzvolumens das Material mehrphasig zu kristallisieren. Damit lagen diese Zusammensetzungen offensichtlich zwar innerhalb, aber sehr nahe an der Grenze des zur Kristallisation von SLG geeigneten Gebietes. Die bis jetzt fehlende Begrenzung des zur Züchtung geeigneten Schmelzgebietes kann somit als Galliumoxidgehalt von etwa 27,2 mol-% definiert werden.



Abbildung 28: Kristall aus Schmelze 12 (L = 50 mm, D = 18 mm)

Fazit:

SLG-Einkristalle sind nicht nur aus einer bestimmten Schmelzzusammensetzung, sondern aus Schmelzen unterschiedlicher Zusammensetzung, nicht aber aus der stöchiometrischen Zusammensetzung züchtbar. Das gesamte Gebiet geeigneter Schmelzen ist gegenüber der stöchiometrischen Zusammensetzung hauptsächlich zu höheren Strontiumoxidanteilen verschoben. In ihm existiert ein Gebiet besonders gut geeigneter Schmelzen, das von der von Berkowski ermittelten optimalen Schmelzzusammensetzung (47,95 mol-% SrO; 25,25 mol-% La₂O₃ und 26,80 mol-% Ga₂O₃) um nicht mehr als +/-0,55 mol-% abweicht. Abweichungen von +/-1 mol-% von der optimalen Zusammensetzung führten bereits an die Grenzen des zulässigen Gebietes. Das Gebiet zur Züchtung geeigneter Schmelzen ist nun als das in Abbildung 29 gezeigte Dreieck beschreibbar:

- SrO-Gehalt $\leq 48,7$ mol-%
- Ga₂O₃-Gehalt $\leq 27,2$ mol-%
- La₂O₃-Anteil \approx Ga₂O₃-Anteil

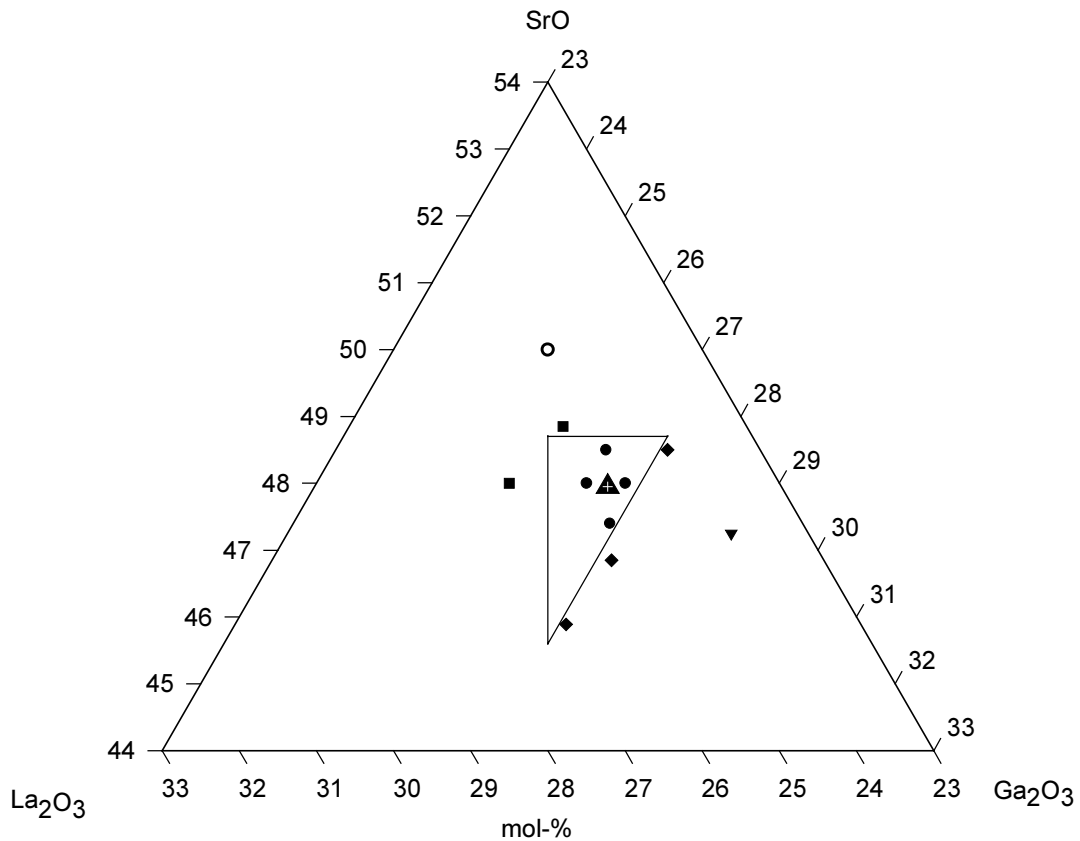


Abbildung 29: Gebiet der zur Züchtung von SLG geeigneten Schmelzzusammensetzungen im ternären Phasendiagramm SrO-La₂O₃-Ga₂O₃

E.1.4.2. Züchtung in 2. Generation

Um zu überprüfen, ob mit der oben als optimal gefundenen Schmelzzusammensetzung wirklich die geeignetste Zusammensetzung getroffen wurde, schloß sich ein Züchtungsversuch in 2. Generation an. Bei der Kristallzüchtung in 2. Generation wird bereits als Einkristall gezüchtetes Material als Ausgangsschmelze eines neuen Züchtungsprozesses eingesetzt. Damit wird der Reinigungseffekt wiederholt, der darauf basiert, daß sich Fremdphasen mit einem

effektiven Verteilungskoeffizienten $k_{eff} < 1$ während des Kristallwachstums in der festen Phase abreichern bzw. in der Schmelze anreichern [s. 39, S. 369].

$$k_{eff} = \frac{c_i^{SO}}{c_i^{L\infty}} \quad (10)$$

(c_i^{SO} ist die Konzentration der Fremdphase im Kristall nahe der Phasengrenze, $c_i^{L\infty}$ ist die Konzentration der Fremdphase im schmelzflüssigen Ausgangsmaterial.)

Diese Vorgehensweise, die sich für die Erzielung besonders hoher Kristallperfektionen kongruent schmelzender Verbindungen vielfach bewährt hat, wird mit besonders großer Effizienz durch das Zonenschmelzen realisiert [s. 44, S. 315].

Sollte sich besonders die optische Perfektion (Homogenität, Menge der Streuzentren) der Kristalle durch die Züchtung in 2. Generation deutlich verbessern, läge die bisher gefundene Zusammensetzung der Ausgangsschmelze wahrscheinlich noch nicht beim Optimum (gravierende Einflüsse von Verunreinigungen in den Ausgangsmaterialien auf die optische Homogenität waren aufgrund ihrer hohen Reinheiten aber nicht zu erwarten). Dann wären weitere Versuche zum Auffinden der besten Schmelzzusammensetzung nötig.

Die Züchtung in 2. Generation erlaubte jedoch kein Wachstum von einkristallinem SLG. Zum vollständigen Aufschmelzen des Kristallmaterials war eine Temperatur notwendig, die deutlich oberhalb der Schmelztemperatur von SLG lag, denn während der dicht oberhalb der Schmelze befindliche SLG-Keim schon anschmolz, blieb in der heißeren Schmelze noch eine feste Insel -offensichtlich von anderer Zusammensetzung- erhalten. Sie löste sich erst bei einer merklich höheren Temperatur in der Schmelze auf und erstarrte auch wieder oberhalb der Kristallisationstemperatur von SLG. Durch vorsichtige Unterkühlung konnte der Erstarrungsbeginn der Schmelze so weit hinausgezögert werden, daß der SLG-Keim ohne abzuschmelzen in die Schmelze getaucht werden konnte, jedoch kam es dann sofort zur spontanen Erstarrung einer fremden Phase am Keim. Deshalb war einphasiges Anwachsen von SLG am Keim bei der Züchtung in 2. Generation nicht zu erreichen.

Dieser Mißerfolg des Züchtungsversuches in 2. Generation bedeutet, daß die Kristallzusammensetzung außerhalb des Gebietes der zur SLG-Züchtung geeigneten Schmelzzusammensetzungen liegen muß. Zur Bestätigung dieser Hypothese wurde die Kristallzusammensetzung mittels Neutronenaktivierungsanalyse untersucht. Sie ergab, daß SLG als ganzzahlig stöchio-

metrische Verbindung $\text{Sr}_1\text{La}_1\text{Ga}_1\text{O}_4$ kristallisiert (Fehler +/- 1 %).⁶ Dieses Ergebnis weicht von Dabkowskis Angaben ab, der mit der Mikrosonde eine deutlich von der Stöchiometrie abweichende Zusammensetzung für SLG fand ($\text{Sr}_{0,9771}\text{La}_{0,9202}\text{Ga}_1\text{O}_{3,8574}$) fand [s. 77].

Damit wurde bestätigt, daß Kristall und zur Züchtung geeignete Schmelze im Gleichgewicht (bei gleicher Temperatur) offensichtlich verschiedene Zusammensetzung haben. Hieraus ist abzuleiten, daß SLG inkongruent schmelzen muß.

E.1.5. Kristallwachstum von SLG

Das typische Zustandsdiagramm einer inkongruent schmelzenden Verbindung ist in Abbildung 30 [s. 44, S. 138] gezeigt.

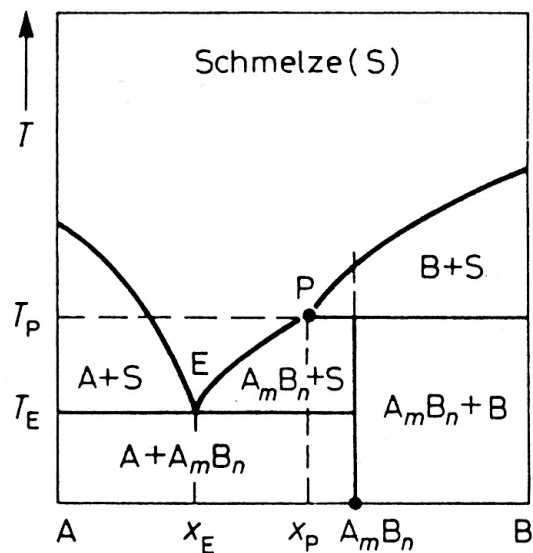


Abbildung 30: Zustandsdiagramm eines inkongruent schmelzenden Zweistoffsystems

Für inkongruent schmelzende Verbindungen ist typisch, daß sie beim Aufheizen bereits vor Erreichen ihres eigentlichen Schmelzpunktes in einer peritektischen Reaktion in eine Schmelze und eine andere feste Phase zerfallen. Zur Kristallzüchtung der Verbindung A_mB_n muß man deshalb von Schmelzen ausgehen, deren Zusammensetzung in dem Bereich zwischen Peritektikum P und Eutektikum E liegen. Im Interesse einer hohen Kristallausbeute sollte eine Schmelze nahe am Peritektikum gewählt werden.

Kristallisiert man aber aus Zusammensetzungen jenseits des Peritektikums (z.B. aus der Zusammensetzung der angestrebten Phase A_mB_n), scheidet sich zuerst die Phase B (das höherschmelzende Produkt der peritektischen Zersetzung) aus, aus der sich bei der Temperatur T_p

⁶ Für diese Untersuchungen sei Herrn PD Dr.T.Woike, Universität Köln, herzlichst gedankt.

in einer peritektischen Reaktion mit der Schmelze die Phase A_mB_n bilden kann. Wie auch bei der Züchtung in 2. Generation festgestellt, erlaubt diese Reaktion jedoch nicht die Züchtung größerer homogener Einkristalle. Die in diesem Fall zu beobachtende Fremdphase ist also das höherschmelzende Produkt der peritektischen Zersetzung von SLG.

Allgemein wird zur Beschreibung des Kristallwachstums inkongruent schmelzender Materialien die Erstellung eines solchen Phasendiagramms angestrebt, da es den Zusammenhang zwischen der Existenz einzelner Phasen und der Temperatur (in der Regel bei Normaldruck) in zweidimensionaler Darstellung zeigt. Das heißt, es enthält in komprimierter Form die grundlegenden Angaben zu Kristall- und Schmelzzusammensetzung und zu ihrer Verschiebung durch den Kristallwachstumsprozeß sowie zur Züchtungstemperatur. Da SLG in einem ternären System $SrO-La_2O_3-Ga_2O_3$ kristallisiert, läge ein entsprechendes Phasendiagramm auf einem Schnitt dieses ternären Diagramms, der lokalisiert werden muß. Um solch ein Phasendiagramm zu erstellen, sind deshalb zwei Aufgabenkomplexe zu lösen:

1. Lokalisierung des Schnittes im ternären Phasendiagramm

Der Schnitt, der das Kristallwachstum beschreibt, ist üblicherweise durch die Kristall- und die von ihr abweichende Schmelzzusammensetzung definiert. Da es zur Züchtung von SLG aber nicht nur eine bestimmte Schmelzzusammensetzung gibt, sondern ein ganzes Gebiet im ternären Diagramm, sind weitere Angaben zur Lokalisierung des Schnittes erforderlich. Sie gewinnt man durch die Identifizierung der das Kristallwachstum begleitenden Phasen (höher-schmelzendes Produkt der peritektischen Zersetzung und Komponenten des Eutektikums (s. E.1.5.1.)).

2. Bestimmung der Züchtungstemperatur

Ist die Lage des Schnittes im ternären System bestimmt, kann mittels DTA-Untersuchungen an zu diesem Schnitt gehörenden Gemischen der Verlauf der Liquiduskurve und damit die notwendige Züchtungstemperatur für SLG ermittelt werden. Gleichzeitig ist mit dieser Methode der sicherste Beweis für inkongruentes Schmelzverhalten zu führen (E.1.5.2.).

E.1.5.1. Untersuchungen zum Phasenvorkommen bei der SLG-Züchtung

Werden zur Züchtung inkongruent schmelzender Verbindungen Schmelzen eingesetzt, deren Zusammensetzung zwischen Peritektikum und Kristallzusammensetzung liegt, so kommt es zur (vermeidbaren) Erstarrung von Fremdphasen und zwar am Anfang des Kristallwachstums zur Erstarrung des höherschmelzenden Produktes der peritektischen Zersetzung. Sie läuft bis hin zu dem Zeitpunkt, an dem sich die Schmelzzusammensetzung über das Peritektikum hin-

aus in den zur Züchtung geeigneten Bereich verschoben hat. Erst hier ist einphasige Kristallisation der angestrebten Verbindung möglich.

Prinzipiell unvermeidbar ist dagegen die Bildung von Fremdphasen bei der Züchtung inkongruent schmelzender Verbindungen zumindest nach Ablauf einer gewissen Züchtungsdauer deshalb, weil sich die Zusammensetzung der Schmelze durch den Kristallisationsprozeß so verschiebt, daß es zur Erstarrung von Eutektikum kommen muß.

Abbildung 31 zeigt die bekannten Verbindungen im ternären Phasendiagramm SrO-La₂O₃-Ga₂O₃. Von den binären Systemen sind bisher nur SrO-Ga₂O₃ [86, Nr. 4359] und La₂O₃-Ga₂O₃ [87, Nr. 340] untersucht. Da das ternäre Phasendiagramm offensichtlich hinsichtlich ternärer Verbindungen noch nicht sehr umfassend untersucht ist, muß bei unseren Untersuchungen mit dem Auftreten bisher unbekannter Verbindungen gerechnet werden. So sind bis jetzt neben SLG und Sr₂LaGaO₅ nur noch zwei weitere ternäre Phasen SrLaGa₃O₇ (JCPDS 45-0637) und Sr₂LaGa₁₁O₂₀ (JCPDS 45-0646) bekannt [s. 35].

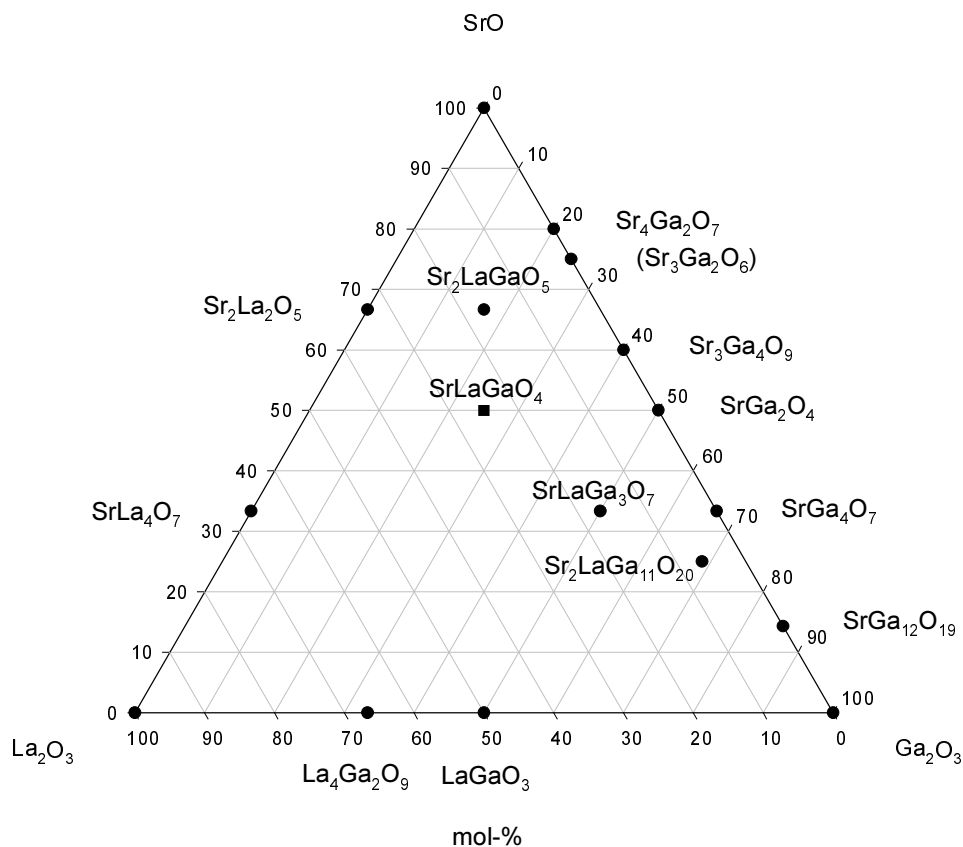


Abbildung 31: Bekannte Phasen im ternären Phasendiagramm SrO-La₂O₃-Ga₂O₃

E.1.5.1.1. Fremdphasenbildung bei Züchtung aus Schmelzen, deren Zusammensetzung zu dicht an der Kristallzusammensetzung lag

Da die Kristallisation des SLG aus Schmelzzusammensetzungen erfolgt, die in Richtung eines kleineren Strontiumoxidgehaltes/höheren Galliumoxidgehaltes verschoben liegen, muß die höherschmelzende Phase der peritektischen Zersetzung von SLG etwa in entgegengesetzter Richtung zu finden sein. Bekannte Kandidaten hierfür sind SrO, die ternäre Verbindung $\text{Sr}_2\text{LaGaO}_5$, sowie die binären Verbindungen $\text{Sr}_2\text{La}_2\text{O}_5$ (JCPDS 22-1431), $\text{Sr}_4\text{Ga}_2\text{O}_7$ (JCPDS 21-1181) und $\text{Sr}_3\text{Ga}_2\text{O}_6$ (JCPDS 24-1200, Existenz aber unsicher, da nicht in den Phase Diagrams vorkommend [s. 86 und 87]).

Beim Kristall SLG 6, der aus einer zu nahe an der Kristallzusammensetzung liegenden Schmelze gezüchtet worden war, mußte entsprechend obiger Erkenntnisse die Fremdphase, die im Anfangsstadium des Wachstums auftrat, das höherschmelzende Produkt der peritektischen Zersetzung sein. Die Untersuchung auf den Phasenbestand des mehrphasigen Kristallanfangs erfolgte mittels röntgenographische Phasenanalyse (URD-6, CuK_α -Strahlung) (s. Abbildung 32).⁷

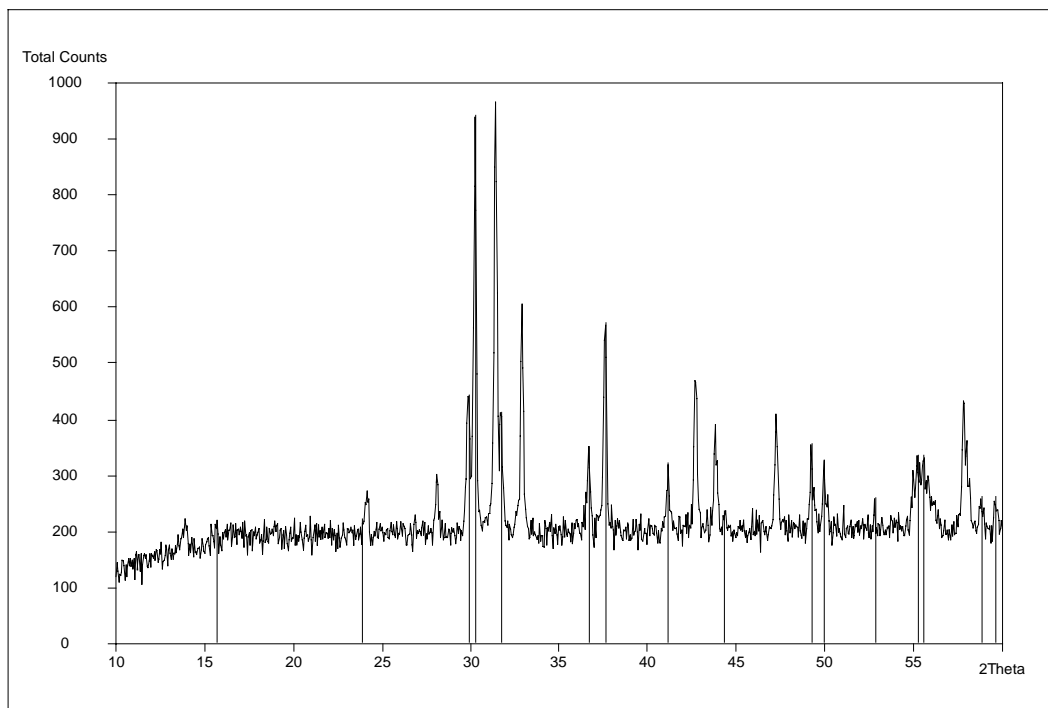


Abbildung 32: Röntgenpulverdiagramm des mehrphasigen Kristallanfangs von SLG 6 (ungekennzeichnet = SLG, gekennzeichnet = fremde Phase)

⁷ Besonders herzlicher Dank gilt meiner Frau, Dipl.-Kristallogr. D.-C. Uecker, ACA Berlin, für die röntgenographischen Pulveranalysen der im Rahmen dieser Arbeit anfallenden Proben.

Neben den Reflexen der SLG-Phase traten die erwarteten fremden Reflexe in nahezu ähnlicher Anzahl und Intensität auf. Sie waren nicht mittels JCPDS zuzuordnen. Aber mit den von Mansmann 1965 publizierten Strukturdaten für $\text{Sr}_2\text{LaGaO}_5$ (RG $I4/mcm$, $a_0 = 6,939 \text{ \AA}$, $c_0 = 11,262 \text{ \AA}$) [s. 81] ließen sich alle Fremdreﬂexe dieser Verbindung zuordnen.

Zur Absicherung dieses Befundes wurde an der Universität Hannover eine Strukturverfeinerung dieser Verbindung vorgenommen.⁸ Da sie inkongruent schmilzt [88], konnte sie nicht durch Aufschmelzen und Erstarren hergestellt werden. Ihre Präparation erfolgte deshalb nur durch Sinterung des entsprechenden Gemisches bei 1300°C , 20h. Im Ergebnis konnten die Angaben von Mansmann bestätigt werden, d.h. die Verbindung $\text{Sr}_2\text{LaGaO}_5$ kristallisiert in der Symmetriegruppe $I4/mcm$ mit $a_0 = 6,9339 \text{ \AA}$ und $c_0 = 11,2823 \text{ \AA}$ [89].

Sowohl die röntgenographisch am Sinterprodukt ermittelten als auch die aus der Strukturanalyse berechneten d -Werte für $\text{Sr}_2\text{LaGaO}_5$ ließen sich entsprechend der Röntgenreflexe der beiden Isotype $\text{Sr}_2\text{NdAlO}_5$ und $\text{Sr}_2\text{GdGaO}_5$ vollständig zuordnen. Damit war (vorbehaltlich des noch zu beweisenden inkongruenten Schmelzverhaltens von SLG) die Verbindung $\text{Sr}_2\text{LaGaO}_5$ als das höherschmelzende Produkt der peritektischen Zersetzung des SLG gesichert (s. H.1.1.). (Wie zu erwarten, wurde auch die beim Züchtungsversuch in 2. Generation aufgetretene Fremdphase als $\text{Sr}_2\text{LaGaO}_5$ identifiziert).

Hiermit ist ein wichtiger Hinweis darauf gewonnen worden, daß der Kristallisationsprozeß des (inkongruent schmelzenden) SLG im ternären Phasendiagramm nahe bzw. auf dem Schnitt SrO-LaGaO_3 des ternären Phasendiagramms $\text{SrO-La}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3$ abläuft, da neben SLG und der optimalen Schmelzzusammensetzung nun auch $\text{Sr}_2\text{LaGaO}_5$ auf bzw. nahe an diesem Schnitt liegt. Das bedeutet, daß sich die Zusammensetzung der Schmelze während des Züchtungsprozesses -ausgehend von der optimalen Schmelzzusammensetzung- in Richtung LaGaO_3 verschieben muß.

Jetzt konnte auch das einphasige Weiterwachsen des mehrphasigen Kristallanfangs plausibel erklärt werden: Zu Beginn des Züchtungsprozesses befindet sich die Schmelzzusammensetzung geringfügig jenseits des peritektischen Punktes (bezogen auf das Eutektikum). Deshalb treten in der Schmelze geringe Mengen an höherschmelzendem peritektischen Zersetzungsprodukt ($\text{Sr}_2\text{LaGaO}_5$) als feste Partikel auf. Beim Eintauchen des SLG-Keimes kristallisieren diese zuerst in den Vertiefungen der Phasengrenze fest-flüssig, ohne sie jedoch vollständig

⁸ Für die Strukturverfeinerungen der hier und im Folgenden identifizierten neuen Verbindungen bedanke ich mich sehr herzlich bei den Herrn Prof. Dr. J.-Ch. Buhl und Dr. T. M. Gesing, Universität Hannover.

zuzuwachsen und die Orientierung zu stören. Dann kristallisiert SLG unter Beibehaltung der Orientierung am Keim. Das peritektische Zersetzungsprodukt erstarrt aufgrund seines höheren Schmelzpunktes vorrangig am heißeren Mantel des Kristalls, während die SLG-Phase im Zentrum der Phasengrenze (kältestes Gebiet) als eine einem einkristallinen Gebilde nahekommende Matrix mit Einschlüssen der höherschmelzenden Phase kristallisiert. Durch die Verschiebung der Schmelzzusammensetzung im Verlauf der Züchtung nimmt der Anteil der SLG-Phase ständig zu, und es wird bald der Bereich zwischen Peritektikum und Eutektikum erreicht, in dem ausschließlich phasenreines SLG kristallisiert.

E.1.5.1.2. Fremdphasen, die bei der Kristallisation aus Schmelzen auftraten, deren Zusammensetzung nahe der eutektischen liegt

Bei der Kristallisation aus Schmelzen, deren Zusammensetzung zu nahe am Eutektikum lag, kam es oftmals schon nach kurzzeitiger einphasiger SLG-Kristallisation zur Erstarrung von Eutektikum, d.h. von mindestens zwei verschiedenen Phasen nebeneinander. Der Zeitpunkt des Einsetzens der mehrphasigen Erstarrung bei der Kristallzüchtung hängt maßgeblich von der Nähe der Schmelz- zur eutektischen Zusammensetzung ab.

Kristalle, bei denen das Auftreten mehrphasiger Bereiche auf eine Erstarrung von Eutektikum zurückzuführen ist, waren SLG 7, 8 und 12. Die Abbildung 33 zeigt das Röntgenpulverdiagramm von SLG 8.

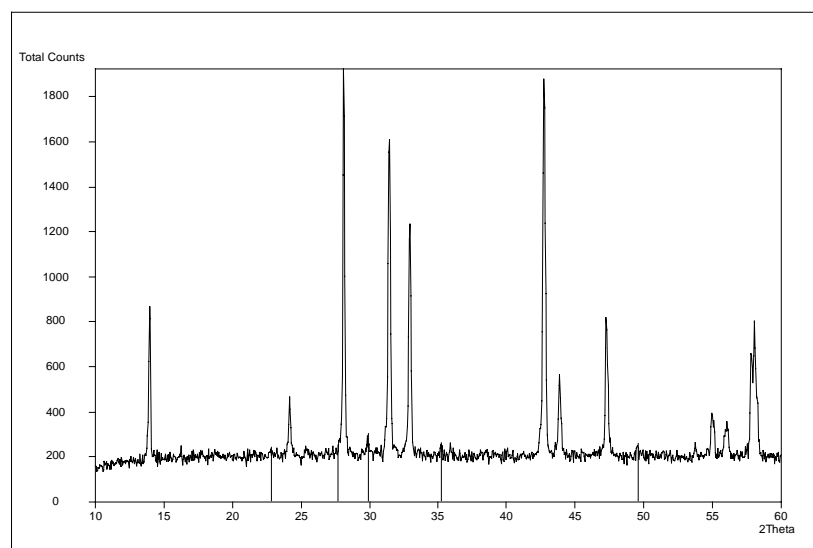


Abbildung 33: Röntgenpulverdiagramm des mehrphasigen Materials aus SLG 8, (ungekennzeichnet = SLG, gekennzeichnet = fremde Phase)

Zu beachten ist jedoch, daß die Ausgangsschmelze dieses Kristalls so stark von dem Schnitt SrO-LaGaO₃ abwich, daß dieses von Anfang an mehrphasige Kristallisation wahrscheinlich nicht dem Züchtungsablauf von SLG angehört. Als fremde Phase konnte hier eindeutig die Verbindung SrLaGa₃O₇ vom Melilith-Typ identifiziert werden (JCPDS 45-0637 [s. 35]).

Bei SLG 12 hingegen war die mehrphasige Erstarrung erst nach „normaler“ einphasiger SLG-Kristallisation von etwa 35 % des eingesetzten Schmelzvolumens zu beobachten, SLG 7 ist oben beschrieben (s. Abbildung 26). Das Röntgenpulverdiagramm von SLG 12 zeigt die Abbildung 34.

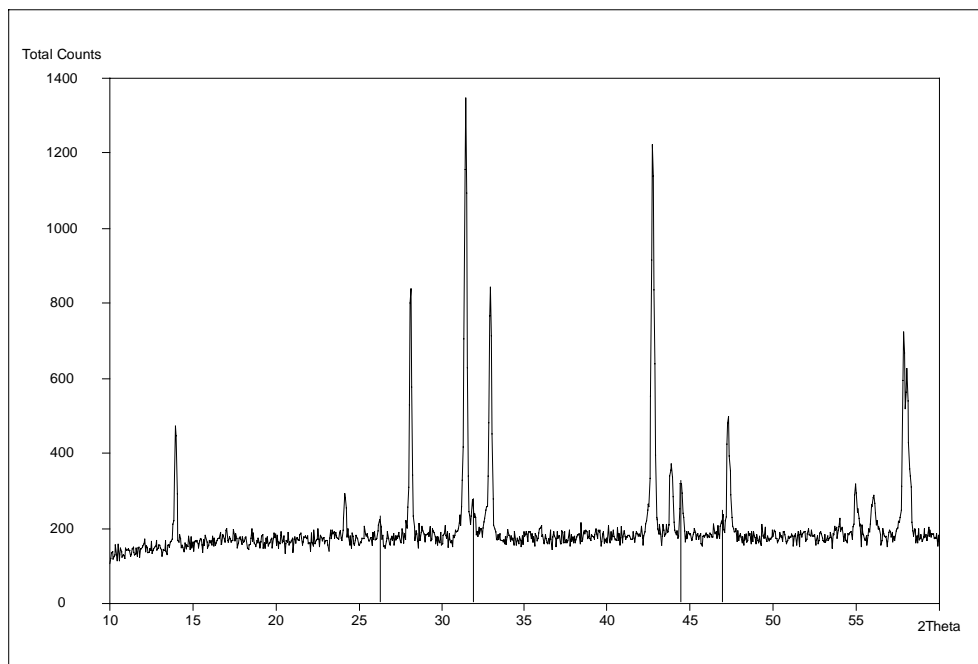


Abbildung 34: Röntgenpulverdiagramm des mehrphasigen Materials aus dem Ende von SLG-Kristall 12 (ungekennzeichnet = SLG, gekennzeichnet = fremde Phase)

Neben den SLG-Reflexen sind hier nur 4 fremde Reflexe geringer Intensität erkennbar (s. Tabelle 12), die aber auch im mehrphasigen Kristallende von SLG 7 gefunden wurden.

d -Wert [Å]	rel. Intensität
3,391	5
2,807	8
2,036	12
1,933	3

Tabelle 12: Fremdreﬂexe im Pulverdiagramm von SLG 12

Diese Reflexe gehören weder zur oben gefundenen Fremdphase $\text{SrLaGa}_3\text{O}_7$, noch zu den anderen bekannten, von ihrer Zusammensetzung her in Frage kommenden Verbindungen $\text{Sr}_2\text{LaGa}_{11}\text{O}_{20}$ (JCPDS 45-0646), $\text{SrGa}_{12}\text{O}_{19}$ (JCPDS 26-983), LaGaO_3 (JCPDS 24-1102), $\text{La}_4\text{Ga}_2\text{O}_9$ (JCPDS 37-1433) oder SrLa_4O_7 (JCPDS 22-1430) [s. 35].

In diesem Fall mußte für die Analyse der Fremdphase ausschließlich die Röntgenpulveranalyse eingesetzt werden, da eine erste Abschätzung der Zusammensetzung mittels anzustrebender Methoden wie EDX (Energy Dispersive X-ray diffraction)-bzw. Mikrosonden-Technik zu diesem Zeitpunkt nicht zur Verfügung stand.

Da in der Regel zu erwarten ist, daß die Phasen, die im Kristallende auftreten auch in der nach dem Züchtungsversuch übrigbleibenden Restschmelze vertreten sind und sich dort häufig sogar noch angereichert haben, bestand die Hoffnung, daß auch die gesuchte Phase in der Restschmelze anzutreffen ist. Dann wäre zu erwarten, daß sich eine zur Identifizierung ausreichende Anzahl von Röntgenreflexen auffinden ließe. Aus diesem Grund wurde der Phasenbestand verschiedener Restschmelzen (2, 3, 8, 10, 11) mittels Röntgendiffraktometrie untersucht. Das Röntgenpulverdiagramm der Restschmelze von SLG 11 wird in Abbildung 35 gezeigt.

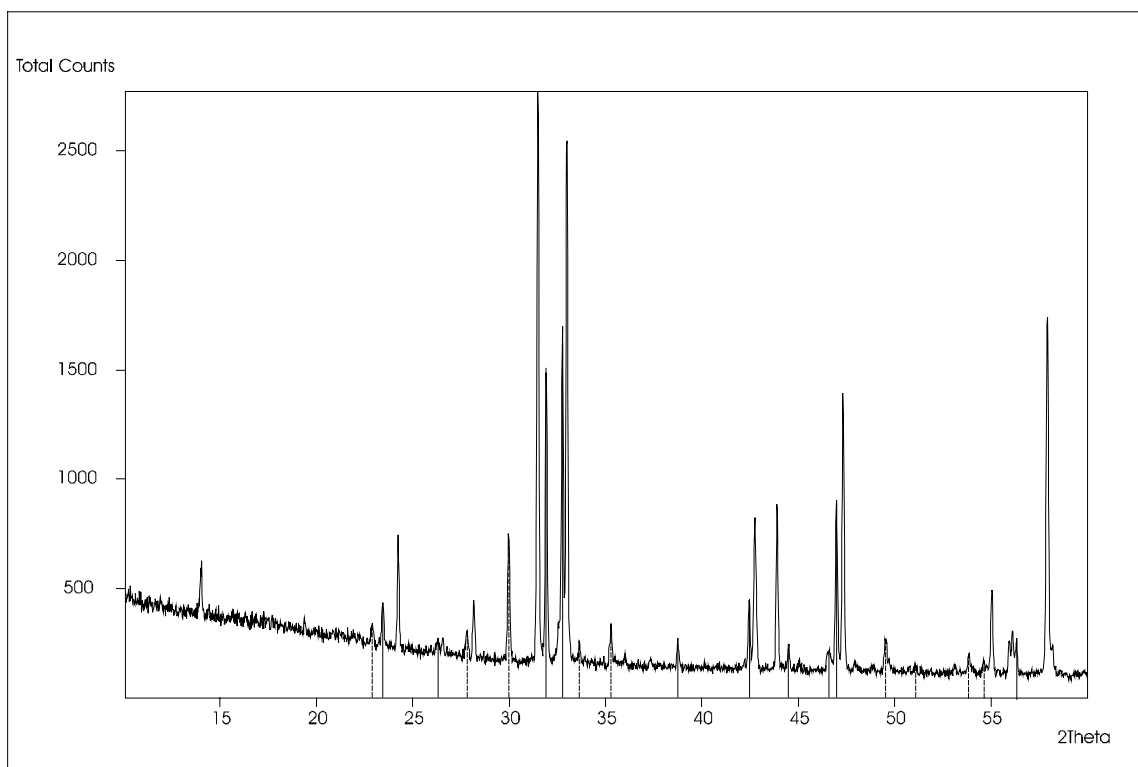


Abbildung 35: Röntgendiffraktogramm der Restschmelze SLG 11 (ungekennzeichnet = SLG, gestrichelt = $\text{SrLaGa}_3\text{O}_7$, durchgehende Linie = $\text{SrLa}_2\text{Ga}_2\text{O}_7$)

Alle Restschmelzen bestanden hauptsächlich aus der SLG-Phase (bei einigen Schmelzen bis zu ca. 75 Ma-%), sowie der auch bei SLG 8 beobachteten Verbindung $\text{SrLaGa}_3\text{O}_7$ und mindestens einer weiteren Fremdphase, wie 10 weitere Reflexe belegten. Die vier stärksten von ihnen waren mit den oben gefundenen vier identisch! Damit wurde wahrscheinlich, daß Kristallende und Restschmelze eine gemeinsame Fremdphase enthielten. Sie galt es nun zu finden.

Ein Vergleich mit dem Diffraktogramm von $\text{SrNd}_2\text{Al}_2\text{O}_7$ ($I4/mmm$, $a_0 = 3,726 \text{ \AA}$; $c_0 = 19,978 \text{ \AA}$; JCPDS 31-1334 [s. 35]) bezüglich d -Werten, zugehörigen Intensitäten und Intensitätsverhältnissen legte nahe, daß die gesuchte Phase ein Isotyp, die bisher unbekannte Verbindung $\text{SrLa}_2\text{Ga}_2\text{O}_7$ ist.

Die Indizierung der Fremdreﬂexe in Restschmelze SLG 11 (in dieser Probe am stärksten vertreten) erfolgte entsprechend dem Isotypen $\text{SrNd}_2\text{Al}_2\text{O}_7$. Aus den gemessenen d -Werten (d_g) der stärksten Reflexe (006), (105) und (0010) wurden die Gitterkonstanten unter Voraussetzung der Isotypie mit $a_0 = 3,870 \text{ \AA}$ und $c_0 = 20,328 \text{ \AA}$ ausgerechnet und die fehlenden d_b -Werte berechnet.

Um durch Gemischkomponenten unbeeinträchtigte Reflexlagen und -intensitäten von $\text{SrLa}_2\text{Ga}_2\text{O}_7$ zu ermitteln, sollte auch hier ein Sinterprodukt entsprechender Zusammensetzung untersucht werden. Es gelang jedoch nicht, diese Verbindung phasenrein zu präparieren, da sowohl Sinterprodukte als auch Schmelzen dieser Zusammensetzung nach Abkühlung/Erstarrung immer zu mehrphasigen Produkten führten, in denen $\text{SrLa}_2\text{Ga}_2\text{O}_7$, SLG, $\text{SrLaGa}_3\text{O}_7$ und $\text{La}_4\text{Ga}_2\text{O}_9$ in vergleichbaren Anteilen nebeneinander vorlagen. Deshalb war auf diesem Weg kein Fortschritt zu erreichen. Allerdings dominierte in einem Sinterprodukt der leicht veränderten Zusammensetzung $\text{SrLa}_{1,8}\text{Ga}_{2,2}\text{O}_7$ (1480°C, 48 h) die gesuchte Phase (weitere Phasen: SLG, $\text{SrLaGa}_3\text{O}_7$ und LaGaO_3) weit stärker als im stöchiometrischen Sinterprodukt und in Restschmelze 11, so daß diese Probe doch noch zum Vergleich herangezogen werden konnte. Das für sie erhaltene Röntgendiffraktogramm lieferte zwei zusätzliche Reflexe gegenüber $\text{SrNd}_2\text{Al}_2\text{O}_7$ und bestätigte die Meßergebnisse an Restschmelze 11 in vollem Umfang (s. H.1.2.)

Zu den Reflexen des Isotyps fanden sich bis auf Ausnahme von (114), Intensität 10 sowohl in den Restschmelzen als auch in der Sinterprobe die entsprechenden Pendants. Die sehr gute Übereinstimmung der berechneten und gemessenen d -Werte bestätigt die Indizierung der Fremdphase entsprechend dem Isotypen und machen somit eine bisher unbekannte Verbindung mit der Summenformel $\text{SrLa}_2\text{Ga}_2\text{O}_7$ wahrscheinlich.

Da die Verbindung $\text{SrLa}_2\text{Ga}_2\text{O}_7$ als Komponente des Eutektikums ebenfalls auf dem Schnitt $\text{SrO} - \text{LaGaO}_3$ liegt, wird durch sie die oben vorgenommene Lokalisierung der Kristallisation von SLG auf diesem Schnitt untermauert (E.1.5.1.).

E.1.5.1.3 Lage des Schnittes, auf dem die Kristallisation von SLG abläuft im ternären Phasendiagramm $\text{SrO-La}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3$

Bei den Versuchen zur Kristallzüchtung von SLG traten -bedingt durch sein inkongruentes Schmelzverhalten- auch andere Phasen auf. Durch ihre Identifizierung konnte der Verlauf der Kristallisation auf dem Schnitt SrO-LaGaO_3 des ternären Phasendiagramms $\text{SrO-La}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3$ gesichert werden. Auf diesem Schnitt liegen als das höherschmelzende peritektische Zersetzungsprodukt von SLG die Verbindung $\text{Sr}_2\text{LaGaO}_5$, SLG selbst und die als Komponente des Eutektikums hier gefundene, bisher unbekannte Verbindung $\text{SrLa}_2\text{Ga}_2\text{O}_7$. Damit kann die SLG-Kristallisation in einem quasibinären Zustandsdiagramm $\text{Sr}_2\text{LaGaO}_5\text{-SrLa}_2\text{Ga}_2\text{O}_7$ beschrieben werden, das auf obigem Schnitt liegt. Die Zusammensetzung der optimalen Schmelze liegt weniger als 1 mol-% neben diesem Schnitt, das Gebiet der geeigneten Schmelzen schneidet ihn sogar.

Ebenfalls im Zusammenhang mit der SLG-Züchtung war eine weitere Phase, der Melilith $\text{SrLaGa}_3\text{O}_7$, zu beobachten. Er trat aber nur dann bei Kristallzüchtungsversuchen auf, wenn die Zusammensetzung der Ausgangsschmelze zu nahe an seiner Zusammensetzung gewählt worden war. Der Melilith kam außerdem in allen Restschmelzen neben SLG und $\text{SrLa}_2\text{Ga}_2\text{O}_7$ vor, in Konzentrationen, die von der Nähe der jeweiligen Ausgangsschmelze zu ihm abhängen. Einen Hinweis auf die Grenze zwischen den Existenzgebieten von $\text{SrLaGa}_3\text{O}_7$ und $\text{SrLa}_2\text{Ga}_2\text{O}_7$ gibt Kristall 8, bei dem als einziger nur der Melilith neben SLG, aber kein $\text{SrLa}_2\text{Ga}_2\text{O}_7$ kristallisierte.

Auf Grundlage der durchgeführten Untersuchungen kann nun der Schnitt, auf dem die SLG-Kristallisation abläuft, im ternären Phasendiagramm lokalisiert werden (s. Abbildung 36).

E.1.5.2. DTA-TG-Untersuchungen zum Schmelz- und Kristallisationsverhalten von SLG⁹

Zur Gewinnung von Angaben zur Kristallisationstemperatur von SLG und zum Beweis seines aus den Kristallisationsversuchen abgeleiteten inkongruenten Schmelzverhaltens wurden

⁹ Für die umfangreichen thermoanalytischen Untersuchungen sei Herrn Dr. D. Schultze, BAM Berlin, herzlichst gedankt.

DTA-TG-Untersuchungen vorgenommen. Diese Untersuchungen waren an Einkristallen durchzuführen, da sie die Gewähr für die beste Phasenreinheit bieten.

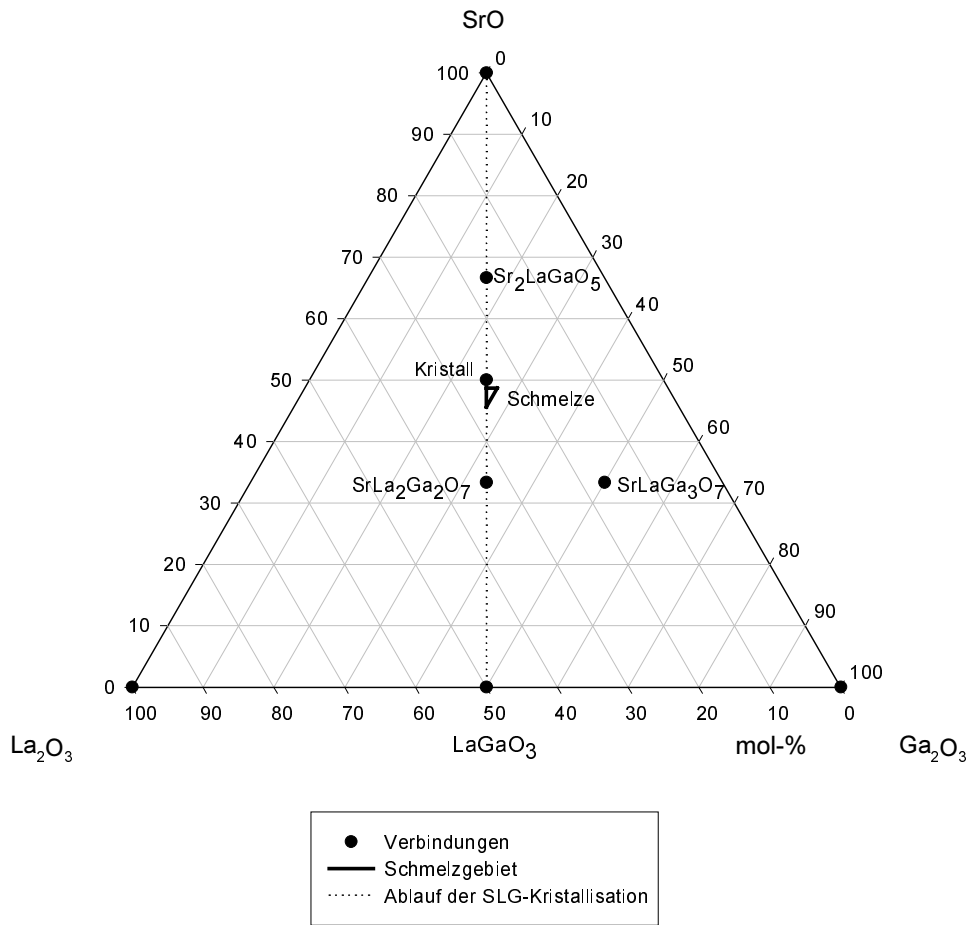


Abbildung 36: Lage des Schnittes, der das Wachstum von SLG beschreibt im ternären Phasendiagramm SrO-La₂O₃-Ga₂O₃ (gepunktet)

E.1.5.2.1. Meßbedingungen

Meßapparatur: Simultan-TG-DTA-Apparatur TAG 24 der Fa. SETARAM, Frankreich,
1750°C-Meßsystem (TAG 24-18)

Probenmasse: 30-45 mg

Atmosphäre: Luftstrom

Meßzyklen: 4 Schmelz- und Erstarrungszyklen

Heiz- bzw. Kühlrate: Raumtemperatur -1350°C: 15 K/min

1350- 1660°C: 5 K/min

Abkühlung nach 1. und 3. Zyklus auf 1200-1350 °C

Abkühlung nach 2. Zyklus auf Raumtemperatur

Verwendete Abkürzungen:

- T_o onset-Temperatur, Beginn der Abweichung der DTA-Kurve von der (geradlinig gedachten) Basislinie, wird vom Bearbeiter festgelegt
- T_e extrapolierte onset-Temperatur, Temperatur des Schnittpunktes der vorderen Wendetangente mit der extrapolierten Basislinie, wird durch Rechnerprogramm ermittelt. Es besteht allgemeine Übereinstimmung, daß T_e der Gleichgewichtstemperatur nahe kommt (Schmelztemperatur). Beim Abkühlen kennzeichnet T_e den Kristallisationsbeginn.
- T_p peak-Temperatur, lokales Minimum bzw. Maximum, wird durch Rechnerprogramm ermittelt
- T_f Endtemperatur, Temperatur, bei der die DTA-Kurve zur Basislinie zurückkehrt, wird vom Bearbeiter festgelegt
- T_{liqu} Liquidustemperatur (offset-Temperatur), Temperatur des Schnittpunktes der hinteren Wendetangente mit der extrapolierten Basislinie; wurde manuell vom Bearbeiter ermittelt (kein Rechnerprogramm in der Hersteller-Software angeboten). T_{liqu} bei der zweiten (und nachfolgenden) Aufheizung, d.h. nach erfolgter Homogenisierung der Probe wird hier als Liquidustemperatur angenommen. Der Meßwert für T_{liqu} hängt in stärkerem Maße von den Meßbedingungen (Probenmasse, Aufheizrate) und von den Eigenschaften des jeweiligen Systems (Schmelzwärme, Steigung der Liquiduskurve) ab, als das für T_e der Fall ist. T_{liqu} hat daher mehr den Charakter einer Vergleichsgröße, seine Reproduzierbarkeit stellt kein Maß für die Genauigkeit der Angabe der tatsächlichen Liquidustemperatur dar.
- δH peak-Fläche (in $\mu V \cdot s/mg$ Probe), die Fläche zwischen der DTA-Kurve und der geradlinigen Interpolation der DTA-Kurve zwischen T_o und T_f , durch Rechnerprogramm ermittelt. Diese Fläche ist (bei vergleichbarer Temperatur) annähernd proportional dem betreffenden Wärmeumsatz, der Proportionalitätsfaktor ist stark temperaturabhängig.

E.1.5.2.2. Untersuchungen und Ergebnisse

Da beim SLG keine auffälligen Masseveränderungen beim Schmelzen bzw. Erstarren zu beobachten waren, die mit der Anwesenheit von Sauerstoff in der Atmosphäre zusammenhängen, konnte hier unter sauerstoffhaltiger Atmosphäre, wie für galliumhaltige Verbindungen empfehlenswert, gearbeitet werden.

E.1.5.2.2.1. Schmelz- und Kristallisationsverhalten von SLG

Zur Aufklärung des Schmelz- und Kristallisationsverhaltens von SLG sind Bruchstücke des Einkristalls SLG 1 (aus der optimalen Schmelze gezüchtet) drei DTA-TG-Zyklen unterzogen worden. Die Aufheizkurven zeigt Abbildung 37.

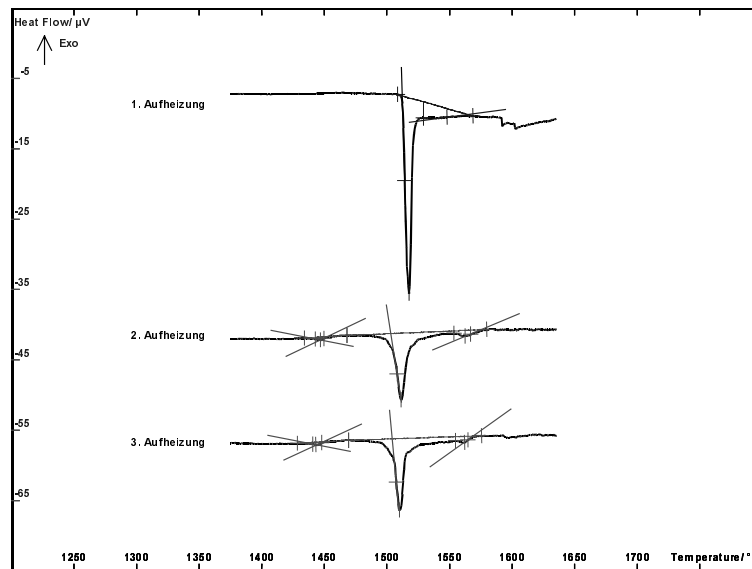


Abbildung 37: DTA-Kurven des Aufheizens der SLG-Kristallprobe 1

Das erste Aufschmelzen erfolgte mit einem scharf einsetzenden, großen endothermen Signal mit $T_e = 1513^\circ\text{C}$, dem sich ein sehr flacher endothermer Effekt anschloß, der bei 1563°C endete. Beim zweiten Aufschmelzen tritt vor den beiden bekannten Effekten ein zusätzlicher dritter endothermer peak auf, der bei $T_o = 1436^\circ\text{C}$ beginnt und bei 1463°C endet. Der endotherme Hauptpeak mit $T_e = 1505^\circ\text{C}$ setzt jetzt wesentlich weniger scharf schon kurz hinter dem ersten peak ein. Der nachfolgende flache peak endet bei $T_{liqu} = 1575^\circ\text{C}$.

Diese thermischen Untersuchungen am Einkristall beweisen, daß SLG inkongruent schmilzt, womit Berkowskis und Gloubokovs Meinung korrigiert werden muß, die kongruentes Schmelzverhalten für SLG angeben [s. 78]:

Das erstmalige Aufschmelzen des Kristalls führt zur peritektischen Zersetzung von SLG in eine flüssige und die feste höherschmelzende Phase $\text{Sr}_2\text{LaGaO}_5$, die erst bei 1575°C vollständig geschmolzen ist. Da der anschließende Erstarrungsprozeß für eine vollständige peritektische Umwandlung von $\text{Sr}_2\text{LaGaO}_5$ und Schmelze zu SLG „zu schnell“ abläuft, bleibt ein Teil der höherschmelzenden Phase erhalten, und es kommt nicht wieder zur Einstellung des Gleichgewichtes. In Kompensation dieses Ungleichgewichtes bildet sich beim weiteren Abkühlen das aus SLG + $\text{SrLa}_2\text{Ga}_2\text{O}_7$ bestehende Eutektikum (E.1.5.1.2). Für ein Pulvergemisch

der Zusammensetzung $\text{SrLa}_2\text{Ga}_2\text{O}_7$ war eine Schmelztemperatur von etwa 1450°C festgestellt worden, die gut vereinbar mit der Schmelztemperatur des Eutektikums von 1436°C ist. Ab zweitem Heizzyklus schmilzt zuerst dieses Eutektikum auf, in dem dann das Aufschmelzen der SLG-Phase deutlich früher als beim ersten Heizen einsetzt. Unverändert gegenüber dem ersten Zyklus folgt dann die Auflösung der höherschmelzenden Phase bis ca 1575°C .

Die Kristallisation ist in Abbildung 38 gezeigt. Sie beginnt in allen Zyklen mit einem kleineren exothermen Effekt bei $T_e = 1540$ bzw. 1530°C , d.h. mit einer mittleren Unterkühlung von etwa 40 K. Bei der Kristallisation kommt es zur deutlichen Ausprägung der einzelnen exothermen Kristallisationseffekte der höherschmelzenden Phase $\text{Sr}_2\text{LaGaO}_5$, der SLG-Phase ($T_e = 1516$ bzw. 1513°C) und des Eutektikums ($T_e = 1447$ bzw. 1442°C).

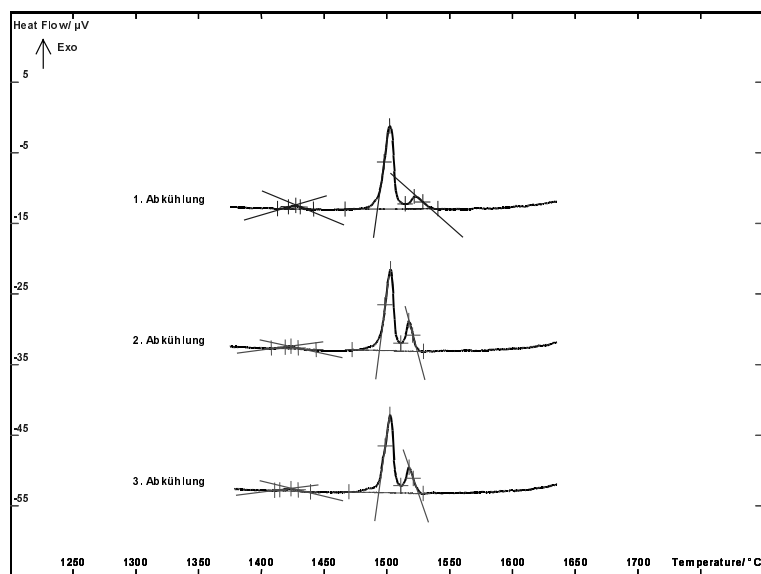


Abbildung 38: DTA-Kurve des Erstarrens der SLG-Kristallprobe 1

Die thermischen Effekte (des 2. Aufheizens) werden nun wie folgt zugeordnet:

Schmelztemperatur des Eutektikums:	1436°C
Inkongruente Schmelztemperatur von SLG:	1505°C
Liquidustemperatur:	1575°C

E.1.5.2.2.2. Sinterprobe der Idealzusammensetzung SrLaGaO_4

Zur indirekten Bestätigung der oben gefundenen stöchiometrischen Zusammensetzung des SLG-Kristalls (s. E.1.4.2.) wurde das Schmelzverhalten einer Sinterprobe (1200°C , 15 h) der Idealzusammensetzung SrLaGaO_4 untersucht. Dabei ist die erwartete Übereinstimmung der Kurvenverläufe des jeweils 2. Aufschmelzens und Erstarrens von Sinter- und Kristallprobe bestätigt worden (s. Abbildung 39 und Abbildung 40).

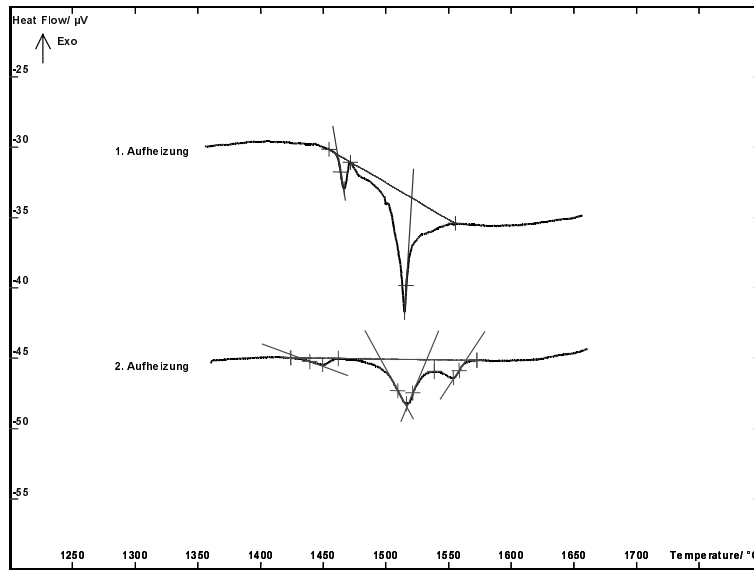


Abbildung 39: DTA-Aufheizkurven der Sinterprobe SrLaGaO₄

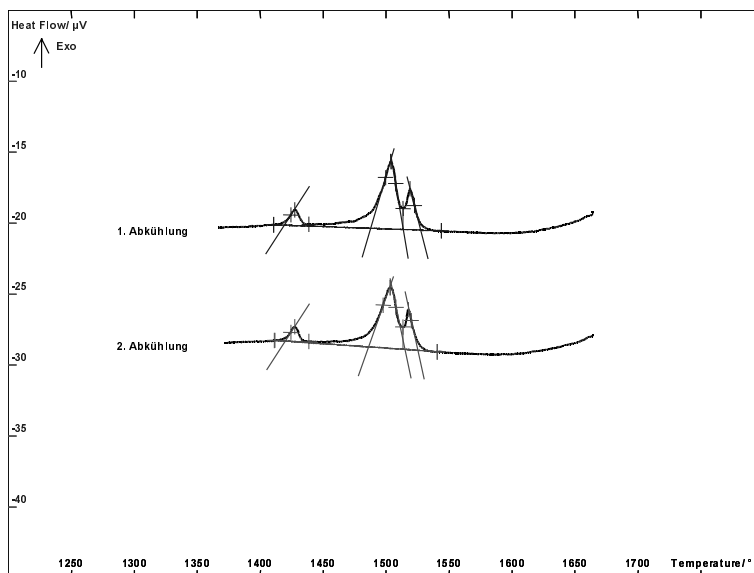


Abbildung 40: DTA-Abkühlkurven der Sinterprobe SrLaGaO₄

E.1.5.2.2.3. Zur SLG-Züchtung optimal geeignete Schmelze

Da für SLG inkongruentes Schmelzverhalten nachgewiesen worden war, sollte eine zur Kristallzüchtung gut geeignete Schmelze ein dementsprechend typisches Verhalten bei den DTA-Untersuchungen zeigen, was hauptsächlich bedeutet, daß die Liquidustemperatur kurz unterhalb der inkongruenten Schmelztemperatur von SLG liegen muß.

Für die thermischen Untersuchungen wurde ein Sinterprodukt mit der oben gefundenen optimalen Zusammensetzung eingesetzt. Es ist durch zweimaliges Aufheizen eines Gemisches aus SrCO_3 , La_2O_3 und Ga_2O_3 auf ca. 1200°C (15 h) und Pulverisieren hergestellt worden.

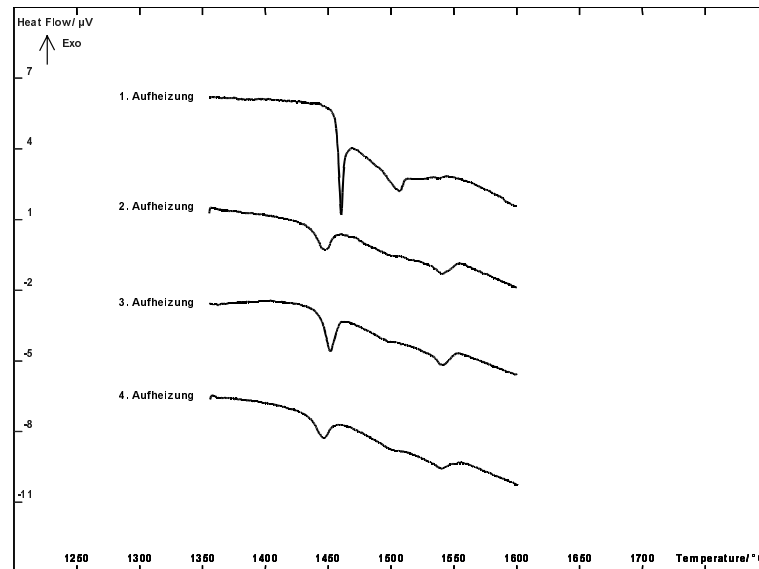


Abbildung 41: DTA-Kurven des Aufheizens einer Sinterprobe mit optimaler Schmelzzusammensetzung

Wie aus Abbildung 41 ersichtlich, zeigt beim ersten Aufheizen ein scharf einsetzender endothermer Effekt das Aufschmelzen von Eutektikum bei $T_e = 1455^\circ\text{C}$ im Sinterpulver an. Daran schließt sich ein weiterer endothermer Peak mit $T_p = 1505^\circ\text{C}$ an. Diese Temperatur entspricht der inkongruenten Schmelztemperatur des SLG. Durch das Aufschmelzen der SLG-Phase im Gemisch mit dem in relativ großen Anteil vorliegendem Eutektikum ($T_e = 1438^\circ\text{C}$ ab 2. Zyklus) ist die Intensität des Schmelzpeaks von SLG wesentlich verringert.

Mit dem Ende dieses Effektes müßte ein Material, das eine zur Züchtung inkongruent schmelzender Kristalle gut geeignete Zusammensetzung hat, üblicherweise vollständig aufgeschmolzen sein. Jedoch ist trotz des Versatzes der Basislinie deutlich erkennbar, daß das endotherme Verhalten dieser Probe erst bei $T_{liqu} = 1543^\circ\text{C}$ endet. Diesem weit über der inkongruenten Schmelztemperatur liegenden Ende des Aufschmelzvorgangs liegt eine Abweichung von der "Normalität" zugrunde:

Das aus dem Verlauf der ersten DTA-Aufheizkurve bereits erkennbare Aufschmelzen einer festen Phase oberhalb der inkongruenten Schmelztemperatur des SLG wird durch die deutlichere Ausbildung des entsprechenden endothermen peaks mit $T_p = 1540^\circ\text{C}$ in den Zyklen 2-4

bestätigt. Überraschenderweise tritt mit ihm hier ein Effekt auf, der wie beim inkongruenten Schmelzen des SLG-Kristalls als das Auflösen des höherschmelzenden peritektischen Zersetzungsproduktes zu deuten ist. Dieses Zersetzungsprodukt dürfte aber bei einer zur Züchtung geeigneten Schmelze überhaupt nicht auftreten. Es ist geradezu ein Hinweis darauf, daß eine ungeeignete Schmelze vorliegt. Die Liquidustemperatur dieser Schmelze liegt schließlich mit 1552°C deutlich über der inkongruenten Schmelztemperatur von SLG (1505°C).

Beim Abkühlen setzt die Kristallisation bei 1505°C ein. Die Trennung der Kristallisationspeaks des höherschmelzenden peritektischen Zersetzungsproduktes und der SLG-Phase ist hier weniger scharf als bei der SLG-Kristallprobe. Bei $T_e = 1430^\circ\text{C}$ zeigt ein weiterer exothermer peak die Kristallisation des bekannten Eutektikums an. Der Erstarrungsprozeß ist in Abbildung 42 dargestellt.

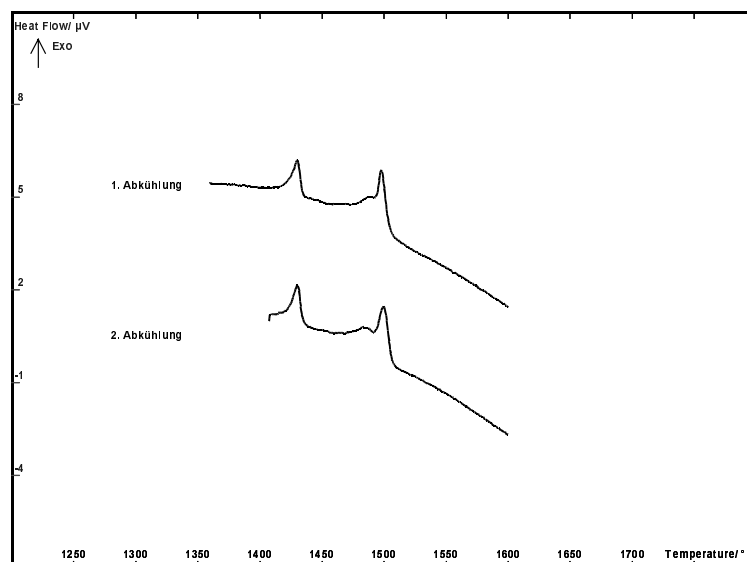


Abbildung 42: DTA-Kurven des Erstarrens der Sinterprobe mit optimaler Schmelzzusammensetzung

E.1.5.3. Phasendiagramm der SLG-Kristallisation

Als Resultat der vorangegangenen Untersuchungen und der Lokalisierung des Eutektikums bei etwa 37 mol-% SrO durch Nakamura [s. 84] kann nun der Ablauf der SLG-Kristallisation durch das in Abbildung 43 dargestellte quasibinäre Phasendiagramm beschrieben werden.

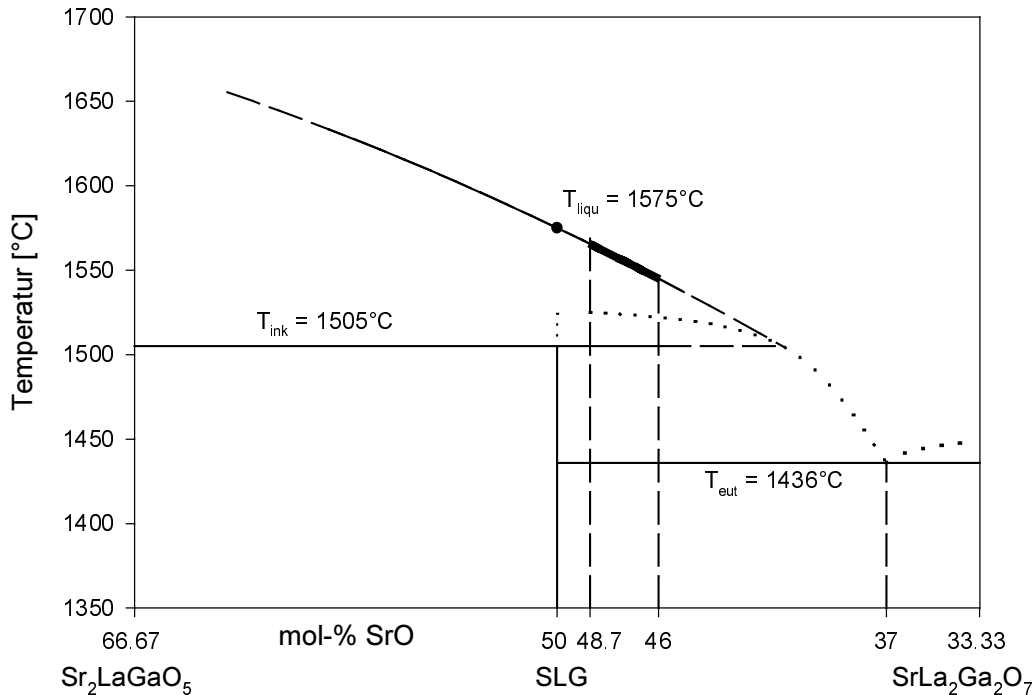


Abbildung 43: Quasibinäres Phasendiagramm der SLG-Kristallisation (dicker Teil der Liquiduslinie: Zusammensetzung der zur Züchtung geeigneten Schmelzen)

Das ungewöhnliche Schmelzverhalten der als optimal zusammengesetzt gefundenen Schmelze für die SLG-Züchtung ist dabei wie folgt zu erklären: Die Lage der Liquidustemperatur dieser Schmelze deutlich oberhalb der inkongruenten Schmelztemperatur von SLG aber unterhalb der Liquidustemperatur des SLG-Kristalls bedeutet, daß die Zusammensetzung dieser Schmelze zwischen der des Peritektikums und der des Kristalls liegen muß. Die bei den Züchtungsversuchen verwendete Schmelzzusammensetzung liegt somit in dem Kristallisationsgebiet des höherschmelzenden peritektischen Zersetzungsproduktes Sr₂LaGaO₅. Da dieses höherschmelzende peritektische Zersetzungsprodukt aber nicht während der Kristallzüchtung auftaucht, erfolgt die Züchtung der SLG-Kristalle offensichtlich nicht in der Nähe des Gleichgewichts. Vielmehr findet die Kristallisation nach dem völligen Aufschmelzen in einem metastabilen Gleichgewicht zwischen unterkühlter Schmelze und SLG-Phase nahe, evtl. sogar oberhalb der inkongruenten Schmelztemperatur statt [90]. Offensichtlich werden hier die thermodynamischen Zustandsvariablen Druck, Temperatur und Konzentration, die normalerweise ein Phasendiagramm definieren, durch die Kinetik der Phasenbildung (Keimbildung) so stark modifiziert, daß die Kristallisation erst bei Unterkühlungen einsetzt, die im Bereich der Differenz von inkongruenter Schmelztemperatur und eutektischer Temperatur liegen

(ca. 70 K). Diese Erkenntnis stammt aus den Züchtungsversuchen mit solchen Schmelzzusammensetzungen, die sich dem Bereich Peritektikum-Eutektikum annäherten. So führten Verringerungen der Strontiumoxid-Gehalte auf 42 mol-% schon ausschließlich zur Erstarrung von Eutektikum. Deshalb muß die einzusetzende Schmelzzusammensetzung in einem Bereich liegen, in dem die Liquidustemperatur um mehr als 70 K höher ist als die eutektische Temperatur. Das führt zwangsläufig in den Kristallisationsbereich des höherschmelzenden peritektischen Zersetzungsproduktes $\text{Sr}_2\text{LaGaO}_5$.

Bei der Beschreibung solcher Kristallisationsabläufe wird der Einfluß der Kinetik dadurch ausgedrückt, daß man von kinetischen Phasendiagrammen spricht. Dies gilt z.B. für das System $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2$ [91] und für BaB_2O_4 [92].

E.1.6. Züchtungstechnologie von SLG

Aus den vorliegenden Untersuchungen läßt sich nun als Extrakt eine Züchtungstechnologie für SLG-Kristalle geeigneter Perfektion und Größe ableiten. Tabelle 8 enthält die optimalen Züchtungsbedingungen (aktiver Nachheizer und bei größeren Tiegelrn auch aktiver Bodenheizer, Züchtungsgeschwindigkeit $0,5\text{-}1\text{ mm h}^{-1}$, Rotation $10\text{-}15\text{ min}^{-1}$, Abkühlung auf Raumtemperatur 15 h). Aus dem ermittelten Phasendiagramm (s. Abbildung 43) sind die optimale Zusammensetzung der Ausgangsschmelze (SrO : 47,95 mol-%; La_2O_3 : 25,25 mol-%; Ga_2O_3 : 26,80 mol-%) und die Züchtungstemperatur (ca. 1500°C) zu entnehmen.

E.2. SPG

E.2.1. Literaturlauswertung

Die außerhalb dieser Arbeiten einzigen Mitteilungen zur SPG-Kristallzüchtung erfolgten durch Sasaura und Miyazawa [93]. Sie versuchten, SPG aus der stöchiometrischen Schmelze zu züchten, erhielten jedoch nur "polycrystalline crystals". Da dieser Artikel aber in einem sehr frühen Stadium der Arbeiten publiziert wurde [94], waren die Züchtungsergebnisse sicher nur als vorläufig anzusehen. Nach ihrem Bericht soll die kongruente Zusammensetzung von der stöchiometrischen in Richtung höherer Galliumoxidgehalte abweichen.

Daß SPG analog zum SLG nicht aus stöchiometrisch zusammengesetzten Schmelzen züchtbar ist, wurde in eigenen Experimenten bestätigt. Da genauere Angaben zu einer optimalen Schmelzzusammensetzung nicht verfügbar waren, mußten auch hier relativ umfassende Untersuchungen zu ihrem Auffinden vorgenommen werden.

E.2.2. Präparation des Ausgangsmaterials

Für die SPG-Züchtung wurden folgende Ausgangsmaterialien eingesetzt:

SrCO ₃ :	Johnson Matthey GmbH	Reinheit: 4N
Pr ₆ O ₁₁ :	Auer-Remy GmbH	Reinheit: 4N und 5N
Ga ₂ O ₃ :	Ingal GmbH	Reinheit: 4N5
	PPM Pure Metals GmbH	Reinheit: 5N

Flüchtige Verunreinigungen des SrCO₃ und Ga₂O₃ (Wasser und CO₂) wurden analog zum SLG durch Glühen der Pulver in abgedeckten Platinschalen entfernt (s. E.1.2.).

Etwas problematischer in Bezug auf die einzuwägende Masse schien es sich mit dem Praseodymoxid zu verhalten, da das eingesetzte Pr₆O₁₁ eine kleine Phasenbreite zeigt [95, Nr. 2079]. Aufgrund dieser Phasenbreite bestanden Zweifel daran, daß das Pr₆O₁₁ tatsächlich exakt entsprechend dieser Formel vorliegt. Praseodym kommt III- und IV-wertig vor. Nach Gmelin [96] ist Pr₆O₁₁ (PrO_{1,833}) von den bekannten PrO_x-Phasen am leichtesten zugänglich. Es kann durch Glühen im Wasserstoffstrom in das Sesquioxid Pr₂O₃ überführt werden [97].

Der durch Thermogravimetrie-Messungen in Argon zwischen 400 und 1200°C ermittelte Masseverlust entsprach genau dem, der bei der Umsetzung von Pr₆O₁₁ zu Pr₂O₃ (3,2 %) zu erwarten ist [98]. Deshalb ist es zulässig, von einem ganzzahlig stöchiometrischen Pr₆O₁₁ auszugehen.

Die einzelnen Pulver wurden nun eingewogen und gemischt. Daran schloß sich die Sinterung des Gemisches im Platintiegel an (1200°C, 15 h). Das Hauptanliegen, die SrCO₃-Zersetzung, war vollständig gelungen, denn es waren nur die Oxide Ga₂O₃ und Pr₆O₁₁ nachweisbar, sowie die im Folgenden identifizierte ternäre Verbindung Sr₂PrGaO₅ (E.2.5.1.1.). Das gesinterte Pulver ließ sich gut zu einem Preßkörper verdichten, der es erlaubte, das gesamte Material in einem Schritt im Tiegel einzuschmelzen.

E.2.3. Züchtungsbedingungen

Alle SPG-Kristalle wurden wie SLG mit der in C. beschriebenen Anlage gezüchtet. Die optimalen Züchtungsbedingungen der SPG-Kristalle sind mit denen der SLG-Kristalle praktisch identisch. Sie sind in Tabelle 13 dargestellt. Die durch sie realisierten flachen Temperaturgradienten ermöglichten auch hier die weitgehende Unterdrückung der Galliumoxidverdampfung und damit den Verzicht auf Sauerstoff in der Züchtungsatmosphäre. Entsprechend den Angaben Sasauras zur Schmelztemperatur von SPG (1450°C) mußte Iridium als Tiegelmaterial eingesetzt werden [s. 93].

Züchtungsaufbau	
Ausgangsschmelzen [g]	140
Tiegelgröße [mm], Durchmesser x Höhe	40 x 40
Nachheizer (NH) [mm], Durchmesser x Höhe	40 x 60
Bodenheizer [mm]	ohne
Spulenwindungen am NH	1
Spulendurchmesser innen [mm]	85
Züchtungsparameter	
Ziehgeschwindigkeit [mm h^{-1}]	0,7
Rotation [min^{-1}]	10 - 15
Abkühlung auf RT [h]	15
Atmosphäre	N_2 mit 300 l h^{-1}
Kristallparameter	
Orientierung	$\langle 100 \rangle$
Länge [mm]	50
Durchmesser [mm]	18
Masse [g]	50

Tabelle 13: Optimale Züchtungsbedingungen und erreichte Kristallparameter für SPG

E.2.4. Zusammensetzung der Ausgangsschmelze

Da bei dem Züchtungsversuch aus der stöchiometrischen Schmelze nur ein polykristallines, mehliges, offensichtlich mehrphasiges Produkt kristallisiert, mußte eine zur Kristallzüchtung geeignete Schmelzzusammensetzung abseits der stöchiometrischen Zusammensetzung gesucht werden. Aufgrund dessen, daß häufig Veränderungen in der eingestellten Schmelzzusammensetzung schon durch geringe selektive Verdampfung von Galliumoxid eintreten können (siehe D.2.) und mehr noch aufgrund von Sasaura's Vermutung wurde der Galliumoxidanteil in der Schmelze erhöht. Die verwendeten Zusammensetzungen zeigt Tabelle 14. Diese Zusammensetzungsverschiebung erfolgte offensichtlich in der richtigen Richtung. Bei einer Erhöhung des Galliumoxidgehaltes von 25 auf 26,65 mol-% (Probe 1) kristallisierte ein Produkt, das weitgehend einkristallin und transparent, aber noch stark gesprungen war. Da diese Vergrößerung des Galliumoxidanteils (ca. 1,7 % der Gesamtmasse) auch deutlich über dem zu

Züchtungsbeginn beobachteten Verdampfungsverlust von 0,1 % der Gesamtmasse lag, ist bewiesen, daß auch die SPG-Einkristalle nur aus Schmelzen nichtstöchiometrischer Zusammensetzung gezüchtet werden können. Mit der Absicht, die Kristallperfektion zu verbessern, wurde der Galliumoxidanteil weiter erhöht, wobei das Verhältnis zwischen SrO zu Pr₂O₃ unverändert 2:1 blieb:

Probe	SrO [mol-%]	Pr ₂ O ₃ [mol-%]	Ga ₂ O ₃ [mol-%]	Ausbeute [%]
1	48,90	24,45	26,65	n. ermittelt
2	48,72	24,36	26,92	n. ermittelt
3	48,36	24,18	27,46	n. ermittelt

Tabelle 14: Suche nach der geeigneten Schmelzzusammensetzung durch Erhöhung des Galliumoxidanteils

Diese Züchtungsprodukte (Probe 2 und 3) blieben jedoch dem ersten vergleichbar, doch zeigte der Erfolg dieser Versuche, daß es auch beim SPG in Analogie zum SLG nicht nur eine spezielle Schmelzzusammensetzung, sondern ein Gebiet von Zusammensetzungen gibt, die als Ausgangsschmelze für die Züchtung geeignet sind.

E.2.4.1. Untersuchung zur Ausdehnung des Gebietes geeigneter Schmelzzusammensetzungen für die SPG-Züchtung

Die folgenden Untersuchungen zeigen sehr häufig Analogien zum SLG, auf die künftig nicht extra verwiesen wird. Da SPG bisher praktisch nicht untersucht worden war, lagen keine Empfehlungen für bestimmte Schmelzen vor. Deshalb wurde, um die Ausdehnung des gesamten Bereiches des ternären Phasendiagramms SrO-Pr₂O₃-Ga₂O₃ festzustellen, aus dem SPG-Einkristalle gezüchtet werden können, und um die optimale Ausgangsschmelze aufzufinden, die Schmelzzusammensetzung Schritt für Schritt variiert.

Da nach obigen Befunden die Erhöhung des Galliumoxidanteils bei gleichbleibendem Verhältnis zwischen SrO und Pr₂O₃ keine eindeutige Verbesserung in der Kristallperfektion brachte, wurde zunächst das SrO-Pr₂O₃-Verhältnis unter Beibehaltung der als geeignet gefundenen Galliumoxidkonzentration von Probe 2 erhöht (Probe 4). Aber auch dieser Kristall war den bisherigen hinsichtlich ihrer geringen Perfektion vergleichbar.

Deshalb wurde dann das SrO-Pr₂O₃-Verhältnis verringert (Probe 5). Mit diesem Schritt gelang der Durchbruch, und das Gebiet der zur SPG-Züchtung gut geeigneten Schmelzen war

erreicht. Dieser Versuch führte zu einem Kristall von deutlich besserer Perfektion bei einer relativ guten Ausbeute von etwa 28 %. Die weitere Verringerung des SrO-Pr₂O₃-Verhältnisses bei Probe 6 erlaubte das Wachstum eines homogenen Einkristalls mit einer bei allen weiteren Versuchen nie überschrittenen Ausbeute von etwa 35 %. Vergleichbar hinsichtlich Ausbeute und Perfektion war der Kristall 7. Die Schmelzzusammensetzungen sind in Tabelle 15 zusammengestellt.

Probe	SrO [mol-%]	Pr ₂ O ₃ [mol-%]	Ga ₂ O ₃ [mol-%]	SrO : Ga ₂ O ₃	Ausbeute [%]
4	49,20	23,88	26,92	1,83	nicht ermittelt
5	48,69	24,88	26,43	1,84	>28
6	48,10	25,65	26,25	1,83	ca. 35
7	47,25	26,85	25,90	1,82	ca. 35

Tabelle 15: Zusammensetzungen der Ausgangsschmelzen für SPG-Züchtungsversuche

Bei diesen Versuchen, die Ausdehnung des Gebietes der für die Züchtung geeigneten Schmelzzusammensetzungen festzustellen, wurde wie mit der entsprechenden Spalte in obiger Tabelle schon angedeutet, ein Zusammenhang zwischen der Eignung einer Schmelze und ihrem Strontiumoxid-Galliumoxid-Verhältnis festgestellt, der im folgenden ausgeführt wird.

Die größten Ausbeuten (ca. 35 %) waren nur aus solchen Schmelzen zu erreichen, deren Strontiumoxid-Galliumoxid-Verhältnis relativ nahe, aber nicht über 1,84 lag, wobei aber der Praseodymoxidanteil zwischen (mindestens) 24,88 und 26,85 mol-% variieren durfte (Proben 5-7). Geringe Abstufungen in der optischen Homogenität favorisieren die Zusammensetzung von Schmelze 6 als optimal. Der daraus gezüchtete Kristall ist in Abbildung 44 gezeigt.



Abbildung 44: SPG-Einkristall 6, L = 35 mm, D = 18 mm (Grünfärbung des Kristalls durch Temperung in reduzierender Atmosphäre, s. F.3.2.)

Daß die Kristalle nach der Züchtung rotbraun gefärbt sind, ist nur auf einen Volumeneffekt durch eingebaute rotbraune Einschlüsse (s. F.3.2.) zurückzuführen, denn am Schnitt eines solchen Kristalls erkennt man, daß seine Grundfarbe grün ist (s. Abbildung 62).

E.2.4.1.1. Kristalle aus Schmelzen mit einem Strontiumoxid-Galliumoxid-Verhältnis $> 1,84$

In den Schmelzen 9 – 11 wurde das Strontiumoxid-Galliumoxid-Verhältnis auf über 1,84 erhöht (s. Tabelle 16). Sie führten zu Kristallen, deren Anfangsbereich aus mehreren Phasen und deren anschließender Hauptteil aus der reinen Mutterphase bestand, wie Abbildung 45 zeigt.

Probe	SrO [mol-%]	Pr ₂ O ₃ [mol-%]	Ga ₂ O ₃ [mol-%]	SrO : Ga ₂ O ₃	Ausbeute [%]
8	49,24	24,65	26,11	1,89	entfällt
9	48,70	25,65	25,65	1,90	entfällt
10	48,25	25,65	26,10	1,85	entfällt
11	48,10	25,95	25,95	1,85	entfällt

Tabelle 16: Schmelzen mit einem Strontiumoxid-Galliumoxid-Verhältnis $> 1,84$



Abbildung 45: SPG 9, Kristallanfang undurchsichtig, mehrphasig anschließend klarer Kristall, L = 50 mm, D = 18 mm

E.2.4.1.2. Kristalle aus Schmelzen mit einem deutlich verringertem Strontiumoxid-Galliumoxid-Verhältnis

Wurde die Schmelzzusammensetzung in Richtung eines kleineren Strontiumoxid-Galliumoxid-Verhältnisses auf Werte zwischen 1,79 und 1,71 verschoben (s. Tabelle 17), so kam es zur Verringerung der Ausbeute auf etwa 25 %, da frühzeitig mehrphasiges Material erstarrte.

Probe	SrO [mol-%]	Pr ₂ O ₃ [mol-%]	Ga ₂ O ₃ [mol-%]	SrO : Ga ₂ O ₃	Ausbeute [%]
12	45,96	28,36	25,68	1,79	28
13	47,50	25,70	26,80	1,77	27
14	47,50	24,80	27,70	1,71	25

Tabelle 17: Schmelzen mit deutlich verringertem Strontiumoxid-Galliumoxid-Verhältnis

In Abbildung 46 (SPG-Kristall 13) ist zum Kristallende hin mehrphasiges Material deutlich erkennbar.

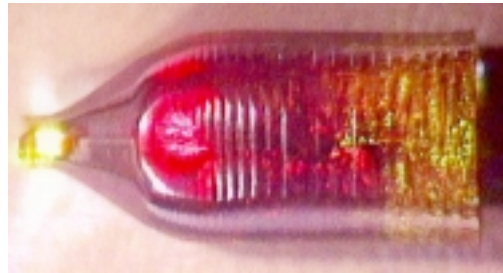


Abbildung 46: SPG-Kristall aus einer Schmelze mit einem Strontiumoxid-Galliumoxid-Verhältnis von 1,77 (SPG 13), Kristallende mehrphasig, L = 36 mm, D = 18 mm

Unterschritt das Strontiumoxid-Galliumoxid-Verhältnis den Wert von 1,69 (s. Tabelle 18), so kam es schon von Beginn des Züchtungsexperiments an zur Erstarrung eines mehrphasigen Gemisches (SPG 15 und 16).

Probe	SrO [mol-%]	Pr ₂ O ₃ [mol-%]	Ga ₂ O ₃ [mol-%]	SrO : Ga ₂ O ₃	Ausbeute [%]
15	45,89	26,82	27,29	1,68	0
16	46,80	25,00	28,20	1,66	0

Tabelle 18: Schmelzen mit einem Strontiumoxid-Galliumoxid-Verhältnis < 1,69

Fazit

Auch SPG-Einkristalle sind aus Schmelzen unterschiedlicher Zusammensetzung züchtbar. Wie bei SLG ist das Gebiet der geeigneten SPG-Zusammensetzungen gegenüber der stöchiometrischen Zusammensetzung in Richtung Strontiumoxid verschoben (s. Abbildung 47). Seine Lage ist als schmaler Streifen beschreibbar, der durch ein Strontiumoxid-Galliumoxid-Verhältnis zwischen 1,84 und 1,69 definiert werden kann. Die Längsausdehnung dieses Streifens, die am einfachsten durch bestimmte Praseodymoxidgehalte eingegrenzt werden könnte, brauchte experimentell nicht ausgelotet werden, da die optimale Zusammensetzung bereits innerhalb der untersuchten Schmelzen gefunden worden war.

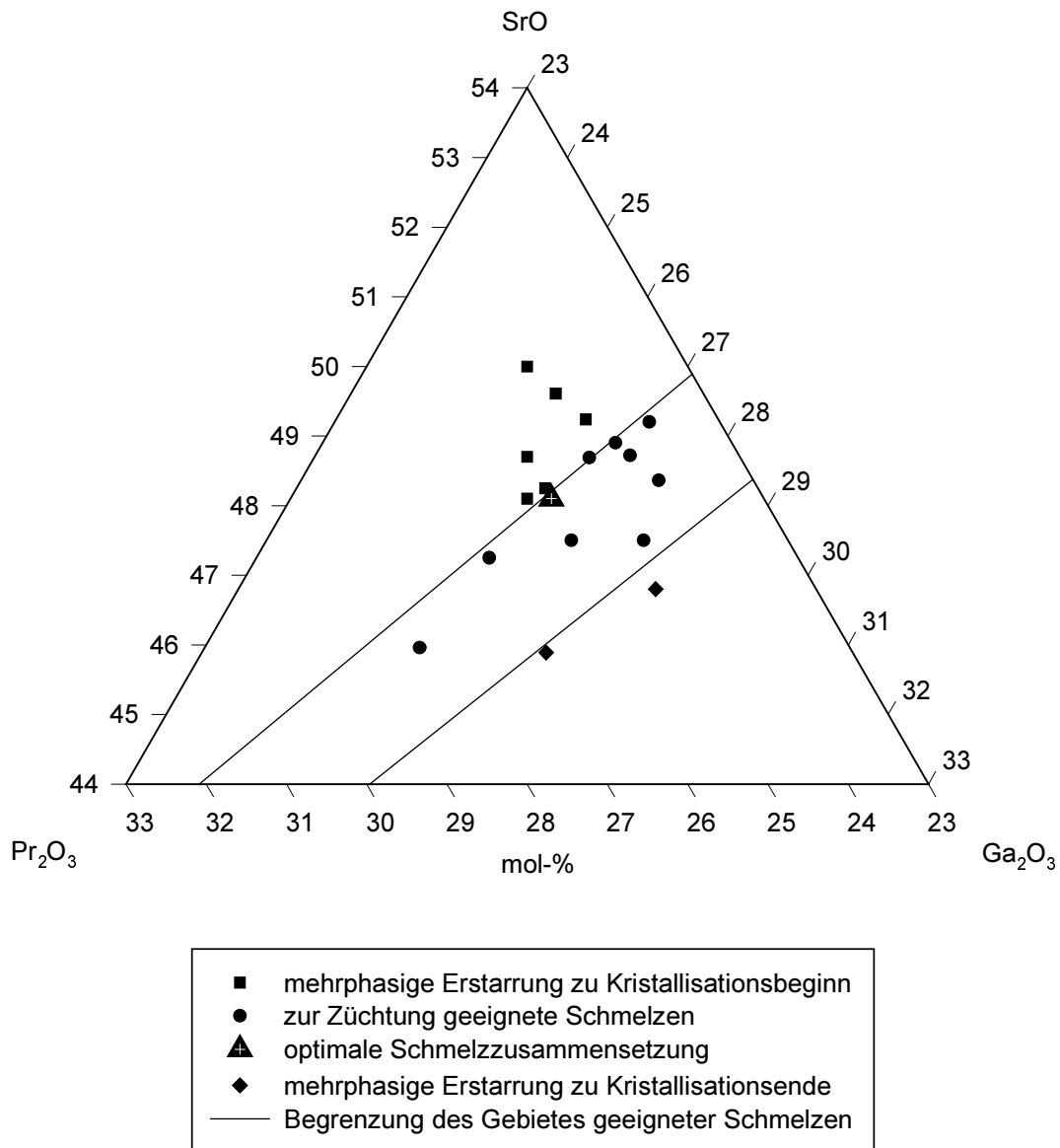


Abbildung 47: Schmelzzusammensetzungen für die SPG-Einkristallzüchtung

E.2.4.2. Züchtung in 2. Generation

Auch hier sollte mittels Züchtung in 2. Generation überprüft werden, ob die gefundene Schmelzzusammensetzung tatsächlich im Hinblick auf eine höhere Kristallperfektion nicht mehr zu verbessern wäre.

Es wurde dasselbe Verhalten wie beim entsprechenden SLG-Versuch beobachtet. Das SPG-Kristallmaterial wurde aufgeschmolzen und der Keim an die Schmelzoberfläche herangefahren. Da er dabei zu schmelzen begann, wurde die Temperatur gesenkt. Der Keim schmolz jedoch selbst dann noch, als das Material im Tiegel schon erstarrt war. Die Schmelze konnte jedoch selbst bei vorsichtigem Vorgehen nicht bis in den Bereich der Erstarrungstemperatur

des SPG-Keimes unterkühlt werden. Deshalb gelang es nur durch schnelles Eintauchen und Herausziehen des vorher durch Positionierung weit oberhalb der Schmelzoberfläche abgekühlten Keimes, etwas Schmelzmaterial am Keim zur Erstarrung zu bringen bevor der Keim selbst abschmelzen konnte. Dieses Material war offensichtlich mehrphasig. In Analogie zum SLG ergab sich deshalb der Verdacht inkongruenten Schmelzverhaltens auch für SPG.

Da die Zusammensetzung geeigneter Schmelzen bekannt war, fehlte zur Bestätigung dieser Vermutung die bisher unbekannte Kristallzusammensetzung. Auch hierfür konnte wiederum die Neutronenaktivierungsanalyse eingesetzt werden.¹⁰ Sie ergab, daß SPG im Gegensatz zu SLG nicht ganzzahlig stöchiometrisch kristallisiert. Die Summenformel lautet $\text{Sr}_{1,07}\text{Pr}_1\text{Ga}_{0,93}\text{O}_{3,965}$ (Fehler +/-1 %). Da somit die Kristallzusammensetzung deutlich verschieden von jeder zur Züchtung geeigneten Schmelzzusammensetzung ist, kann inkongruentes Schmelzverhalten für SPG ebenfalls angenommen werden.

E.2.5. Kristallwachstum von SPG

Analog zum SLG (s. E.1.5.) wird für die Beschreibung des Kristallwachstums von SPG die Erstellung eines entsprechenden Phasendiagramms angestrebt. Wieder sind die beiden Aufgabenkomplexe -Lokalisierung des Schnittes im ternären Phasendiagramm $\text{SrO-Pr}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3$ und Bestimmung der Schmelztemperatur- zu lösen. Da auch die zur Züchtung von SPG notwendige Schmelzzusammensetzung nicht nur ein definiertes Gemisch ist, sondern ein ganzes Gebiet umfaßt, wird wieder die Identifizierung der das Kristallwachstum begleitenden Phasen (höherschmelzendes Produkt der peritektischen Zersetzung und eutektische Komponenten) erforderlich (E.2.5.1.). Die Bestimmung der Züchtungstemperatur und der Beweis des inkongruenten Schmelzverhaltens erfolgt ebenfalls mit DTA-Untersuchungen an zu diesem Schnitt gehörigen Gemischen (E.2.5.2.).

E.2.5.1. Untersuchungen zum Phasenvorkommen bei der SPG-Züchtung

Die Analyse des Phasenbestandes der verschiedenen Züchtungsprodukte mittels Röntgendiffraktometrie stieß erst einmal auf das Problem, daß die Kristallstruktur der Mutterphase SPG noch unbekannt war. Sie wurde in Kooperation mit der Universität Hannover ermittelt [99]. Danach kristallisiert SPG in der Raumgruppe $I4/mmm$ mit $a_0 = 3,8220 \text{ \AA}$ und $c_0 = 12,622 \text{ \AA}$.

¹⁰ Herrn PD Dr. T. Woike, Universität Köln, sei herzlichst für die Neutronenaktivierungsanalyse des SPG-Kristalls gedankt.

SPG ist somit ein Isotyp von SLG (s. 35, 83-1004), und die Zuordnung der Röntgendiffraktogrammreflexe eines SPG-Kristalls gestaltet sich relativ einfach. Abbildung 48 zeigt das Röntgenpulverdiagramm von SPG.

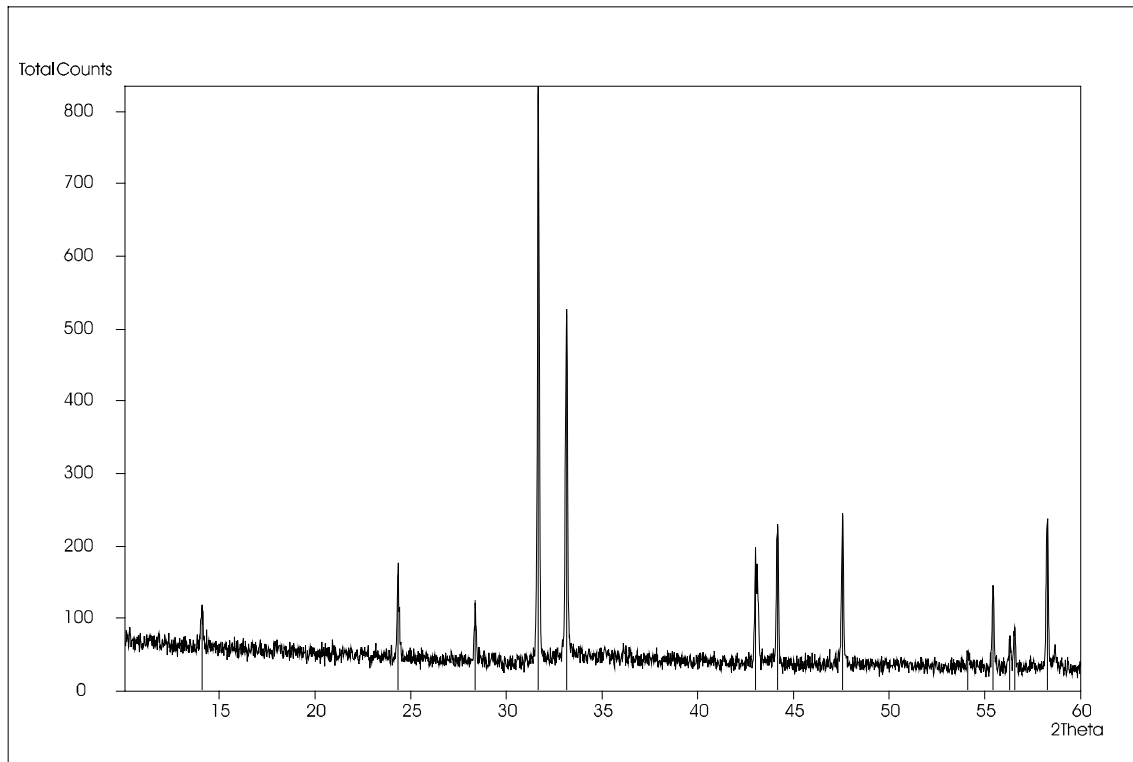


Abbildung 48: Pulverdiagramm des SPG-Kristalls

Beim SPG traten praktisch dieselben Reflexe wie beim SLG auf (s. H.1.3.). Nur zwei SLG-Reflexe der Intensität 1 waren im SPG-Diagramm nicht zu finden. Daß SPG kleinere d -Werte als SLG hat, hängt damit zusammen, daß Praseodym einen kleineren Ionenradius als Lanthan hat (Vergleich beider Ionenradien bei 9-facher Sauerstoffkoordination [s. 34]):

$$\text{La}^{3+} = 1,36 \text{ \AA}$$

$$\text{Pr}^{3+} = 1,32 \text{ \AA}$$

Wie unter E.1.5.1. ausgeführt, ist das Auftreten fremder Phasen bei der Kristallzüchtung inkongruent schmelzender Verbindungen praktisch unvermeidlich. Wird die sog. optimale Schmelzzusammensetzung z.T. nur gering verfehlt, so treten Fremdphasen entweder zu Beginn oder zum Ende des Wachstums auf. Bei stärkeren Abweichungen kommen sie im gesamten Züchtungsprodukt vor.

Zwar sind die binären Zustandsdiagramme $\text{SrO-Ga}_2\text{O}_3$ und $\text{SrO-Pr}_2\text{O}_3$ [100] publiziert, doch gibt es bis jetzt keine Angaben zum ternären Phasendiagramm $\text{SrO-Pr}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3$. Deshalb

kann es sich bei den oben beobachteten fremden Phasen auch um bisher unbekannte Verbindungen handeln.

E.2.5.1.1. Fremdphasenbildung bei Züchtung aus Schmelzen, deren Zusammensetzung durch ein $\text{SrO} : \text{Ga}_2\text{O}_3$ -Verhältnis $> 1,84$ gekennzeichnet ist

Schmelzen dieser Zusammensetzung (SPG 8-11) lagen zwischen Kristall und dem Gebiet der zur Züchtung geeigneten Schmelzen. Deshalb muß aus ihnen kristallisiertes Material bei inkongruentem Schmelzverhalten neben SPG das höherschmelzende Produkt der peritektischen Zersetzung von SPG enthalten.

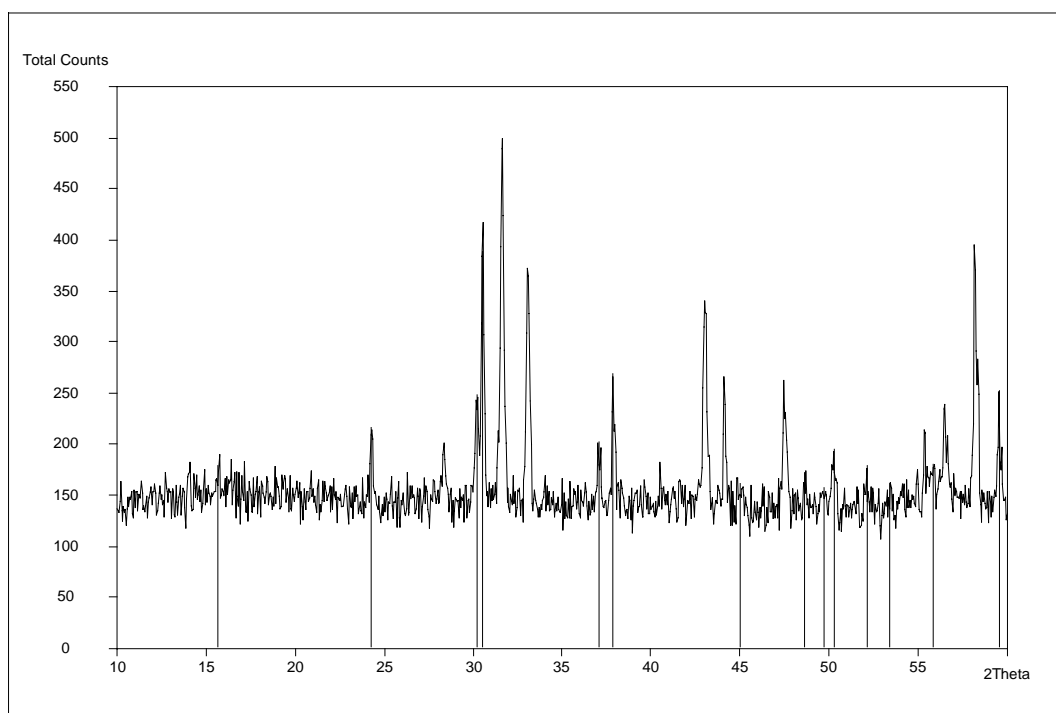


Abbildung 49: Röntgenpulverdiagramm des mehrphasigen Materials aus dem Konus von SPG-Kristall 11 (ungekennzeichnet = SLG, gekennzeichnet = fremde Phase)

Die Röntgenpulveranalyse des mehrphasigen Kristallkonus von SPG 11 zeigte das dominierende Auftreten der SPG-Phase (Abbildung 49). Daneben sind weitere Reflexe zu beobachten, die nicht mittels JCPDS zuzuordnen waren. Sie waren aber bezüglich Anzahl, Lage und Intensitätsverhältnissen den Fremdreflexen aus dem mehrphasigen SLG-Anfang sehr ähnlich. Deshalb lag die Vermutung nahe, daß hier der bisher unbekannte Isotyp von $\text{Sr}_2\text{LaGaO}_5$, $\text{Sr}_2\text{NdAlO}_5$ und $\text{Sr}_2\text{GdGaO}_5$, das $\text{Sr}_2\text{PrGaO}_5$, vorlag.

Die Strukturuntersuchung der entsprechenden Probe erfolgte wiederum an der Universität Hannover. Da bei den DTA-TG-Untersuchungen zum SLG für $\text{Sr}_2\text{LaGaO}_5$ inkongruentes Schmelzverhalten gefunden worden war, war dasselbe Verhalten auch für eine mögliche isotype Verbindung $\text{Sr}_2\text{PrGaO}_5$ in Betracht zu ziehen. Deshalb wurde keine Schmelz- sondern eine Sinterprobe untersucht (1300°C, 56 h).

Die Strukturanalyse dieses Sinterproduktes bestätigte die vermutete Isotypie zwischen $\text{Sr}_2\text{PrGaO}_5$, $\text{Sr}_2\text{NdAlO}_5$ und $\text{Sr}_2\text{GdGaO}_5$ (Symmetriegruppe $I4/mcm$ mit den Gitterkonstanten $a_0 = 6,8441 \text{ \AA}$ und $c_0 = 11,2534 \text{ \AA}$ [101]). Sowohl die röntgenographisch ermittelten als auch die aus der Strukturanalyse berechneten d -Werte für $\text{Sr}_2\text{PrGaO}_5$ ließen sich den beim Isotyp $\text{Sr}_2\text{LaGaO}_5$ gefundenen Röntgenreflexen vollständig zuordnen. Damit ist die Verbindung $\text{Sr}_2\text{PrGaO}_5$ als das höherschmelzende Produkt der peritektischen Zersetzung des SPG identifiziert (s. H.1.4.). Diese Verbindung ist auch die Fremdphase, die beim Züchtungsversuch in 2. Generation zu beobachten gewesen war.

Da diese Verbindung, die Kristallzusammensetzung selbst und das Gebiet gut geeigneter Schmelzzusammensetzungen auf bzw. sehr nahe am Schnitt SrO-PrGaO_3 des ternären Diagramms $\text{SrO-Pr}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3$ liegen, verläuft das Kristallwachstum von SPG nahe an diesem Schnitt. Während der Kristallisation von SPG muß sich deshalb die Schmelzzusammensetzung in Richtung PrGaO_3 verschieben.

Die Beschreibung des einphasigen Weiterwachsens vorher mehrphasigen Gebietes gilt hier wie für SLG ausgeführt (s. E.1.5.1.1.)

E.2.5.1.1.1. EDX-Untersuchungen des mehrphasigen Kristallanfangs von SPG¹¹

Zur Unterstützung der röntgenographischen Identifizierung der Verbindung $\text{Sr}_2\text{PrGaO}_5$ als höherschmelzendes Produkt der peritektischen Zersetzung von SPG wurde eine EDX-Analyse vorgenommen. Die Untersuchungen erfolgten mittels REM "Zeiss DSM 962" mit "Noran Voyager"-EDX-Zusatz am mehrphasigen Bereich des Konus von SPG 9. Im Rasterbild (Abbildung 50) werden zwei verschiedene Phasen sichtbar (BSE-Kontrast). Im Ergebnis dieser Untersuchung wurden die helle Konusmatrix als die SPG-Phase identifiziert und die dunkle streifenförmige Phase im Konus als die erwartete Verbindung $\text{Sr}_2\text{PrGaO}_5$ bestätigt.

¹¹ Für die EDX-Untersuchungen sei an dieser Stelle Herrn Dr. P.-M. Wilde, IKZ Berlin, herzlich gedankt.

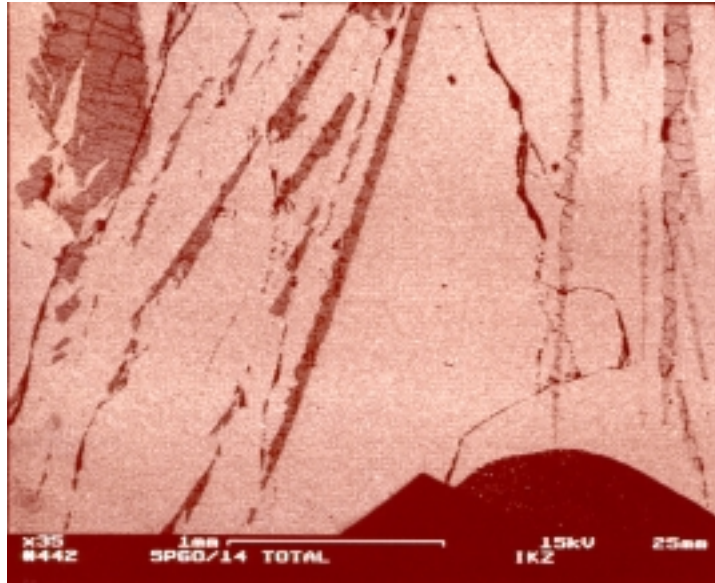


Abbildung 50: REM-Abbildung des mehrphasigen SPG-Konus 9 (helle Phase: SPG, dunkle Phase: $\text{Sr}_2\text{PrGaO}_5$)

E.2.5.1.2. Fremdphasenbildung bei Züchtung aus Schmelzen, deren Zusammensetzung durch ein $\text{SrO} : \text{Ga}_2\text{O}_3$ -Verhältnis $< 1,69$ gekennzeichnet ist

Bei SPG 15 und 16 unterschritt das Strontiumoxid-Galliumoxid-Verhältnis den Wert von 1,69. Deshalb kam es schon von Beginn des Züchtungsexperiments an zur Erstarrung von Eutektikum.

Das Röntgenpulverdiagramm der Probe 15 zeigt Abbildung 51. Neben dem dominierenden SPG traten fremde Reflexe auf, die nicht mittels JCPDS identifizierbar waren. In Analogie zum SLG wurde deshalb zuerst nach den Isotypen der dort als Komponenten des Eutektikums gefundenen Verbindungen gesucht. Durch Vergleich der Pulverdiagramme kristallisierte sich schnell die Vermutung heraus, daß in dem mehrphasigen Kristallende eine Verbindung vom Typ $\text{SrPrGa}_3\text{O}_7$ vorliegen könnte. Da eine derartige Verbindung bisher unbekannt war, wurde die Struktur einer Schmelzprobe dieser Zusammensetzung (im Gegensatz zu den bisher untersuchten Sinterproben erstarrte dieses Material mit Sicherheit einphasig) ebenfalls an der Universität Hannover untersucht. Danach kristallisiert diese Verbindung in der tetragonalen Raumgruppe $P\bar{4}2_1m$ mit den Gitterkonstanten $a_0 = 8,0198 \text{ \AA}$ und $c_0 = 5,2991 \text{ \AA}$ [102]. Das heißt, die Verbindung $\text{SrPrGa}_3\text{O}_7$ ist ein Isotyp von $\text{SrLaGa}_3\text{O}_7$. Neben der Feststellung der d -Werte durch Röntgenpulveranalyse der Schmelzprobe erfolgte ihre Berechnung an Hand der ermittelten Gitterparameter. Die intensitätsstarken Reflexe der Verbindung $\text{SrPrGa}_3\text{O}_7$ ließen

sich etwa der Hälfte der Fremdreflexe zuordnen. $\text{SrPrGa}_3\text{O}_7$ ist somit eine Komponente des Eutektikums.

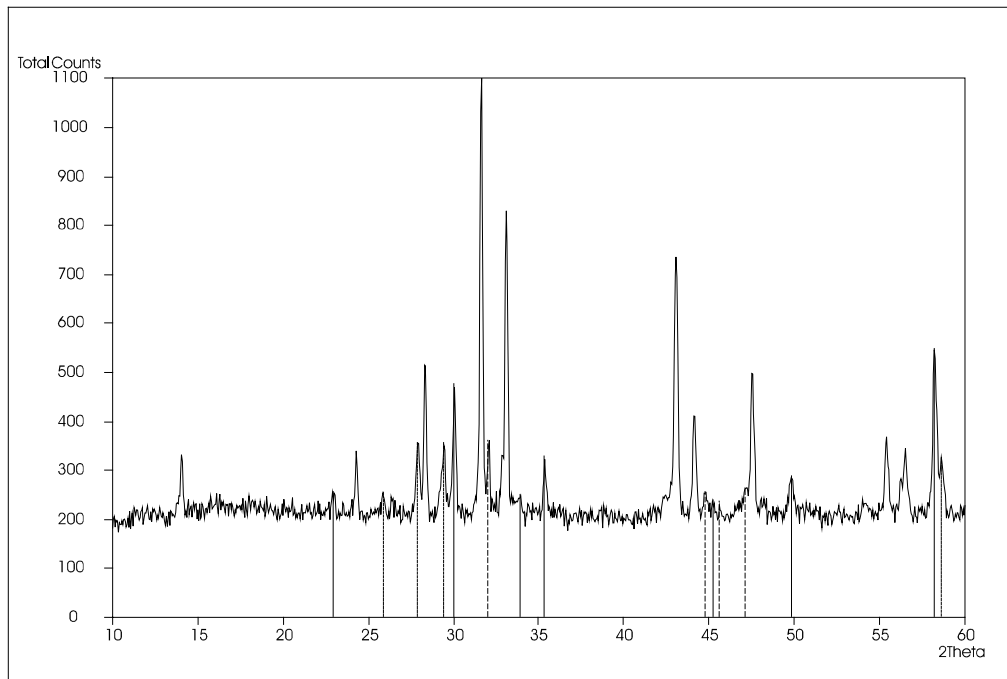


Abbildung 51: Röntgenpulveraufnahme des mehrphasigen Kristallendes von SPG 15 (ungekennzeichnet = SLG, durchgehende Linie = $\text{SrPrGa}_3\text{O}_7$, gepunktet = $\text{Pr}_4\text{Ga}_2\text{O}_9$, gestrichelt = metastabile Phase/n)

Es blieben jedoch noch einige Reflexe unidentifiziert, die sich nicht in Analogie zum SLG mit einem möglichen Isotypen von $\text{SrLa}_2\text{Ga}_2\text{O}_7$, einer Verbindung mit der Formel $\text{SrPr}_2\text{Ga}_2\text{O}_7$, erklären ließen. Durch Vergleich mit anderen in Frage kommenden Isotypen aus dem System $\text{SrO-La}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3$ ergab sich, daß hier der Isotyp des monoklinen $\text{La}_4\text{Ga}_2\text{O}_9$ (JCPDS 37-1433), die bisher unbekannte Verbindung $\text{Pr}_4\text{Ga}_2\text{O}_9$ vorliegen könnte. Wieder erfolgte die Strukturuntersuchung dankenswerterweise an der Universität Hannover. Zur Analyse kam ein Sinterprodukt dieser Zusammensetzung, das bei 1480°C etwa 20 Stunden getempert worden war (bei dieser Temperatur war kein freies Praseodymoxid mehr nachweisbar). Es kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit den Gitterkonstanten $a_0 = 7,8256 \text{ \AA}$, $b_0 = 11,0322 \text{ \AA}$, $c_0 = 11,4959 \text{ \AA}$ und $\beta = 109,187^\circ$ [103].

Mit den für diese Verbindung röntgenographisch und rechnerisch ermittelten d -Werten konnten bis auf vier alle bis jetzt unidentifiziert verbliebenen Reflexe zugeordnet werden (s. Tabelle 19). Diese vier gestrichelten bzw. mit * gekennzeichneten Reflexe sind wahrscheinlich auf metastabile Phasen zurückzuführen, die dadurch eingefroren worden sind, daß der Züchtungsversuch wegen der schnellen Erstarrung des Eutektikums abgebrochen wurde.

Reflexe des Kristallendes (gem.)		SPG		SrPrGa ₃ O ₇		Pr ₄ Ga ₂ O ₉	
d_g [Å]	I_g	d_b [Å]	I_g	d_b [Å]	I_g	d_b [Å]	I_g
6,298	36	6,311	26				
3,872	27			3,872	46		
3,660	33	3,658	38				
3,444	26					3,439	20
3,193	37			3,198	30	3,191	100
3,149	49	3,156	32				
3,033	36					3,045	40
						3,026	75
2,972	46			2,970	100		
2,825	100	2,829	100				
2,789*	35						
2,704	80	2,703	66				
2,642	27			2,650	34	2,640	31
2,536	33			2,536	30		
2,099	77	2,106	40				
2,051	43	2,053	44				
2,023*	27						
2,004	25			2,005	8		
1,988*	25						
1,925*	29						
1,911	50	1,911	56			1,909	15
1,829	31			1,832	30		
1,693	26	1,694	28			1,692	10
1,657	41	1,660	44				
1,634	31	1,635	33			1,641	15
1,627	38	1,631	30				
1,584	61	1,584	64	1,585	43	1,581	8
1,574	36			1,568	3		

Tabelle 19: Zuordnung der Röntgenreflexe vom Kristallende des SPG 15 (g = gemessen, b = berechnet)

Da wie unter E.1.5.1.2. ausgeführt zu erwarten ist, daß sich die neben der Mutterphase zum Eutektikum gehörenden Verbindungen in der übrigbleibenden Restschmelze anreichern, folgte die Untersuchung auf den Phasenbestand der Restschmelzen mittels Röntgendiffraktometrie. Es wurde festgestellt, daß die Restschmelzen hauptsächlich aus SPG-Phase bestanden. Daneben traten die aus den mehrphasigen Kristallenden bekannten Verbindungen $\text{SrPrGa}_3\text{O}_7$ und $\text{Pr}_4\text{Ga}_2\text{O}_9$ immer gemeinsam auf. Die vier oben unidentifizierten Reflexe kamen dagegen allesamt nicht in den Restschmelzen vor. Damit ist obige Hypothese von eingefrorenen metastabilen Phasen wahrscheinlich.

Damit ist das Eutektikum ein aus SPG, $\text{SrPrGa}_3\text{O}_7$ und $\text{Pr}_4\text{Ga}_2\text{O}_9$ bestehendes ternäres Eutektikum. Seine Lage im ternären Diagramm $\text{SrO-Pr}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3$ kann aus den bisherigen Ergebnissen nicht festgelegt werden, so daß es nicht zur Lokalisierung des gesuchten Schnittes genutzt werden kann.

Die bisher unpublizierten Reflexlagen von $\text{SrPrGa}_3\text{O}_7$ und $\text{Pr}_4\text{Ga}_2\text{O}_9$ wurden an den beiden obigen Proben mittels Röntgenpulveranalyse ermittelt (s. H.1.5. und H.1.6.). Dabei wurden die (*hkl*) entsprechend der Isotype zugeordnet.

E.2.5.1.3. Lage des Schnittes, der die SPG-Kristallisation beschreibt im ternären Zustandsdiagramm $\text{SrO-Pr}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3$

Die Kristallisation von SPG konnte durch die Identifizierung der das Wachstum begleitenden Phasen nahe an dem Schnitt SrO-PrGaO_3 des ternären Phasendiagramms $\text{SrO-Pr}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3$ lokalisiert werden. Die Verhältnisse gibt Abbildung 52 wieder. Während das höherschmelzende Produkt der peritektischen Zersetzung $\text{Sr}_2\text{PrGaO}_5$ direkt auf ihm liegt, befindet sich die Kristallzusammensetzung selbst dicht neben ihm. Da es sich bei dem dazugehörigen Eutektikum um ein ternäres Eutektikum handelt, liegen seine zwei, nicht zur Mutterphase gehörigen Komponenten $\text{SrPrGa}_3\text{O}_7$ und $\text{Pr}_4\text{Ga}_2\text{O}_9$ nicht auf einem gemeinsamen Schnitt mit SPG und $\text{Sr}_2\text{PrGaO}_5$. Damit kann das zu konstruierende Phasendiagramm für SPG im Gegensatz zu SLG nicht als quasibinär bezeichnet werden. Ohne Einfluß auf die Benennung bleibt die Tatsache, daß das Gebiet zur Züchtung geeigneter Schmelzen diesen Schnitt schneidet bzw. die optimale Schmelzzusammensetzung geringfügig neben ihm liegt.

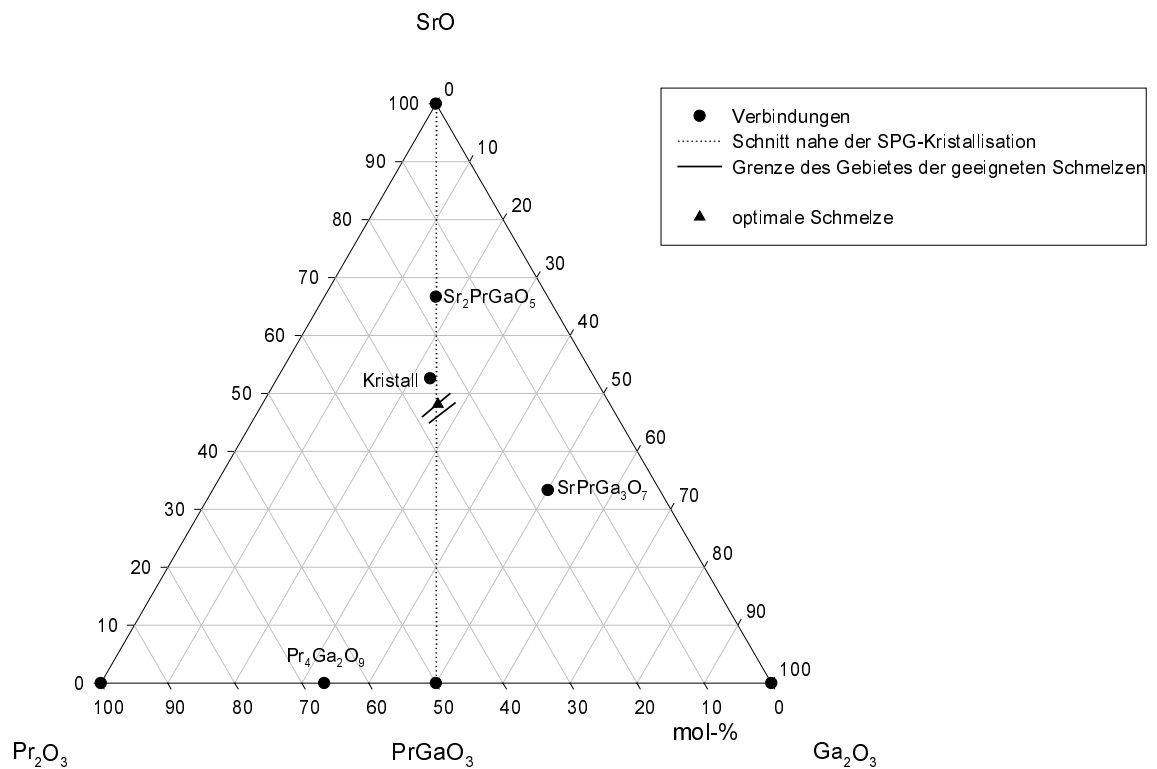


Abbildung 52: Lage des Schnittes im ternären Phasendiagramm SrO-Pr₂O₃-Ga₂O₃, der die SPG-Kristallisation beschreibt (gepunktet)

E.2.5.2. DTA-TG-Untersuchungen zum Schmelz- und Kristallisationsverhalten von SPG¹²

Um die Kristallisationstemperatur von SPG zu ermitteln und zum Beweis seines inkongruenten Schmelzverhaltens wurden wiederum DTA-TG-Untersuchungen durchgeführt. Auch hier erfolgten diese Untersuchungen an Einkristallen.

E.2.5.2.1. Meßbedingungen

- Meßapparatur: Simultan-TG-DTA-Apparatur TAG 24 der Fa. SETARAM, Frankreich
1750°C-Meßsystem (TAG 24-18)
- Probenmasse: 70-110mg
- Atmosphäre: Argonstrom (nach Evakuieren auf 0,1 mbar Füllen mit Argon 99,996 %), Heliumstrom bzw. Luftstrom
- Meßzyklen: 4-5 Schmelz- und Erstarrungszyklen

¹² Diese Untersuchungen wurden dankenswerter Weise wieder von Herrn Dr. D. Schultze, BAM Berlin, durchgeführt.

Heiz- bzw. Kühlrate: Raumtemp.-1200°C: 15 K/min

1200-1650°C: 5 K/min

Abkühlung nach 1. und 3. Zyklus auf ca. 1200°C

Abkühlung nach 2. Zyklus auf Raumtemperatur

E.2.5.2.2. Untersuchungen und Ergebnisse

Da das Schmelzen und Erstarren von SPG-Kristallen an Luft mit deutlichen reversiblen Massezu- bzw. abnahmen verbunden war, die dagegen in Inertatmosphäre nicht auftraten, wurden die DTA-TG-Messungen zur Erklärung des Schmelz- und Kristallisationsverhaltens von SPG in Argon bzw. Helium vorgenommen. (Offensichtlich haben die Masseveränderungen an Luft mit einer Aufnahme bzw. Abgabe von Sauerstoff zu tun. Dadurch wären evtl. zusätzliche thermische Effekte zu erwarten, die das Bild der eigentlichen Schmelz- und Kristallisationseffekte von SPG beeinträchtigen könnten.)

E.2.5.2.2.1. Schmelz- und Kristallisationsverhalten von SPG

Es wurden einige Bruchstücke von Kristall 13 mehreren Heiz-Kühl-Zyklen in Helium- bzw. Argonatmosphäre unterzogen. Die Ergebnisse zeigen die Abbildung 53, Abbildung 54 und Abbildung 55.

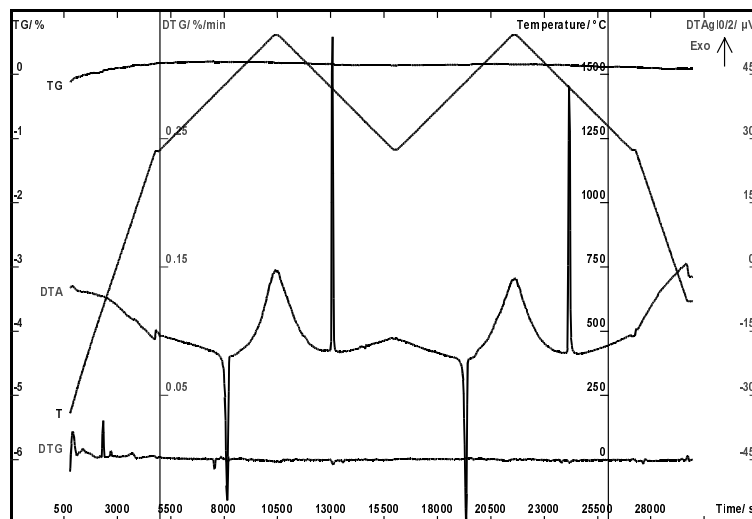


Abbildung 53: TG-, DTG- und DTA-Kurve der Kristallprobe SPG 13

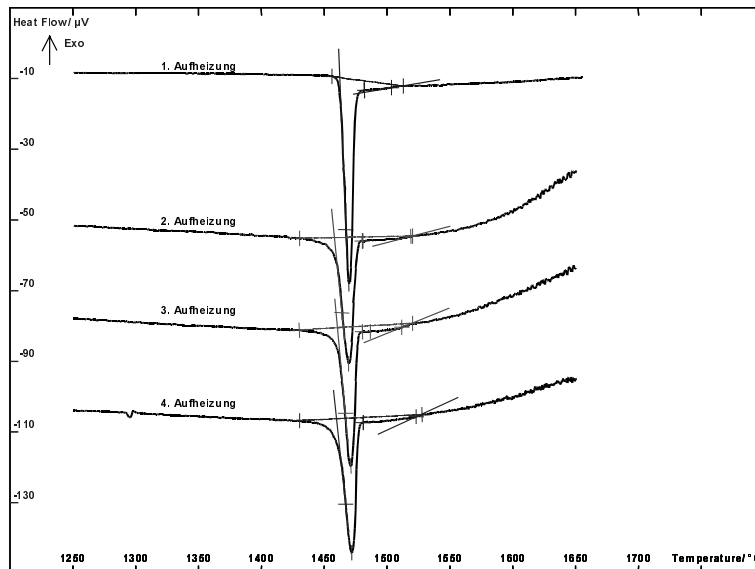


Abbildung 54: DTA-Aufheizkurven der Kristallprobe SPG 13 im Schmelzbereich

Das erstmalige Aufschmelzen erfolgte mit einem scharfen endothermen peak. Trotz des Versatzes der Basislinie, der durch den Sprung in der Wärmeleitung beim ersten Aufschmelzen der körnigen Probe bedingt ist, deutete sich anschließend ein flacher endothermer Effekt an, der bei $T_{liqu} = 1518^{\circ}\text{C}$ endete. Die Auswertung der peak-Flächen im Vergleich mit den nachfolgenden Zyklen bewies das Auftreten dieses flachen peaks. Alle anschließenden DTA-Aufheizkurven zeigen ebenfalls beide Effekte. Der Anfang des Hauptschmelzeffektes ist jedoch ab 2. Zyklus im Gegensatz zum ersten Schmelzen sehr unscharf und beginnt bereits bei $T_o = 1415 - 1426^{\circ}\text{C}$. An den großen Schmelzpeak, $T_e = 1460^{\circ}\text{C}$ schließt sich wieder deutlich der flache endotherme peak an, der um 1522°C endet.

Diese Meßergebnisse beweisen, daß SPG inkongruent schmilzt:

Beim erstmaligen Schmelzen zerfällt SPG in eine flüssige und die höher schmelzende feste Phase $\text{Sr}_2\text{PrGaO}_5$, die bei etwa 1520°C vollständig aufschmilzt. Wie beim SLG blieb beim anschließenden Erstarren neben SPG die höherschmelzende Phase zum Teil erhalten. Da dadurch der ursprüngliche Gleichgewichtszustand nicht vollständig wiederhergestellt werden konnte, kommt es bei weiterer Abkühlung zusätzlich zur Bildung des ternären Eutektikums, das aus SPG, $\text{SrPrGa}_3\text{O}_7$ und $\text{Pr}_4\text{Ga}_2\text{O}_9$ besteht. Das endotherme Schmelzen dieses Eutektikums verursacht ab zweitem Aufheizzyklus den scheinbar vorgezogenen allmählichen Beginn des SPG-Schmelzpeaks.

Zur Kristallisation ist eine starke Unterkühlung notwendig (ca. 70 K), wie beim Erstarren deutlich aus der niedrigen onset-Temperatur $T_e = 1455^{\circ}\text{C}$ und dem steilen Anstieg des Kri-

stallisationspeaks (bzw. des ersten von zwei unmittelbar aufeinander folgenden exothermen peaks gleicher Gesamtfläche) hervorgeht. Diese Unterkühlung ist so stark, daß sich die exothermen Kristallisationspeaks der höherschmelzenden Phase $\text{Sr}_2\text{PrGaO}_5$ und der SPG-Phase bis in den Bereich des Eutektikums verschieben.

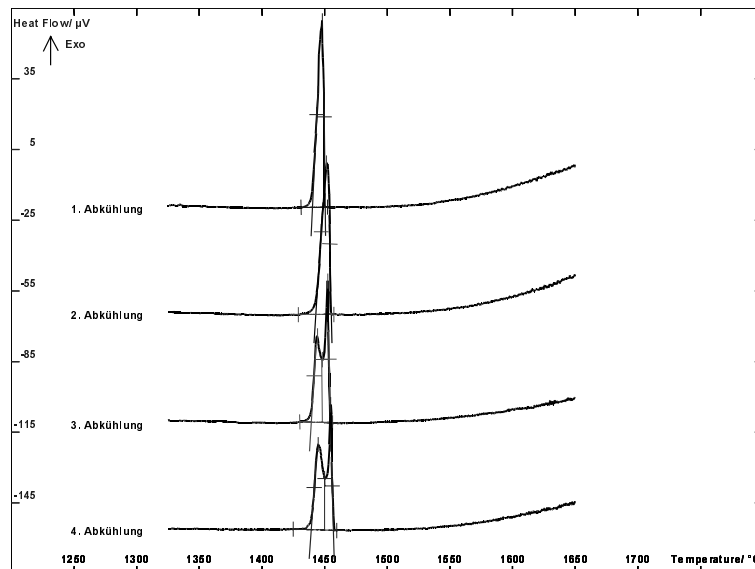


Abbildung 55: DTA-Abkühlkurven der SPG-Kristallprobe im Kristallisationsbereich

In Auswertung der DTA-Kurven des kristallinen SPG werden die thermischen Effekte wie folgt zugeordnet:

Schmelztemperatur des Eutektikums:	ca. 1425°C
Inkongruente Schmelztemperatur von SPG:	1460°C
Liquidustemperatur:	1522°C

Die bei den TG-Messungen beobachteten Masseänderungen lagen mit 0,01 % im Bereich der Meßgrenze. Dies bedeutet, daß eine selektive Verdampfung von Galliumoxid (Ga_2O) beim Aufschmelzen von SPG-Kristallen zumindest nicht merklich auftrat.

E.2.5.2.2.2. Optimal zusammengesetzte Ausgangsschmelze

Vorab seien in Erinnerung an das untypische inkongruente Schmelz- und Kristallisationsverhalten von SLG hier noch einmal die typischen Eigenschaften einer optimal zusammengesetzten Ausgangsschmelze von inkongruent schmelzenden Materialien aufgeführt:

- kein Auftreten eines höherschmelzenden peritektischen Zersetzungsproduktes
- Liquidustemperatur der Schmelze kurz unterhalb der inkongruenten Schmelztemperatur

Eine durch Sintern an Luft bis 1200°C hergestellte Probe mit der optimalen Zusammensetzung 48,1 mol-% SrO, 25,65 mol-% Pr₂O₃ und 26,25 mol-% Ga₂O₃ wurde viermal in Argon aufgeschmolzen und kristallisiert. Im Gegensatz zur SPG-Einkristallprobe (s. Abbildung 53) wurde hier zwischen 1200 und 1650°C eine deutliche Masseabnahme der Schmelze registriert (TG-Kurve: 0,3 - 0,4 Ma-% pro Zyklus, → 1,45 Ma-% nach 4 Zyklen). Die Verhältnisse verdeutlicht Abbildung 56.

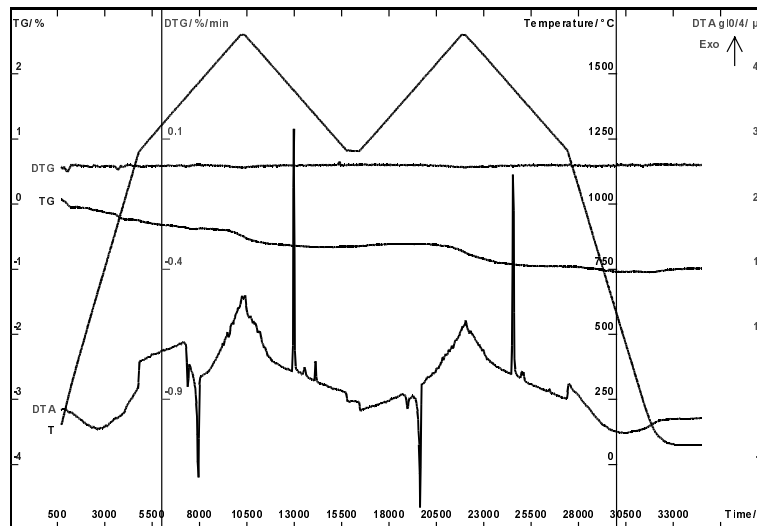


Abbildung 56: Masseabnahme der SPG-Sinterprobe, TG-, DTA-, DTG- und Temperaturkurve (nur erste beide Zyklen)

Diese Masseabnahme ist hauptsächlich auf die Freisetzung von Sauerstoff durch die Reduktion von Pr₆O₁₁ zu Pr₂O₃ zurückzuführen, die scheinbar erst nach einer gewissen Verweildauer bei einer Temperatur in der Nähe der Schmelztemperatur beendet ist. (Im Sinterprodukt war das Pr₆O₁₁ noch nicht zu Pr₂O₃ umgesetzt.) Bei der vollständigen Umsetzung der eingesetzten Praseodymoxidmenge zu Pr₂O₃ muß der Verlust an der Gesamtmasse 1,66 % betragen. Das heißt, nach dem 5. Zyklus wäre zu erwarten, daß diese Umsetzung beendet ist und kein weiterer Masseverlust mehr auftritt.

Neueste Berechnungen von Klimm bestätigen, daß die Reduktion von Pr₆O₁₁ (Pr₇O₁₂) zu Pr₂O₃ erst in dem Temperaturbereich, in dem die SPG-Züchtung abläuft (1460°C), zu erwarten ist, wenn der Sauerstoffpartialdruck zwischen 10⁻⁵ - 10⁻⁸ bar liegt (s. Abbildung 57) [104]. (Der Sauerstoffpartialdruck in der Züchtungsatmosphäre liegt bei den durchgeführten Experimenten etwa in dieser Größenordnung.)

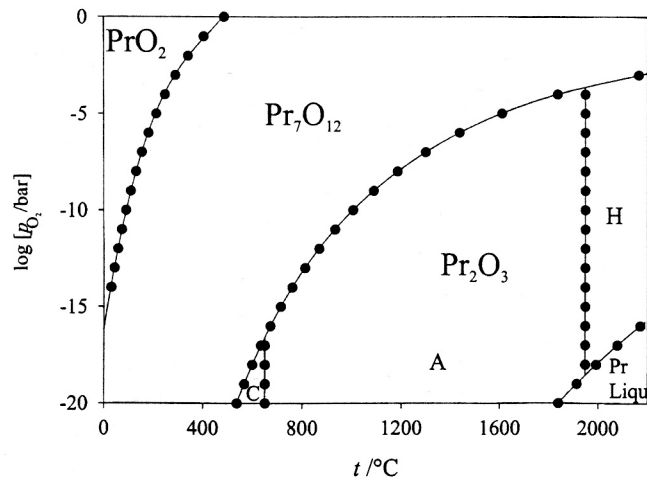


Abbildung 57: Abhängigkeit des Phasenvorkommens von Praseodym und seinen Oxiden von Temperatur und Sauerstoffpartialdruck (C-kubisch, A-erste hexagonale Modifikation, H-zweite hexagonale Modifikation [105])

(Für das aus den drei- und vierwertigen Praseodymionen gebildete Oxid geben die hier verwendeten PC-Programme „ChemSage“ und „SPS96TO2 - SGTE Pure Substance Dartabase“ die Formel Pr_7O_{12} an.)

Die selektive Verdampfung von Galliumoxid spielt nur eine untergeordnete Rolle für den hier zu beobachtenden Masseverlust. Wäre sie alleinige Ursache des beobachteten Masseverlustes, würde die Schmelzzusammensetzung sofort aus dem zur Züchtung geeigneten Gebiet heraus verschoben werden.

Abbildung 58 zeigt die DTA-Aufheizkurven der Sinterprobe mit der Zusammensetzung der optimalen Schmelze. Auf die Anwesenheit von Pr_6O_{11} bei den DTA-Untersuchungen sind wahrscheinlich einige, gegenüber der Kristallprobe zusätzliche Effekte zurückzuführen, wie das unbekannte Eutektikum A (A' und B'), dessen Anteil sich jedoch mit zunehmender Zahl von Heizzyklen und mit fortschreitender Masseabnahme verringert und das nach dem 3. Zyklus verschwunden ist. Es wird beim ersten Aufheizen durch einen deutlichen endothermen peak mit T_e ca. 1400°C nachgewiesen, der dann im 4. Zyklus nicht mehr nachweisbar ist. Mit dem Verschwinden dieser zusätzlichen Effekte im 4. Zyklus ist auch die Reduktion des Pr_6O_{11} weitgehend abgeschlossen. (Diese zusätzlichen Effekte waren außerdem auch beim Aufschmelzen und Erstarren von SPG-Kristallproben an Luft angetroffen worden, was ihren Zusammenhang mit dem Vorkommen von Pr^{4+} -Ionen bestätigt [106].)

Dem neuen Eutektikum schließt sich der kleine endotherme peak des bekannten, bei ca. 1425°C schmelzenden ternären Eutektikums B aus SPG, $\text{SrPrGa}_3\text{O}_7$ und $\text{Pr}_4\text{Ga}_2\text{O}_9$ an (s. E.2.5.2). Seine Intensität nimmt bis hin zum 3. Zyklus gering zu. Daran anschließend folgt

mit einem großen endothermen peak das Schmelzen der SPG-Phase bei $T_e = 1460^\circ\text{C}$. Dieser peak endet bei der mit jedem Zyklus schwach steigenden Liquidustemperatur $T_{liqu} = 1468\text{--}1473^\circ\text{C}$, bei der das Material vollständig aufgeschmolzen ist.

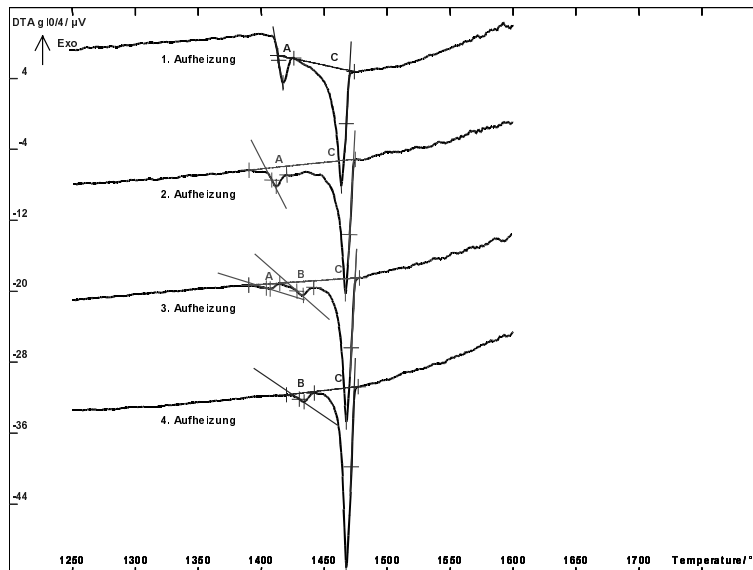


Abbildung 58: DTA-Aufheizkurven der SPG-Sinterprobe im Schmelzbereich

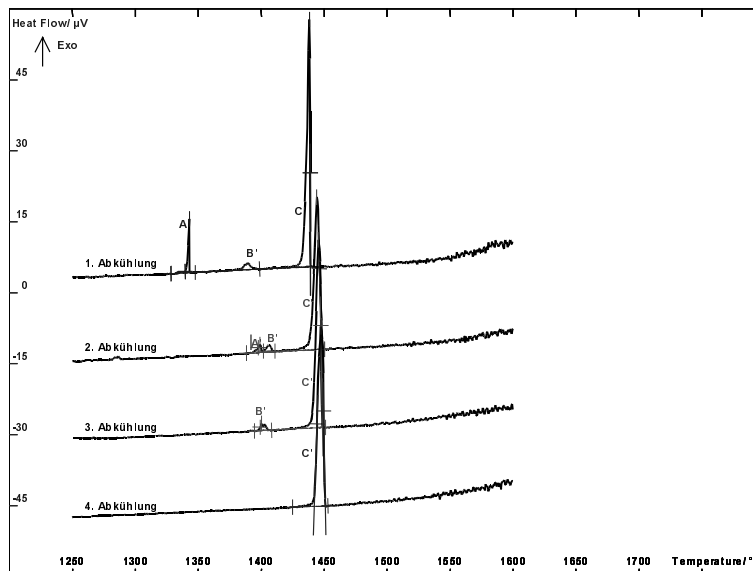


Abbildung 59: DTA-Abkühlkurven der SPG-Sinterprobe im Kristallisationsbereich

Bei der Abkühlung erfolgt die Kristallisation der SPG-Phase mit einem sehr scharfen exothermen Effekt und einer Unterkühlung von $\delta T = 22\text{ K}$ (s. Abbildung 59) (vgl.

SPG-Einkristall: 70 K). Dabei sind offensichtlich die dicht beieinander liegenden Kristallisationspeaks von SPG und Eutektikum miteinander verschmolzen. Der Kristallisationsbeginn erhöht sich mit steigender Zyklenzahl synchron mit der Liquidustemperatur um insgesamt 8 K.

Die sich erhöhenden Liquidus- bzw. Kristallisationstemperaturen dürften wie die parallel dazu stattfindende Masseabnahme hauptsächlich der Pr_6O_{11} -Reduktion geschuldet sein.

E.2.5.3. Ablauf der SPG-Kristallisation

Durch die vorangegangenen Untersuchungen kann jetzt der Ablauf der Kristallisation des inkongruent schmelzenden SPG entsprechend der Abbildung 60 beschrieben werden. Das Schmelz- und Kristallisationsverhalten von SPG ist im Gegensatz zu dem von SLG als normal inkongruent zu bezeichnen.

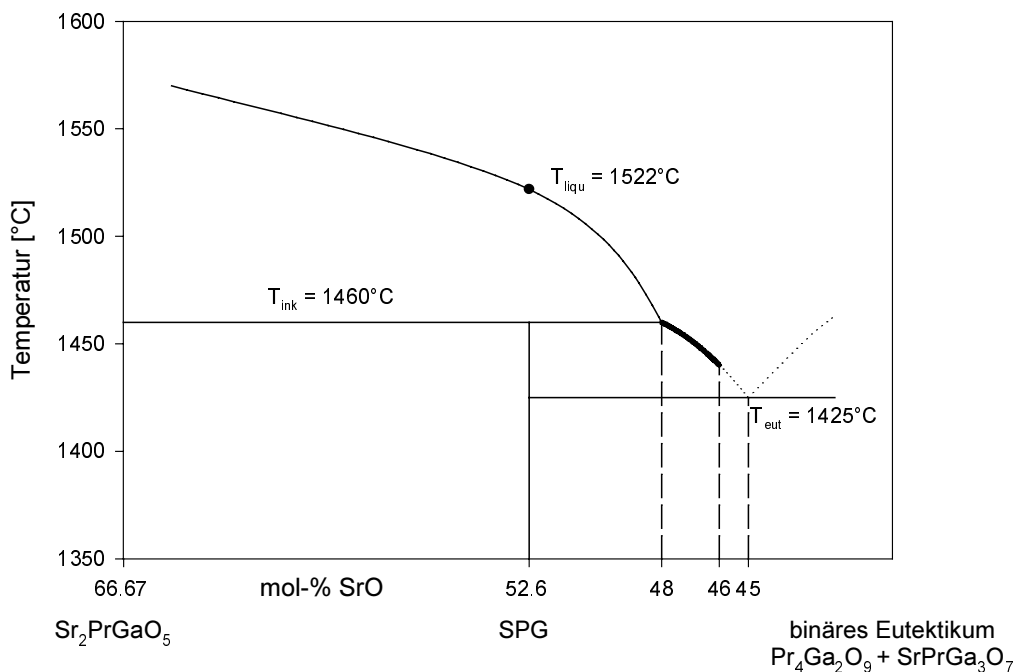


Abbildung 60: Ablauf der Kristallisation von SPG nahe dem Schnitt SrO-PrGaO₃ des ternären Phasendiagramms SrO-Pr₂O₃-Ga₂O₃ (dicker Teil der Liquiduskurve: Zusammensetzung der zur Züchtung geeigneten Schmelzen)

SPG schmilzt inkongruent bei $T_e = 1460^\circ\text{C}$. Beim Aufschmelzen des SPG-Kristalls löst sich das höherschmelzende Produkt der peritektischen Zersetzung, die Verbindung $\text{Sr}_2\text{PrGaO}_5$, bis zur Liquidustemperatur von $T_{\text{liqu}} = 1522^\circ\text{C}$ auf. Der Meßwert der Liquidustemperatur der zur Kristallzüchtung einzusetzenden optimalen Schmelzzusammensetzung liegt mit 1470°C zwar etwas oberhalb der inkongruenten Schmelztemperatur der SPG-Kristallprobe (1460°C). Er sollte jedoch, wie in E.1.5.2.1. berichtet, nicht als Absolutwert betrachtet werden. Wegen der Geringfügigkeit des Unterschiedes ist es deshalb zulässig, für die Liquidustemperatur der Ausgangsschmelze einen Wert kleiner oder gleich der inkongruenten Schmelztemperatur anzunehmen.

E.2.6. Züchtungstechnologie von SPG

Aus den vorangegangenen Untersuchungen läßt sich jetzt eine Züchtungstechnologie für SPG-Kristalle in geeigneter Perfektion und Größe als Extrakt formulieren. Hierzu gehören die in Tabelle 13 angegebenen optimalen Züchtungsbedingungen (aktiver Nachheizer, kein Bodenheizer (da nur Verhältnisse für kleinen Tiegel untersucht wurden), Züchtungsgeschwindigkeit $0,7 \text{ mm h}^{-1}$, Rotation $10\text{-}15 \text{ min}^{-1}$, Abkühlung auf Raumtemperatur 15 h) und die aus dem in Abbildung 60 gezeigten Ablauf der SPG-Kristallisation abzuleitenden Angaben zur optimalen Zusammensetzung der Ausgangsschmelze (SrO : 48,10 mol-%; Pr_2O_3 : 25,65 mol-%, Ga_2O_3 : 26,25 mol-%), sowie zur Züchtungstemperatur (ca. 1460°C).

F. Untersuchungen zur Realstruktur der ABCO_4 -Kristalle

Wie in der Einleitung (A) ausgeführt, ist die Reproduzierbarkeit guter Schichtqualitäten gegenwärtig noch eines der Hauptprobleme der YBCO-Abscheidung. Hohe reproduzierbare Schichtqualitäten setzen hohe reproduzierbare Substratperfektionen voraus. Deshalb besteht eine wesentliche Forderung in der Reproduzierbarkeit des Züchtungsprozesses qualitativ hochwertiger Substrate mit geringer Realstruktur-Defektdichte.

Für die YBCO-Epitaxie sind ausgedehntere, d.h. zwei- und dreidimensionale Realstruktureffekte (Zwillinge, Korngrenzen und Stapelfehler bzw. Inhomogenitäten in der Zusammensetzung) des Substrates besonders problematisch, denn der Einfluß null- und eindimensionaler Defekte (z.B. Versetzungen) wird von den Realstrukturproblemen überlagert, die aus der Phasenumwandlung des YBCO selbst resultieren (s. B.1.2.: Die a_0 - und c_0 -Gitterkonstanten der neuen orthorhombischen Zelle entstehen durch Gitterkontraktion, die b_0 -Konstante durch Dilatation. Durch dieses anisotrope Verhalten bauen sich in der Schicht Spannungen auf, die zur Bildung von $\{110\}$ -Zwillingen und Sprüngen führen [s. 1, s. 37, s. 82]).

Die Untersuchung der SLG- und SPG-Kristalle auf zweidimensionale Defekte wie Zwillinge und Korngrenzen mittels Polarisationsmikroskopie brachte keinen Hinweis auf ein Vorkommen dieser Defekte. Dieses Ergebnis steht im Einklang mit Gloubokovs Resultaten. Auch er hat beim SLG weder Korngrenzen noch Zwillinge finden können [s. 34]. (Im Gegensatz zur Defektausbildung bei SLG und SPG wurden beim hier nicht behandelten Isotyp SrLaAlO_4 teilweise sehr ausgedehnte Stapelfehler parallel zur $\{001\}$ -Fläche nachgewiesen [s. 107].)

F.1. Streifenförmige Verteilungsinhomogenitäten

Da Defekte mit zweidimensionaler Ausdehnung in den SLG- und SPG-Substraten nicht beobachtet wurden, konzentrieren sich die Untersuchungen zur Realstruktur des SLG und SPG auf dreidimensionale Defekte. In beiden Kristallarten deutet eine ausgeprägte Streifenbildung in den facettierten Bereichen der interface auf dreidimensionale Defekte in Form von Verteilungsinhomogenitäten. Wie Abbildung 61 und Abbildung 62 zeigen, sind die Streifen beim SPG kontrastreicher als beim SLG. Beim SPG sind sie als rotbraune Streifen im grünen Kristall ausgebildet, beim SLG nur als dunklere Verfärbung gegenüber der umgebenden gelblichen Matrix. Allgemein können Verteilungsinhomogenitäten die Homogenität zusammensetzungsabhängiger Eigenschaften erheblich stören und ziehen u.U. weitere Baufehler nach [s. 39, S. 373].

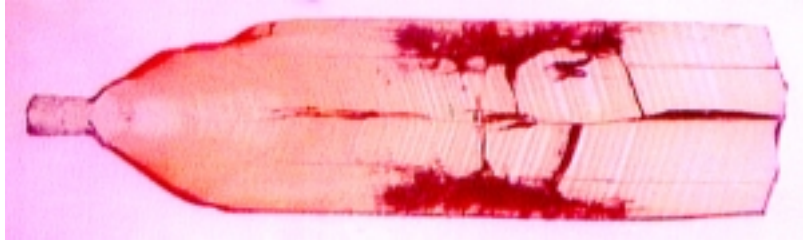


Abbildung 61: Streifen im SLG, Längsschnitt parallel (100), $L = 60 \text{ mm}$, $D = 18 \text{ mm}$

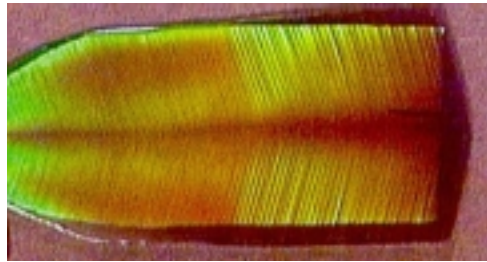


Abbildung 62: Streifen im SPG, Längsschnitt parallel (100), $L = 35 \text{ mm}$, $D = 18 \text{ mm}$

F.2. Streifenbildung in Kristallen

Streifenbildung ist vor allem beim Wachstum aus der Schmelze untersucht worden. Nach Bohm [s. 39, S. 391] liegt ihre allgemeine Ursache in Fluktuationen der Wachstumsbedingungen. Die streifenförmigen Inhomogenitäten sind letztlich auf Fluktuationen des lokalen effektiven Verteilungskoeffizienten k_{eff} zurückzuführen, die unter stationären Verhältnissen auf Fluktuationen der Wachstumsgeschwindigkeit und der fiktiven Diffusionsgrenzschichtdicke (bei konstantem Diffusionskoeffizienten) zurückzuführen wären. Da die Streifenbildung aber auf instationären Verhältnissen beruht, muß ein komplexes Wechselspiel mit den Transportvorgängen vor der interface als ihre Ursache angesehen werden. Von wesentlichem Einfluß sind (häufig technologisch bedingte) Fluktuationen der Temperatur, durch welche die lokalen Wachstumsgeschwindigkeiten entsprechend moduliert werden.

Nach Bohm [s. 39, S. 391-397] gibt es zwei Arten von Streifungen:

1. Rotationsstreifen

Rotationsstreifen bilden sich dadurch, daß die interface des wachsenden Kristalls bei der Rotation durch ein nicht völlig gleichmäßiges Temperaturfeld und damit durch Gebiete unterschiedlicher Zusammensetzung in der Schmelze bewegt wird. Die gemeinsame Wirkung von Rotation und Ziehhub führen deshalb zu einer Streifung des Kristalls, die in Realität eine zusammenhängende, den Kristall schraubenartig durchsetzende Fläche ist. Schon Temperaturschwankungen von 1 K können solche Rotationsstreifen verursachen. Temperaturschwankun-

gen von ≥ 2 K können sogar zu einem partiellen Rückschmelzen innerhalb jeder Umdrehung führen.

2. Konvektionsstreifen

Konvektionsstreifung (Zufallstreifung) ist meist weniger scharf und gleichmäßig ausgebildet als die Rotationsstreifung. Sie ist ebenfalls auf Fluktuationen der Wachstumsgeschwindigkeit zurückzuführen, die in diesem Fall aber durch konvektionsbedingte Fluktuationen der Temperatur verursacht sind. Da die Konvektion durch das Zusammenwirken von Temperaturunterschieden in der Schmelze (natürliche Konvektion) und Rotation des Kristalls und ggf. des Tiegels (erzwungene Konvektion) bedingt ist, versucht man bei der Züchtung diese Einflüsse so zu modifizieren, daß die konvektionsbedingten Inhomogenitäten klein bleiben.

Die hier beobachteten Streifen sind jedoch weder Rotations- noch Konvektionsstreifen, da die Werte von Ziehgeschwindigkeit $\approx 0,7 \text{ mm h}^{-1}$ und Rotation $\approx 10 \text{ min}^{-1}$ einen Abstand für die Rotationsstreifen von etwa $1 \mu\text{m}$ ergäben. Die hier betrachteten Streifungen haben jedoch um den Faktor 100-500 größere Abstände von ca. 0,1 - 0,5 mm. Konvektionsstreifung ist für diese Streifen nicht anzunehmen, da sie in ihrer Gleichmäßigkeit weit entfernt von einer zufälligen Ausbildung sind. Deshalb müssen diese Streifen eine andere Ursache haben (was aber nicht das Auftreten von Rotations- bzw. Konvektionsstreifen in SLG und SPG ausschließt, die hier wahrscheinlich nur überlagert sind).

F.3. Identifizierung der Fremdphasen

In der Regel verursachen inhomogen verteilte Fremdphasen wie einzelne Komponenten, Dotanden oder Verunreinigungen eine Streifenbildung im Kristall. Zusammensetzung und Konzentrationshöhe der Fremdphasen in den Streifen waren bisher unbekannt.

Zur Analyse der Verteilungsinhomogenitäten wurde ein linescan mittels Mikrosonde (SEMQ, Fa. ARL) über die Streifung gefahren. Diese Untersuchungsmethode kam beim SPG zum Einsatz, da hier die Streifen stärker ausgeprägt waren. Es ließ sich jedoch kein Hinweis auf Inhomogenitäten in der Verteilung der Elemente gewinnen. Das heißt, die Streifungen wurden entweder durch solche geringen Schwankungen im Gehalt einzelner Elemente verursacht, die unter der Nachweisgrenze dieser Methode lagen (ca. 0,2 - 0,5 Ma-%), oder sie hatten andere Ursachen. Beim SLG wurde aufgrund der zu erwartenden noch geringeren Konzentrationsunterschiede auf diese Untersuchungsmethode verzichtet.

Wenn auch mit der Mikroanalyse nicht nachweisbar, so kommen trotzdem vorrangig jene Verteilungsinhomogenitäten als Verursacher der Streifen infrage, die mit dem Einbau von eutektischen Komponenten zusammenhängen, da sich, bedingt durch das inkongruente Schmelzverhalten, die Schmelzzusammensetzung im Verlaufe des Kristallwachstums zwangsläufig der eutektischen Zusammensetzung annähert.

F.3.1. Fremdphasen im SLG

Das Auftreten von Eutektikum im Kristall konnte beim oben untersuchten SLG 10 mittels DTA nachgewiesen werden. Zum Ende hin gab es in diesem Kristall einen Bereich stärkerer Streifenbildung, der bereits Eutektikum enthielt, wie aus einem Vergleich der DTA-Kurven dieses Bereiches mit der Probe des oben untersuchten, ungestreiften Materialbereiches hervorging (s. Abbildung 63).

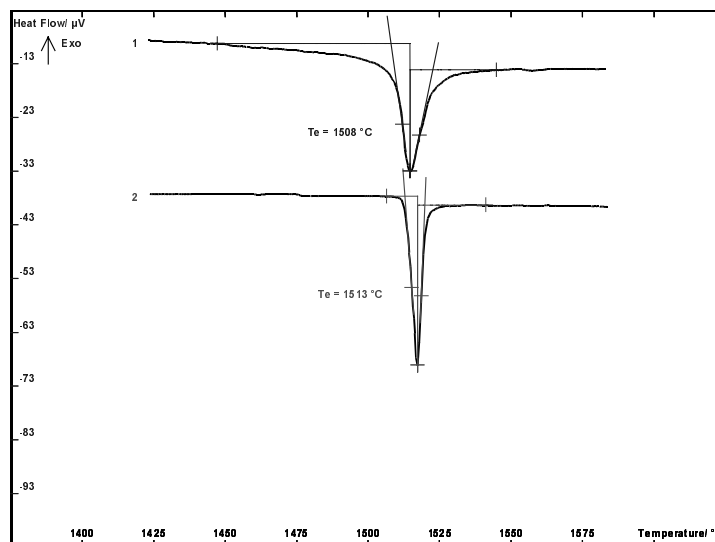


Abbildung 63: 1. Aufheizkurven von SLG 10 (Kurve 1: gestreifter, Kurve 2: ungestreifter Bereich)

Wie aus den Aufheizkurven hervorgeht, setzt das erste Aufschmelzen des gestreiften Bereiches deutlich unterhalb der inkongruenten Schmelztemperatur, im Bereich der Schmelztemperatur des Eutektikums ein. Bei der ungestreiften Probe ist dieser Effekt höchstens angedeutet. Das beweist, in der gestreiften Probe liegt Eutektikum vor. (Das heißt wiederum, bei der Kristallzucht kommt es schon vor dem Einsetzen einer massiven eutektischen Erstarrung lokal zur Bildung und zum Einschluß von Eutektikum.)

Nach Untersuchungen von Pajaczkowska [108] haben auch Punktdefekte im SLG einen wesentlichen Einfluß auf die Kristallfarbe.

F.3.2. Fremdphasen im SPG

In Analogie zum SLG wurde auch für SPG eine vorzeitige lokale Bildung von Eutektikum und dessen Einschluß in den Streifen angenommen. Um andere Fremdphasen als Ursachen für die Streifenbildung auszuschließen, ist eine Spurenanalyse (Glow Discharge Mass Spectroscopy) der unterschiedlich gefärbten Streifen durchgeführt worden. Sie ergab jedoch keine merklichen Unterschiede in der Konzentration von Fremdionen (im ppm-Bereich).

Beim SPG hat jedoch ein anderer Effekt den entscheidenden Einfluß auf die Entstehung der Verteilungsinhomogenitäten: Praseodym liegt im Kristall nicht nur dreiwertig vor, sondern auch vierwertig, und diese vierwertigen Praseodymionen sorgen für die braunen Streifen.

Aus folgenden Gründen muß sowohl die grüne Grundfarbe als auch die Braunfärbung der Streifen durch das Praseodym bedingt sein: SrO und Ga₂O₃ bilden miteinander keine farbigen Kristalle, kommen somit als Verursacher der Farben nicht in Frage. Da die braune Verfärbung beim SPG durch Aufschmelzen an Luft auftritt, rotbraunes Ga₂O aber nur unter reduzierenden Bedingungen entsteht, ist Ga₂O als Ursache der Braunfärbung beim SPG ebenfalls auszuschließen [s. 97, Bd. I, S. 444]. Pr³⁺-Oxid ist dagegen gelbgrün und das Pr³⁺- und Pr⁴⁺-Ionen enthaltende Pr₆O₁₁ schwarzbraun gefärbt [s. 97, Bd. II, S. 591]. Damit sind offensichtlich die Grundfarbe grün auf das Pr³⁺-Oxid und die Braunfärbung der Streifen auf das Pr⁴⁺-Oxid zurückzuführen.

Den Beweis dafür, daß der Pr³⁺ - Pr⁴⁺-Wertigkeitswechsel die Ursache der Streifenbildung ist, liefert ein Temperversuch eines SPG-Einkristalls (Abbildung 64a) in Formiergas (95 Vol-% N₂ + 5 Vol-% H₂) bei 850°C, 24 h: Die braune Streifung verschwindet, der ganze Kristall färbt sich homogen grün (s. Abbildung 44, Abbildung 64b). Unter reduzierenden Bedingungen fand offensichtlich eine vollständige Umsetzung von Pr⁴⁺ zu Pr³⁺ statt. Beim anschließenden Tempern an Luft bei 1000°C, 20 h erscheint die braune Streifung wieder, Pr³⁺ wurde teilweise wieder zu Pr⁴⁺ oxidiert (Abbildung 64c).

Bemerkenswert ist dabei folgende Beobachtung: Beim letzten Tempern an Luft bildeten sich die braunen Streifen an denselben Stellen wie vor der Temperung in reduzierender Atmosphäre aus. Das heißt, die Pr⁴⁺-Ionen erscheinen an denselben Stellen infolge eines Memory-Effektes, der durch zwei Umstände verursacht sein kann, die einander nicht ausschließen müssen: Erstens kann der Einbau von Pr⁴⁺-Ionen beim Kristallwachstum zur Entstehung von Kationenfehlstellen geführt haben (Ladungskompensation: 4Pr³⁺ - 3Pr⁴⁺), die eine lokale Strukturveränderung darstellen, die ungeachtet der Temperungen erhalten blieb. Zweitens können bei Annahme einer gewissen Phasenbreite für SPG die Streifen im Kristall durch

Schwankungen in der Zusammensetzung bedingt sein. Diese Schwankungen betreffen aus zwei Gründen besonders den Gehalt an Strontium, das das vierwertige Praseodym stabilisieren würde. Zum einen handelt es sich um den Kristallisationsablauf, der unterschiedliche Sr-Konzentrationen möglich macht und zum anderen darum, daß Strontium und Praseodym dieselben Gitterpositionen statistisch besetzen.

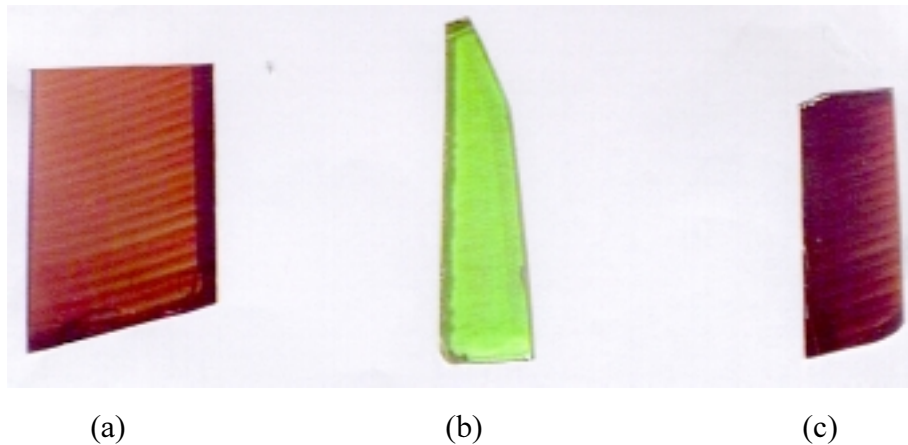


Abbildung 64: Temperung von SPG 13, (a) ungetempert, (b) Temperung in Formiergas, (c) Temperung von Probe b an Luft

Eine weitere Bestätigung dafür, daß die jeweilige Kristallfärbung mit dem Valenzzustand des Praseodym zusammenhängt, liefern zum Vergleich durchgeführte DTA-TG-Messungen an Luft (s. E.2.5.2.1.).

Nach dem ersten Aufschmelzen an Luft hatte sich eine grüne SPG-Probe braun gefärbt (unter denselben Bedingungen änderte sich die Farbe einer braunen Probe nicht). In Argonatmosphäre hatte die grüne Probe dagegen nach Schmelzen und Erstarren ihre Farbe behalten. Im Gegensatz zu den Messungen in Argon ist aus den in Abbildung 65 und Abbildung 66 gezeigten DTG- und DTA-Kurven zu entnehmen, daß das Schmelzen und Erstarren der SPG-Proben an Luft mit reversiblen Massezu- bzw. -abnahmen verbunden ist. Die Größe dieser Masseveränderungen ist dabei unabhängig von der ursprünglichen Kristallfärbung, wie aus Abbildung 67 und Abbildung 68 ersichtlich ist.

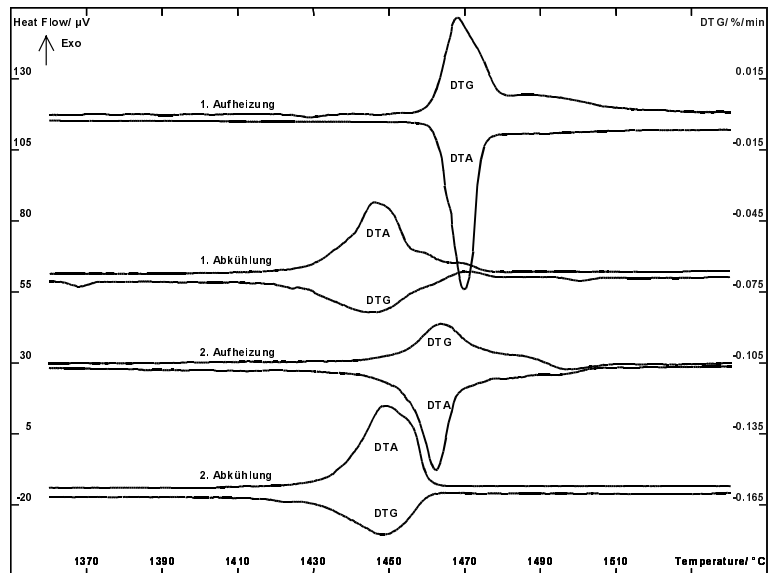


Abbildung 65: DTA- und DTG-Kurven der SPG-Einkristallprobe im Bereich des Schmelzens und der Kristallisation (1. und 2. Zyklus an Luft)

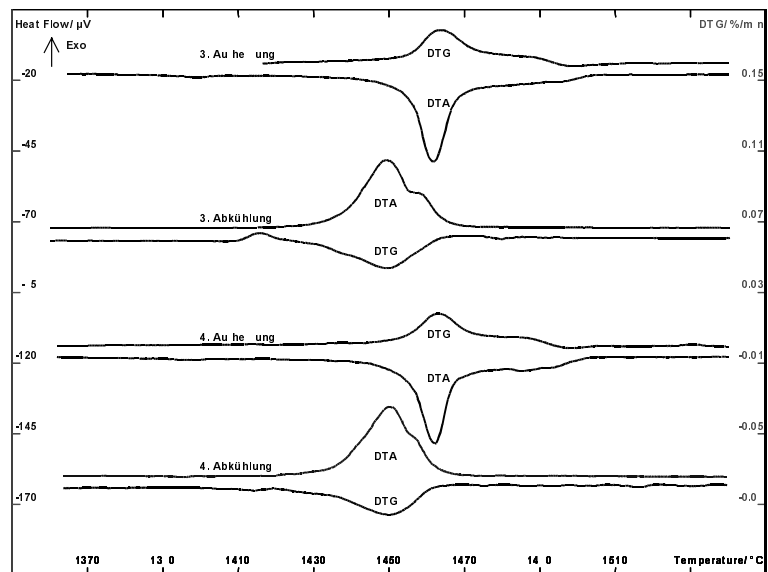


Abbildung 66: DTA- und DTG-Kurven der SPG-Einkristallprobe im Bereich des Schmelzens und der Kristallisation (3. und 4. Zyklus an Luft)

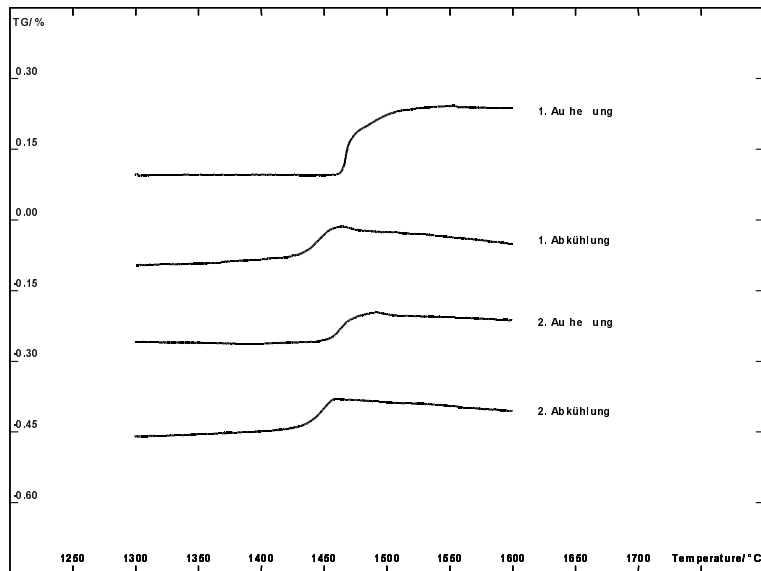


Abbildung 67: Masseänderungen der grünen SPG-Einkristallprobe im Bereich des Schmelzens (an Luft)

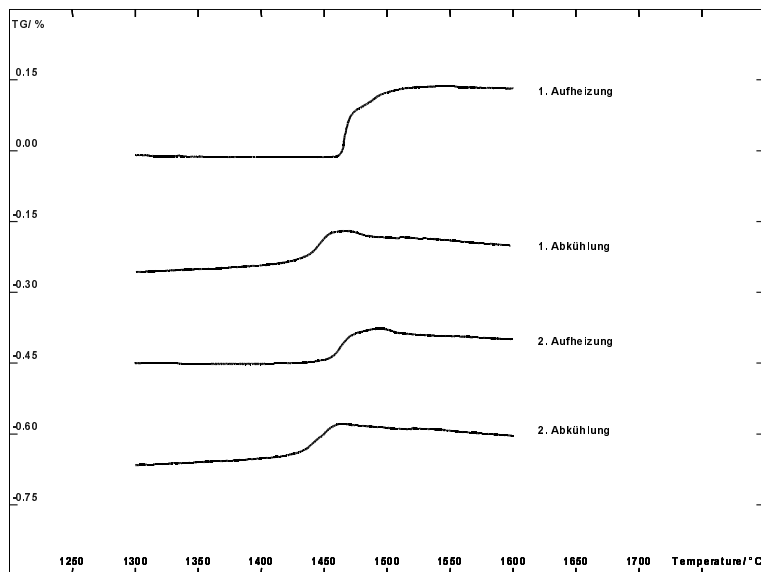


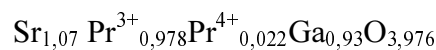
Abbildung 68: Masseänderungen der braunen SPG-Einkristallprobe im Bereich des Schmelzens (an Luft)

Die Massezunahme beträgt sowohl beim grünen als auch beim braunen Kristall im ersten Schmelzprozeß ca. 0,1 %. Beim anschließenden Erstarren verringert sich die Masse nur um ca. 0,05 %. In den folgenden drei Zyklen ist diese Masseveränderung reversibel und verbleibt bei 0,05 %.

Diese Masseveränderung ist wie folgt zu erklären:

Der in sauerstoffarmer Atmosphäre gezüchtete, grüne Kristall nimmt beim Aufschmelzen in sauerstoffreicher Umgebung (Luft) Sauerstoff auf, der hier zur Oxidation eines Teils des Pr_2O_3 zu PrO_2 führt. Die Massezunahme um 0,1 % bedeutet, daß etwa 4,5 % der gesamten Praseodymmenge zu Pr^{4+} -Ionen oxidiert werden. Nach dem anschließenden Erstarren ist die Probe braun gefärbt und hat einen Masseverlust von 0,05 % erfahren. Er bedeutet, daß nur die Hälfte der in der Schmelze neu gebildeten Pr^{4+} -Ionen wieder zu dreiwertigem Praseodym reduziert wurden. In den anschließenden Zyklen wird durch die beim Aufschmelzen neuerliche Erhöhung des Anteils an Pr^{4+} -Ionen wieder dieselbe Pr^{4+} -Konzentration in der Schmelze wie im ersten Zyklus erreicht (ca. 4,5 % der gesamten Praseodymmenge). Bei der Kristallisation wird davon jedoch wieder nur die Hälfte zu Pr^{3+} -Ionen reduziert.

Der Zusammenhang zwischen SPG-Färbung und Praseodymwertigkeit ist nun dadurch zu erhärten, daß synchron mit der Farbänderung von grün nach braun Pr^{4+} -Ionen durch Aufschmelzen und Erstarren an Luft im Kristall eingebaut werden (ca. 2,2 % der gesamten Praseodymmenge). Das heißt, die braune Färbung im SPG hängt mit dem Auftreten eines höheren Praseodymoxides bzw. eines Praseodymates (IV) zusammen. Die Pr^{4+} -Ionen tragen wahrscheinlich zur Ladungskompensation bei, die durch die Nichtstöchiometrie der Kristallzusammensetzung ($\text{Sr}_{1,07}\text{Pr}_1\text{Ga}_{0,93}\text{O}_{3,965}$) notwendig geworden ist. Diese Ladungskompensation ist jedoch nicht vollständig, wie die resultierende Summenformel zeigt:



Ein teilweiser Einbau von Pr^{4+} auf den Plätzen von Gallium ist denkbar, trotzdem der Ionenradius von 6-fach koordiniertem Pr^{4+} mit 0,78 Å doch deutlich größer ist als der von 6-fach koordiniertem Gallium (0,62 Å). Wahrscheinlicher werden die Pr^{4+} -Ionen auf den Plätzen eingebaut, die Sr (Ionenradius 1,45 Å bei 9-facher Koordination) und Pr^{3+} (Ionenradius 1,32 Å bei 9-facher Koordination) in statistischer Verteilung besetzen (für Pr^{4+} ist nur der Ionenradius bei 8-facher Koordination bekannt: 0,96 Å) [s. 34, S. 107, 109].

F.4. Facettenwachstum

Da die beobachteten Streifen sowohl beim SLG als auch beim SPG vorrangig parallel mit der Ausbildung von Facetten an der interface auftreten, besteht offensichtlich ein Zusammenhang mit dem Facettenwachstum. Bei den in $\langle 100 \rangle$ -Orientierung gezüchteten Kristallen handelt es sich auf der interface um $\{101\}$ -Facetten (s. Abbildung 69). Beim SLG ist ihre Ausdehnung anfangs relativ gering, nimmt aber mit zunehmender Wachstumsdauer so zu, daß sie teilweise

schon nach der halben Züchtungsdauer die interface in $\langle 101 \rangle$ -Ausdehnung fast vollständig bedecken (s. Abbildung 61). Beim SPG ist dieser hohe Bedeckungsgrad schon unmittelbar nach dem Keimstadium erreicht (s. Abbildung 62). Die restlichen Gebiete der interface sind makroskopisch rauh.

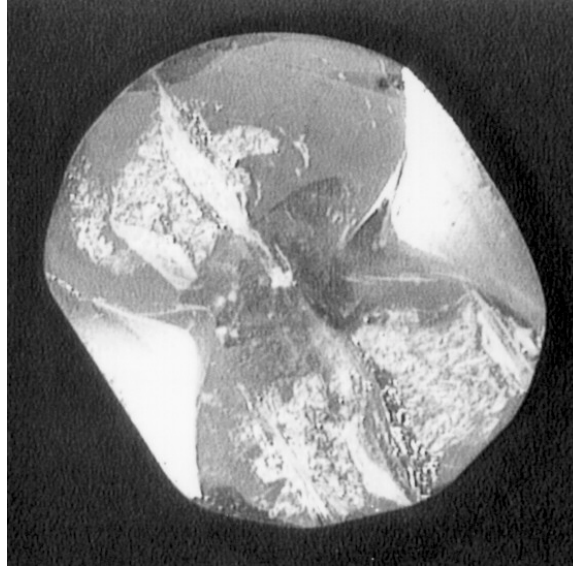


Abbildung 69: Abrißphasengrenze eines $\langle 100 \rangle$ -SPG-Kristalls, $D = 18 \text{ mm}$ (spiegelnd: $\{101\}$ -Wachstumsfacetten)

Allgemein bedecken Facetten umso größere Teile der interface, je mehr sie mit der Form der interface zur Deckung kommen. Je weiter sich jedoch die Form der Schmelzisotheime, bedingt durch die Temperaturgradienten im Wachstumsraum, die Wärmeleitfähigkeit des Kristalls und die Kristallrotation- von der Lage der möglichen Facetten entfernt, um so geringer ist die Wahrscheinlichkeit der Facettenausbildung an der interface [s. 39, S. 379].

F.4.1. Entstehung von Facetten

Die klassische Erklärung des Facettenwachstums geht auf Modellvorstellungen von Kossel und Stranski zurück. Aus den Anlagerungsmöglichkeiten am kubischen „Kossel-Kristall“ und den dazugehörigen Anlagerungsenergien geht hervor, daß der größte Energiegewinn durch Einbau in der sog. Halbkristallage („wiederholbarer Schritt“), der geringste Energiegewinn aber durch den Beginn einer neuen Netzebene erzielt wird. Deshalb wird bevorzugt eine bereits begonnene Netzebene komplettiert, bevor eine neue begonnen wird. Dies erklärt das Auftreten ebener Kristallflächen -der Facetten- am Kristall [s. 16, S. 209].

Zur Erklärung der Ausbildung bestimmter Flächen an einem Kristall wird heute häufiger die Hartman-Perdok-Theorie genutzt [110, 111]. Sie beschreibt die Beziehung zwischen Kristall-

struktur und äußerer Kristallmorphologie. Basierend auf diesem Zusammenhang kann die zu erwartende Kristallmorphologie aus der Ausbildung von sog. Periodic Bond Chains (PBC) (ununterbrochene periodische Ketten von starken Bindungen) in den einzelnen kristallographischen Flächen vorhergesagt werden. Dabei werden bei der Ausbildung von Bindungen zwischen kristallisierenden Teilchen (Atome, Ionen, Molekülen usw.) nur starke Bindungen berücksichtigt, d.h. Bindungen der ersten Koordinationssphäre. Hartman und Perdok klassifizierten die Kristallflächen als F-, S- oder K-Flächen, wobei die F-Flächen zwei Periodic Bond Chains in einer Schicht der Dicke d_{hkl} enthalten, die S-Flächen eine und die K-Flächen keine. Da F-Flächen aufgrund des Schichtwachstumsmechanismus die geringste Verschiebungsgeschwindigkeit haben, beeinflussen praktisch nur sie die Kristallmorphologie.

Gloubokov [s. 34] ermittelte stellvertretend für die $ABCO_4$ -Kristalle folgende F-Flächen des Isotypen $CaYAlO_4$: $\{002\}$, $\{101\}$, $\{103\}$, $\{110\}$, $\{112\}$, $\{200\}$ und $\{123\}$ (geordnet nach abnehmenden d -Werten).

Nach Hartman und Bennema [112] ist die Wachstumsrate einer Fläche ihrer Anlagerungsenergie (attachment energy) direkt proportional. Gloubokov [s. 34] berechnete für $CaYAlO_4$ die Anlagerungsenergien, und er ermittelte vier Flächen, die die theoretische Gleichgewichtsform (der Körper mit der geringsten freien Oberflächenenergie, den man aus einem Kristall bei konstanten Volumen formen kann, bzw. diejenige Form eines Kristalls, die mit der umgebenden Phase unter den gegebenen physikalisch-chemischen Bedingungen im Gleichgewicht ist [s. 16, S. 210]) dieses Kristalles bilden: $\{002\}$, $\{110\}$, $\{101\}$ und $\{103\}$.

Allgemein ist aber die reale Wachstumsform makroskopischer Kristalle nicht mit der Gleichgewichtsform unmittelbar identisch. So setzen sich im Laufe des Wachstums eines ursprünglich flächenreichen Polyeders diejenigen Flächen durch, die die relativ geringsten Verschiebungsgeschwindigkeiten haben, so daß die Wachstumsform nur durch eine kleine Auswahl von Gleichgewichtsflächen gebildet wird. Die Verschiebungsgeschwindigkeiten der verschiedenen Flächen werden dabei durch die Wachstumskinetik bestimmt (Geschwindigkeit der zweidimensionalen Keimbildung, Dichte der die Oberfläche durchstoßenden Schraubenversetzungen) [s. 39, S. 351]. So dominiert beim $CaYAlO_4$ aufgrund der mit Abstand kleinsten Verschiebungsgeschwindigkeit/größten Anlagerungsenergie die $\{002\}$ -Fläche die Wachstumsform [s.34].

Der Schichtwachstumsmechanismus der Facetten bleibt aber nur solange stabil, wie das Kristallwachstum unterhalb einer bestimmten Aufrauungstemperatur abläuft. Diese Aufrauungstemperatur wird durch den sog. Jackson-Faktor α bestimmt [s. 1, S. 11].

$$\alpha_c^{hkl} = \frac{\xi_{hkl} L}{R_g T_c} \quad (11)$$

ξ_{hkl} : Geometriefaktor (Anzahl der Bindungen innerhalb der kristallographischen Fläche $\{hkl\}$ geteilt durch Anzahl der Bindungen im Kristall)

L : Schmelzwärme

R_g : universelle Gaskonstante

T_c : Aufrauhungstemperatur

Gloubokov [s. 34, S. 47] hat für die an den ABCO_4 -Kristallen auftretenden Facetten Werte zwischen $\alpha_c^{\{110\}} = 2,4$ und $\alpha_c^{\{002\}} = 2,9$ gefunden. Da nach Bohm [s. 39, S. 353] Oberflächen atomar rauh sind, wenn $\alpha_c^{hkl} < 2$ ist, bzw. atomar glatt, wenn $\alpha_c^{hkl} > 2$ ist, sind die bei den ABCO_4 -Kristallen vorkommenden Facetten als atomar glatt wachsende Flächen anzusehen. Da die $\{002\}$ -Flächen den höchsten α_c^{hkl} -Wert haben, sind sie am stabilsten.

F.4.1.1. Facettenbildung am SLG

Alle an den in $\langle 100 \rangle$ - und $\langle 001 \rangle$ -Richtung gezüchteten SLG-Kristallen auftretenden Flächen gehören zu den von Gloubokov für CaYAlO_4 ermittelten F-Flächen.

Da neben den zu untersuchenden $\langle 100 \rangle$ -Kristallen auch $\langle 001 \rangle$ -Kristalle vorlagen, wird ihre Morphologie hier zur Gewinnung von Zusatzinformationen mitbetrachtet. Die Daten sind in Tabelle 20 zusammengestellt. Offensichtlich gehören die Interfacefacetten, die $\{101\}$ -Flächen, gemeinsam mit den $\{002\}$ -Facetten zu den beiden „stärksten“ Flächen. Sie traten meist sehr ausgeprägt auf. Dabei bildeten sich die $\{002\}$ -Flächen noch etwas deutlicher aus als die $\{101\}$ -Flächen. Die $\{101\}$ -Facetten bildeten sich sehr deutlich bei den $\langle 100 \rangle$ -Kristallen sowohl am Mantel als auch an der interface aus. Bei den $\langle 001 \rangle$ -Kristallen konnten sie nur an der interface auftreten, waren aber hier nur schwach ausgebildet. Die „rangnächste“, die $\{103\}$ -Fläche, bildete sich nie auf dem Mantel aus, entstand jedoch auf der interface des $\langle 100 \rangle$ -Kristalls, wenn diese steil durchgebogen war. Die beiden „schwächsten“ Flächen $\{100\}$ und $\{110\}$ kamen nur auf dem Mantel der $\langle 001 \rangle$ -Kristalle vor, nicht aber auf dem Mantel bzw. der interface der $\langle 100 \rangle$ -Kristalle. Die bei CaYAlO_4 außerdem gefundenen F-Flächen $\{112\}$ und $\{123\}$ traten bei SLG nie auf.

Orientier.	Ort	Auftreten	{002}*	{101}	{103}	{100}	{110}
<100>	Mantel	möglich	x	x	x	x	
		vorhanden	xx	xx	**	-	
	interface	möglich		x	x	x	x
		vorhanden		xx	x	-	***
<001>	Mantel	möglich				x	x
		vorhanden				xx	x
	interface	möglich	x	x	x		
		vorhanden	xx	x	****		

Tabelle 20: Vorkommen der Flächen an den SLG-Kristallen

xx stark ausgeprägt

* {002} bzw. {001}

** Von Dabkowski und Gloubokov angegeben

*** Von Gloubokov auf der Verbreiterung gefunden

**** Von Gloubokov auf der interface gefunden

Daß einige Flächen nicht immer dort beobachtet wurden, wo sie hätten auftreten können, hängt mit den konkreten Wachstumsbedingungen der Kristalle und hier besonders mit den Temperaturverhältnissen zusammen (s. F.4.).

Nach Gloubokovs Untersuchungen zur Kristallmorphologie von SLG ergab sich folgende Reihenfolge für die F-Flächen entsprechend ihrer abnehmenden Anlagerungsenergien:

{002}, {103}, {101}, {110} und {200}

Nach der Morphologie der hier gezüchteten Kristalle ergibt sich eine etwas andere Reihenfolge:

{002}, {101}, {103}, {200} und {110}

Abbildung 70 zeigt die Stereogramme des <100>- bzw. des <001>-Kristalls. Es sind die jeweils beobachteten F-Flächen von SLG eingetragen.

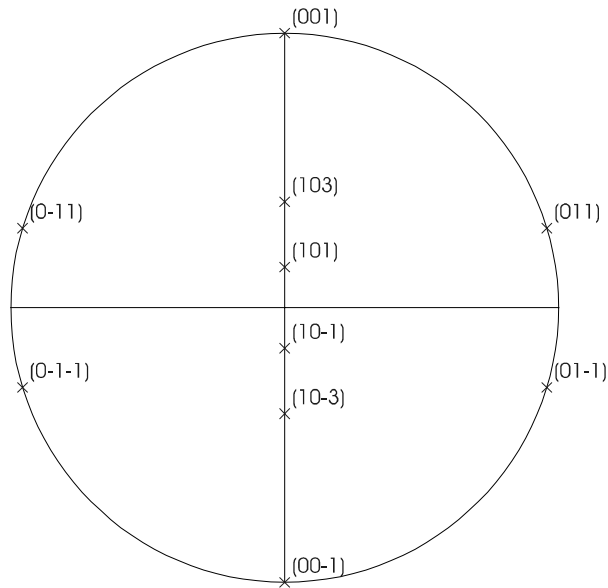


Abbildung 70a: Stereogramm des $\langle 100 \rangle$ -Kristalls

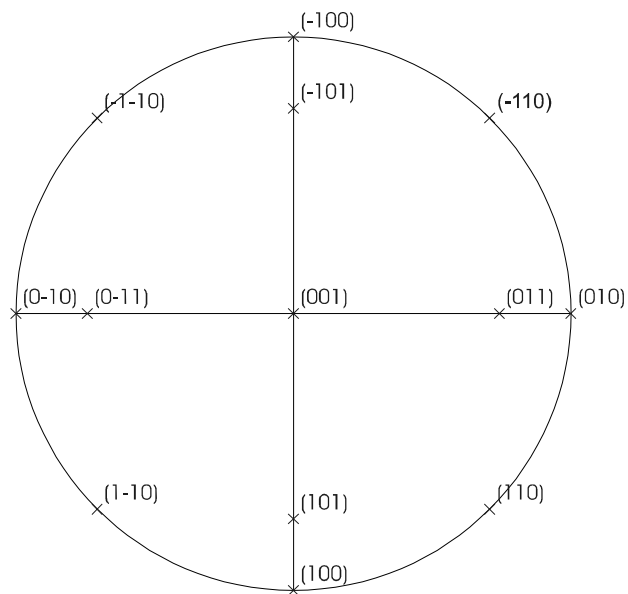


Abbildung 70b: Stereogramm des $\langle 001 \rangle$ -Kristalls

F.4.1.2. Facettenbildung am SPG

Die SPG-Kristalle waren ausschließlich in $\langle 100 \rangle$ -Richtung gezogen worden. Alle bei den $\langle 100 \rangle$ -SLG-Kristallen beobachteten F-Flächen traten auch beim $\langle 100 \rangle$ -SPG-Kristall auf. Die Ausbildung der Facetten am SPG-Kristall war aber insgesamt weniger ausgeprägt als beim SLG. Tabelle 21 gibt die an den SPG-Kristallen vorkommenden Flächen wieder.

Orientier.	Ort	Auftreten	{002}*	{101}	{103}	{100}
<100>	Mantel	möglich	x	x	x	x
		vorhanden	xx	x	x	x**
	interface	möglich		x	x	
		vorhanden		xx	-	

Tabelle 21: Vorkommen der Flächen an den SPG-Kristallen

xx relativ stark ausgebildet

* {002} bzw. {001}

** sehr schwach ausgebildet

Auf der interface kam es ausschließlich zum Wachstum zweier starker {101}-Facetten. Auf dem Mantel dagegen dominieren die {002}-Flächen, während die {110}- und {103}-Flächen nur vergleichbar „gerundet“ ausgebildet sind. Sehr selten war die {010}-Facette angedeutet. Aus dieser Morphologie ergibt sich folgende Reihenfolge der F-Flächen nach ihren abnehmenden Anlagerungsenergien:

{002}, {101}, {103}, {100}

Abbildung 71 zeigt das Stereogramm des <100>-Kristalls mit den beobachteten F-Flächen.

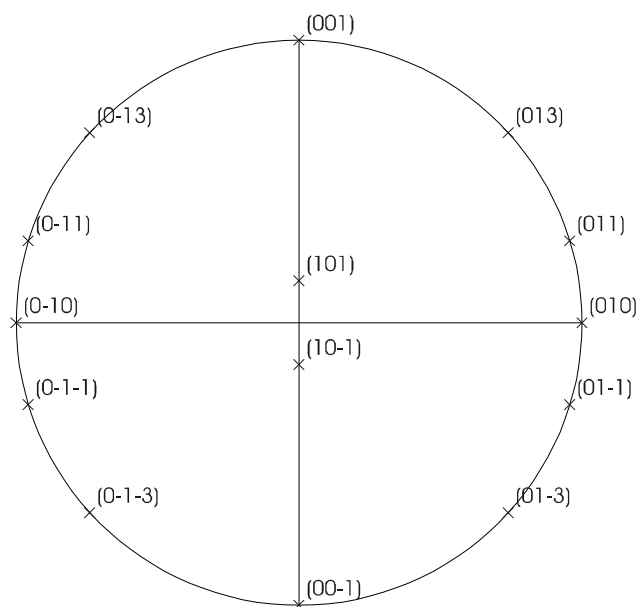


Abbildung 71: Stereogramm des <100>-Kristalls

F. 5. Entstehung der Verteilungsinhomogenitäten

F.5.1. Verteilungskoeffizienten

Die Verteilung aller am Aufbau eines Kristalls beteiligten Komponenten -also auch fremder Phasen/Verunreinigungen- im Volumen eines Kristall wird durch sog. Verteilungskoeffizienten beschrieben. Sie geben bei der Kristallzüchtung das Verhältnis der Konzentration an, mit der eine Komponente im Kristall eingebaut wird zur Konzentration dieser Komponente im Ausgangsmaterial. Im thermodynamischen Gleichgewicht wird der Gleichgewichtsverteilungskoeffizient k_0 als

$$k_0 = \frac{c_i^S}{c_i^L} \quad (12)$$

beschrieben, wobei c_i^S die Konzentration einer Fremdphase im Kristall und c_i^L ihre Konzentration in der Ausgangsschmelze ist. k_0 reflektiert ebenfalls Veränderungen in der Konzentration einzelner Komponenten chemischer Verbindungen und damit Veränderungen der Stöchiometrie bei der Kristallisation [s. 39, S. 359].

Da aber zum Erreichen einer endlichen Verschiebungsgeschwindigkeit bei der Kristallisation eine gewisse Überschreitung, d.h. eine Abweichung vom thermodynamischen Gleichgewicht notwendig ist, wird der Einbau einzelner Komponenten bzw. fremder Phasen im Kristall maßgeblich durch die Wachstumskinetik bestimmt [s. 39, S. 365]. Sie ist auch bei dem hier eingesetzten Züchtungsverfahren nach der Czochralski-Methode von wesentlicher Bedeutung für den Fremdphaseneinbau, da das Kristallwachstum mit teilweise erheblichen Unterkühlungen erfolgt (s. E.1.5.2.2.3). Zur Beschreibung des Einbaus unter Berücksichtigung der Kinetik wird ein kinetischer Verteilungskoeffizient k_{kin} definiert:

$$k_{kin} = \frac{c_i^{SO}}{c_i^{LO}} \quad (13)$$

c_i^{SO} ist hier die Konzentration der Fremdphase im kristallinen Teil der Phasengrenze, c_i^{LO} ihre Konzentration im flüssigen Teil der Phasengrenze [s. 39, S. 365].

Bei atomar rauhen Wachstumsfronten, wie sie überwiegend beim Wachstum aus der Schmelze auftreten, und bei geringen Wachstumsgeschwindigkeiten ist k_{kin} aufgrund der Reversibilität des Wachstums vergleichbar groß wie k_0 . Bei größeren Wachstumsgeschwindigkeiten und bei atomar glatten Flächen -Facetten- kommt der Wachstumskinetik jedoch eine nicht zu vernachlässigende Größenordnung zu, so daß hier k_{kin} berücksichtigt werden muß [s. 39, S. 365]. Damit kommt k_{kin} beim Wachstum mit facettierter interface, wie sie bei den hier ge-

züchteten Kristallen überwiegend auftrat (s. F.4.), zumindest deutlich größere Bedeutung zu als beim Wachstum mit atomar rauher interface.

Aber auch k_{kin} beschreibt den Einbau einzelner Komponenten im Kristall nicht erschöpfend, denn nicht nur kinetische Vorgänge an der Wachstumsfront, sondern auch Transportvorgänge in der Ausgangsphase spielen hierbei eine wichtige Rolle. So müssen das zu kristallisierende Material zur Phasengrenze hin, und Komponenten, die nicht oder nur in geringer Konzentration im Kristall eingebaut werden, von der Phasengrenze weg transportiert werden. Besonders bei der hier eingesetzten Züchtung aus der Schmelze wird der Materialtransport durch die konvektive Durchmischung der Schmelze dominiert. Gerade der Einbau von Fremdphasen wird dabei durch Transportvorgänge bestimmt. Er wird durch den effektiven Verteilungskoeffizienten k_{eff} beschrieben (vgl. E.1.4.2.):

$$k_{eff} = \frac{c_i^{SO}}{c_i^{L\infty}} \quad (14)$$

c_i^{SO} ist, wie oben beschrieben, die Konzentration der Fremdphase im kristallinen Teil der Phasengrenze, $c_i^{L\infty}$ ist die Konzentration der Fremdphase im Ausgangsmaterial.

Durch Berücksichtigung von Gleichung (13) $c_i^{SO} = k_{kin} c_i^{LO}$ beschreibt der effektive Verteilungskoeffizient die Verteilung einer Komponente unter Berücksichtigung von Wachstumskinetik und Transportvorgängen weitgehend vollständig [s. 39, S. 369]:

$$k_{eff} = k_{kin} \frac{c_i^{LO}}{c_i^{L\infty}} \quad (15)$$

Wegen des Wachstums mit facettierter interface muß diese Form der Gleichung für die hier durchgeführten Untersuchungen eingesetzt werden. Für atomar rauhe Wachstumsfronten und geringe Wachstumsgeschwindigkeiten, wie sie hier zur Anwendung kamen, kann man, wegen $k_0 \approx k_{kin}$ diese Gleichung wie folgt formulieren [s. 39, S. 365]:

$$k_{eff} = k_0 \frac{c_i^{LO}}{c_i^{L\infty}} \quad (16)$$

Der aktuelle Konzentrationsverlauf vor der Wachstumsfront $c_i^{LO} / c_i^{L\infty}$ wird aber nicht nur durch die Konvektion, sondern auch durch Diffusionsvorgänge bestimmt. Vor der interface kommt es zur Ausbildung einer sog. Diffusionsgrenzschicht, in der der Materialtransport definitionsgemäß durch Diffusion stattfindet. Burton, Prim & Slichter entwickelten ein Modell, das den Einfluß der Diffusionsgrenzschicht auf k_{eff} für viele reale Situationen berücksichtigt.

Bei einer durch intensive Konvektion verursachten geringen Dicke der Diffusionsgrenzschicht, sowie bei kleiner Verschiebungsgeschwindigkeit wird k_{eff} kleiner und nähert sich k_{kin} an. Wird die Diffusionsgrenzschichtdicke durch fehlende Konvektion bzw. zunehmende Verschiebungsgeschwindigkeiten größer, so nähert sich k_{eff} einem Wert nahe 1 an [s. 39, S. 371]. An atomar rauhen Wachstumsfronten ist $k_{kin} \approx k_0$. Das heißt, für den hier geltenden Fall $k_0 < k_{kin} < 1$ (bei der Züchtung inkongruent schmelzender Materialien ist $k_0 < k_{kin} < 1$ für nicht zur Mutterphase gehörenden eutektischen Komponenten beim SLG bzw. für die Pr^{4+} -Verbindungen im SPG) ist k_{kin} und damit auch k_{eff} an der atomar rauhen interface kleiner als an den Facetten. Da trotz unterschiedlicher effektiver Verteilungskoeffizienten für die atomar rauhen bzw. glatten Gebiete der interface $c_i^{L\infty}$ denselben Wert hat, muß entsprechend Gleichung (14) $c_i^{SO} = k_{eff} c_i^{L\infty}$ die Konzentration der Fremdphase im (festen) facettierten Teil der Phasengrenze (c_i^{SO}) größer sein als im (festen) atomar rauhen Teil. Das heißt, die Fremdphasen werden aufgrund des Einflusses der Kinetik vorrangig im facettierten Teil der Wachstumsfront eingebaut. Damit ist die Erklärung für die besonders starke Ausprägung der Streifen entlang der Facetten gefunden.

Anzumerken ist noch, daß im Fall $k_0 > k_{kin} > 1$ der effektive Verteilungskoeffizient für die facettierte interface kleiner als für die atomar rauhe interface wäre. Nach Gleichung (14) ist dann die Konzentration der Fremdphase im atomar rauhen Teil der Phasengrenze größer als im facettierten Teil (c_i^{SO}).

F.5.2. Konstitutionelle Unterkühlung

Das Vorliegen von Fremdphasen kann allgemein dazu führen, daß eine Wachstumsfront bei der Kristallzüchtung instabil wird. Dies geschieht dann, wenn die Überschreitung des thermodynamischen Gleichgewichts durch zunehmende Übersättigung bzw. Unterkühlung der Schmelze zunimmt. Auslöser hierfür ist oft die Anreicherung einer Fremdphase vor der Wachstumsfront, deren Verteilungskoeffizient $k_0 < 1$ ist. Dieser Fall liegt mit dem Einbau von Eutektikum im SLG und dem Einbau von Pr^{4+} -Verbindungen im SPG vor. Im Gebiet der Anreicherung beider Fremdphasen erniedrigt sich die Liquidustemperatur der Schmelze (s. Abbildung 72). Ist der Temperaturgradient in die Schmelze hinein so steil, daß die aktuelle Schmelztemperatur höher ist als diese verringerte Liquidustemperatur, findet weitgehend unbeeinträchtigtes Wachstum statt (Fall I). Ist dieser Temperaturgradient jedoch flacher, so liegt

die Schmelztemperatur vor der interface unterhalb der Liquidustemperatur. Dieser Zustand wird als konstitutionelle Unterkühlung bezeichnet (Fall II).

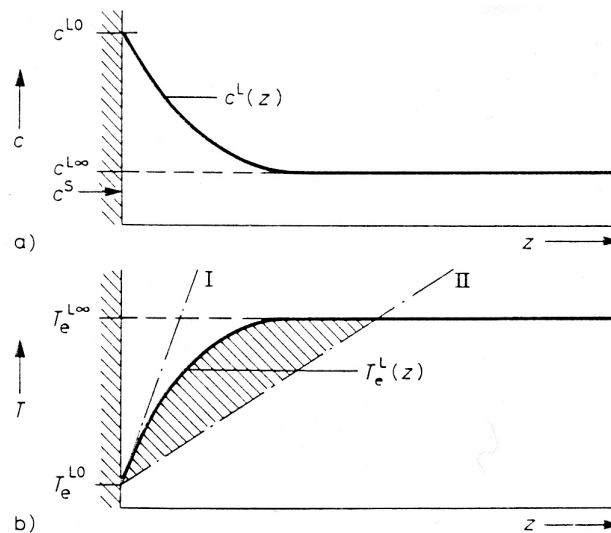


Abbildung 72: Konzentrationsverlauf (a) und Temperaturverlauf (b) bei konstitutioneller Unterkühlung, schraffiert: Bereich konstitutioneller Unterkühlung [s. 44, S. 351], (z : Entfernung von der Phasengrenze in die flüssige Phase hinein, c : Konzentration der Fremdphase in der flüssigen Phase, T : Temperatur, T_e^L : Liquidustemperatur, T_e^{LO} : Liquidustemperatur an der Wachstumsfront, $T_e^{L\infty}$: Liquidustemperatur fern der Wachstumsfront)

Die durch konstitutionelle Unterkühlung verursachten Instabilitäten der Wachstumsfronten kommen bevorzugt beim Wachstum von atomar rauhen Wachstumsfronten vor, wie sie überwiegend bei der Züchtung aus der Schmelze auftreten. Ausgelöst werden sie dadurch, daß zufällige Vorsprünge der interface in das (schraffierte) Gebiet konstitutioneller Unterkühlung hineinragen. Hierdurch wachsen diese Vorsprünge schneller als ihre Umgebung -die Wachstumsfront vergrößert sich [s. 39, S. 407]. In den dabei entstehenden Gräben und Vertiefungen der interface reduziert sich gleichzeitig der Materialaustausch mit der Schmelze, so daß es hier zu einer Anreicherung von konstitutionell unterkühlter Schmelze kommt, deren Zusammensetzung in einigen Fällen sogar die eines Eutektikums erreichen kann [s. 44, S. 369]. Diese Schmelze veränderter Zusammensetzung erstarrt erst nach Erreichen ihrer spezifisch niedrigeren Erstarrungstemperatur hinter der bereits weitergewanderten interface. Auf diese Weise kommt es zu Einschlüssen von Fremdphasen im Kristall, die ihrerseits Verteilungsinhomogenitäten darstellen und oft sogar mit dem bloßen Auge erkennbar sind.

Die Bedingungen zur Vermeidung von konstitutioneller Unterkühlung sind im sog. Tiller-Kriterium zusammengefaßt [113].

$$\frac{dG_T^0}{v} \geq \frac{(1 - k_0)(-m^L)c_i^{L0}}{D} \quad (17)$$

dG_T^0 : Temperaturgradient in d. Schmelze an interface

v : Kristallisationsgeschwindigkeit

m^L : Steigung der Liquiduskurve

D : Diffusionskoeffizient in der Schmelze

Diese Gleichung gilt für den Fall einer atomar rauhen interface, für den $k_{kin} \approx k_0$ ist.

Ist k_{kin} verschieden von k_0 , so gilt folgende bei Bohm aufgeführte Gleichung [s. 39, S. 409]:

$$\frac{dG_T^0}{v} \geq \frac{(1 - k_0)(-m^L)c_i^{L\infty}}{k_0 D} k_{eff} \quad (18)$$

Zur Vermeidung von konstitutioneller Unterkühlung und der damit verbundenen morphologischen Instabilität der interface darf der Quotient aus dem Temperaturgradienten dG_T^0 und der Kristallisationsgeschwindigkeit v einen bestimmten Wert nicht unterschreiten. Dieser Wert hängt von dem Gleichgewichtsverteilungskoeffizienten k_0 , dem Diffusionskoeffizienten D in der Schmelze, der Ausgangskonzentration $c_i^{L\infty}$, der Steigung der Liquiduskurve m^L und dem effektiven Verteilungskoeffizienten k_{eff} der betreffenden Komponente ab. Konstitutionelle Unterkühlung setzt also umso früher ein, je größer die Konzentration der Fremdphase im Ausgangsmaterial ist.

Bei der Kristallzuchtung kann man nach obiger Beziehung das Einsetzen konstitutioneller Unterkühlung auf dreierlei Weise hinausschieben:

1. Verwendung möglichst phasenreiner Ausgangsschmelzen
2. Wahl steiler Temperaturgradienten
3. Züchtung mit sehr langsamer Geschwindigkeit

Alle drei Wege sind in ihrer Absolutheit unrealistisch. Phasenreine Ausgangsmaterialien sind nicht zu erhalten, schon hochreine Substanzen sind unverhältnismäßig teuer. Ein steiler Temperaturgradient würde zu thermisch induzierten mechanischen Spannungen im Kristall führen (Sprünge), und die Schmelze müßte für das Kristallwachstum stark überhitzt werden (Verdampfung der Schmelze). Eine zu langsame Züchtungsgeschwindigkeit ist unökonomisch und würde auch schwachen selektiven Verdampfungen einzelner Komponenten aus der Schmelze zu soviel Gewicht verhelfen, daß die Schmelzzusammensetzung unakzeptabel stark verfälscht werden könnte. Der Züchter muß deshalb immer einen Kompromiß bei der Einstellung der optimalen Züchtungsbedingungen finden.

Das oben beschriebene Modell beschreibt den Fall der konstitutionellen Unterkühlung an atomar rauhen Wachstumsfronten. Atomar glatte Wachstumsfronten -Facetten-, die bei der SLG- bzw. SPG-Züchtung dominieren, benötigen zum Wachstum größere Überschreitungen. Sie bleiben dank ihres Schichtwachstumsmechanismus bis zu einem gewissen Grad der Überschreitung stabil, wie aus Tillers Bedingung zur Vermeidung von konstitutioneller Unterkühlung an einer Facette hervorgeht [s. 113, S. 260]:

$$\frac{dG_T^0}{v} + \frac{\Delta H_F}{2K_L} \geq \frac{(1-k_0)(-m^L)c_i^{LO}}{D} K S_c \quad (19)$$

ΔH_F : Schmelzwärme

K_L : thermische Leitfähigkeit der Schmelze

K : dimensionslose mittlere therm. Leitfähigkeit

S_c : kritische Stabilitätsfunktion

Gegenüber der allgemeinen Schreibweise (Gl. 17) hat Tiller hier neben den thermischen Eigenschaften (ΔH_F , K_L und K) eine kritische Stabilitätsfunktion (S_c) eingeführt. S^* ist diese Stabilitätsfunktion im Gleichgewichtszustand (d.h. für den Fall der atomar rauhen interface), deren Abweichung von 1 die Tendenz der Gibbs'schen freien Oberflächenenergie (γ) [s. 39, S. 342] beschreibt, eine ebene Oberfläche zu stabilisieren (wenn γ ansteigt, sinkt S^*). Da die für den Fall der facettierten interface einzusetzende kritische Stabilitätsfunktion S_c kleiner ist als S^* , kann der Quotient aus dG_T^0 und v zum Teil erheblich verringert werden, ohne daß die Facette durch konstitutionelle Unterkühlung instabil wird [s. 113, S. 260]. Das heißt, die Ausbildung von Facetten stabilisiert eine interface gegenüber konstitutioneller Unterkühlung.

Den Einfluß der Überschreitung auf die Wachstumskinetik und damit auf das Einsetzen von konstitutioneller Unterkühlung an facettierten Flächen beschreibt Tiller [s. 113, S. 6] wie folgt: Die Kinetik der Kristallisation hängt wesentlich von der kink-Dichte (Dichte der Halbkristallagen) und der Überschreitung des thermodynamischen Gleichgewichts durch Übersättigung bzw. Unterkühlung ab. Solange die Überschreitung (in unserem Fall die Übersättigung) klein ist, läuft das Wachstum nur über die relativ wenigen kinks der Wachstumsstufen ab. Das bedeutet, es dominiert ein Schichtwachstumsmechanismus, die Wachstumsfläche bleibt eben. Wird die Übersättigung jedoch groß, so erhöht sich die Dichte der kinks dadurch, daß sie sich auch spontan auf der Facette ausbilden können, d.h. daß zweidimensionale Keimbildung verstärkt stattfindet und die Ebenheit der Wachstumsfront abnimmt. Es entwickeln sich auf der

Oberfläche Wellenformen, und bei Anwesenheit von Verunreinigungen kommt es hier zu Verteilungsinhomogenitäten, so daß die Amplitude (Höhe) dieser Wellen bei der Kristallisation merklich ansteigt. Mit diesem Abbau der Ebenheit der interface und den davor entstandenen Verteilungsinhomogenitäten sind die Voraussetzungen für konstitutionelle Unterkühlung an der Facette gegeben.

Zur Vermeidung von konstitutioneller Unterkühlung an einer facettierten interface muß man dieselben Maßnahmen ergreifen, wie zur Unterdrückung von konstitutioneller Unterkühlung an einer atomar rauhen interface. D.h. der Quotient aus dG_T^0 und v muß auf oben beschriebene Weise größer gemacht werden.

F.6. Streifenwachstum von SLG und SPG

Wie sich durch die vorangegangenen Untersuchungen herausgestellt hat, begünstigen besonders zwei Faktoren die Streifenbildung parallel zu den $\{101\}$ -Facetten der SLG- und SPG-Kristalle:

1. Die die Streifen verursachenden Fremdphasen bestehen aus Komponenten, deren Auftreten bei der Kristallzucht praktisch unvermeidbar ist (SLG: Eutektikum, SPG: Pr^{4+} -Verbindungen).
2. Da der effektive Verteilungskoeffizient dieser Fremdphasen < 1 ist, und an der facettierten interface ein kinetischer Verteilungskoeffizient im Gegensatz zur unfacettierten Wachstumsfront zu berücksichtigen ist, werden diese Fremdphasen bei konstitutioneller Unterkühlung bevorzugt in den Facetten eingebaut.

Die Streifenbildung ist nun wie folgt zu erklären:

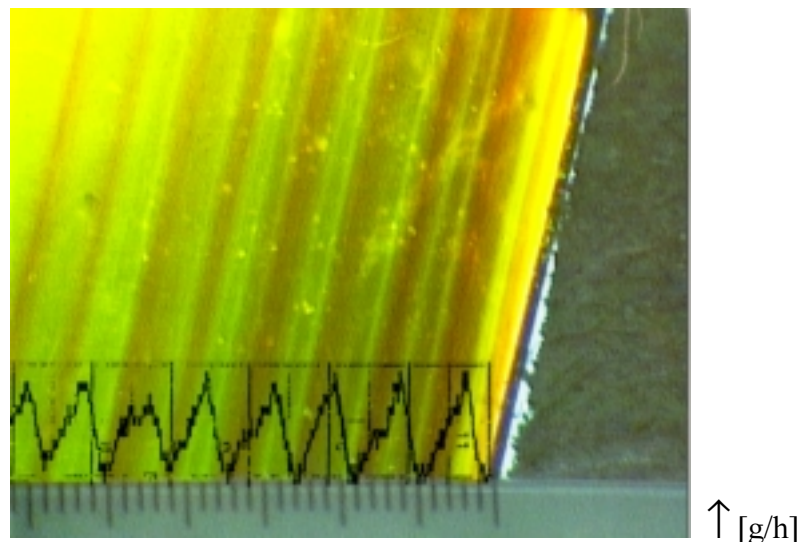
Während des Züchtungsprozesses kommt es zur Anreicherung der Fremdphasen vor der interface, d.h. die Übersättigung (c_i^{LO}) der Schmelze nimmt zu. Damit entsteht die Gefahr konstitutioneller Unterkühlung. Ihr Einsetzen wird -wie oben beschrieben- durch die stabilisierende Wirkung der Facetten verzögert, d.h. sie setzt erst ab einer bestimmten Höhe der Übersättigung ein. Begünstigend auf das Einsetzen der konstitutionellen Unterkühlung wirkt sich hingegen die Abflachung der Temperaturgradienten aus (dG_T^0), zu der es dadurch kommt, daß sich durch die Abnahme des Schmelzniveaus die auf den Kristall strahlende, heiße Tiegeloberfläche vergrößert.

Setzt konstitutionelle Unterkühlung ein, wird zur Weiterkristallisation mit unveränderter Massenwachstumsrate eine verringerte Züchtungstemperatur benötigt, die das Regelsystem der Züchtungsanlage realisieren soll. Die erforderliche Ausregelung der Veränderungen in der

Massenwachstumsrate durch die Heizleistung stößt hier, wie auch in vielen anderen Fällen, aber auf Grenzen. Sie sind zum einen dadurch bedingt, daß die nur vor dem Züchtungsbeginn einzustellenden Regelparameter im Verlauf der Züchtung den infolge der flacher werdenden Temperaturgradienten veränderten Bedingungen nicht angepaßt werden können. Zum anderen gibt es Probleme in der Meßwerterfassung durch die Waage. Sie entstehen dadurch, daß die elektronische Waage nur die rein statische Masseänderung des Tiegels bzw. des Kristalls für die Messung der Massenwachstumsrate erfaßt. Sie erfaßt nicht den verfälschenden Einfluß von Schwankungen der Meniskushöhe (Meniskusmasse) und der Oberflächenspannung und von Durchmesseränderungen des Meniskus [114]. Außerdem ist es unmöglich, das Zeitverhalten des Reglers auf Veränderungen von Konzentrationen- und damit von Schmelzpunkten abzustimmen.

Da bei der Einstellung der Regelparameter obige Einflüsse praktisch unberücksichtigt bleiben mußten, kommt es bei Wirksamwerden dieser Einflüsse zu instabilen Verhältnissen beim Kristallwachstum (Schwingungszuständen):

Aus der Züchtungsprotokollierung (Aufzeichnung der Schwankungen der Wachstumsrate und der Heizleistung/Kristallisationstemperatur) ist ersichtlich, daß die Streifenbildung sowohl bei SLG als auch bei SPG absolut synchron mit Schwankungen der Wachstumsrate geht. Dabei wachsen die dunklen Streifen mit einer Wachstumsrate, die deutlich größer ist als die vorgegebene und die hellen Streifen mit einer deutlich darunter liegenden Rate (s. Abbildung 73).



→ Länge [1 Skaleneinheit = 0,1 mm]

Abbildung 73: Streifenbildung im SPG-Kristall 5 und synchron gehende Abweichung von der mittleren Wachstumsrate (eingblendete Kurve)

Der Wechsel zwischen zu schneller und zu langsamer Wachstumsrate ist einer Schwingung ähnlich. Er geschieht beim SPG besonders abrupt (s. Abbildung 74), beim SLG liegt eine Periode dazwischen, in der das Wachstum mit der vorgesehenen Rate abläuft (s. Abbildung 75).

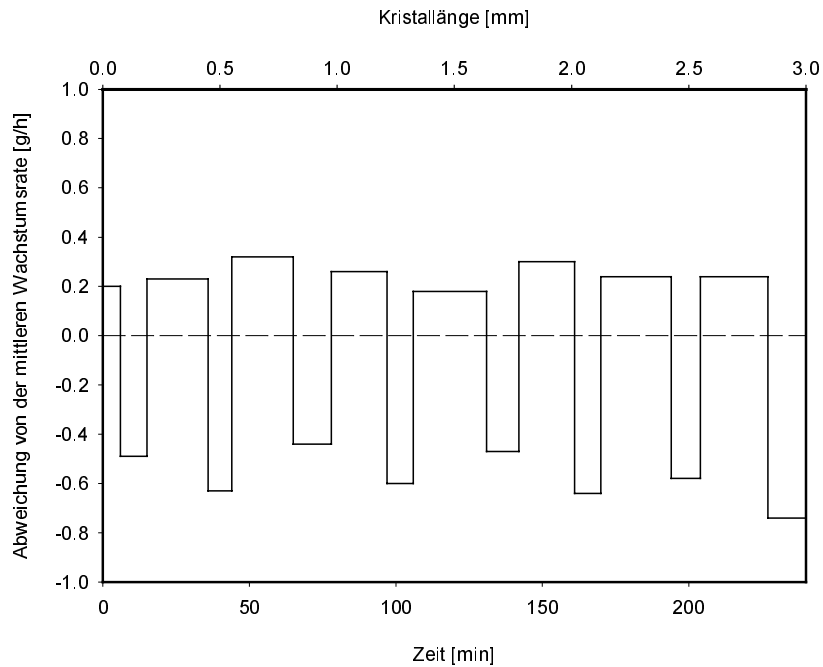


Abbildung 74: Schwankungen der Wachstumsrate von SPG (SPG 5)

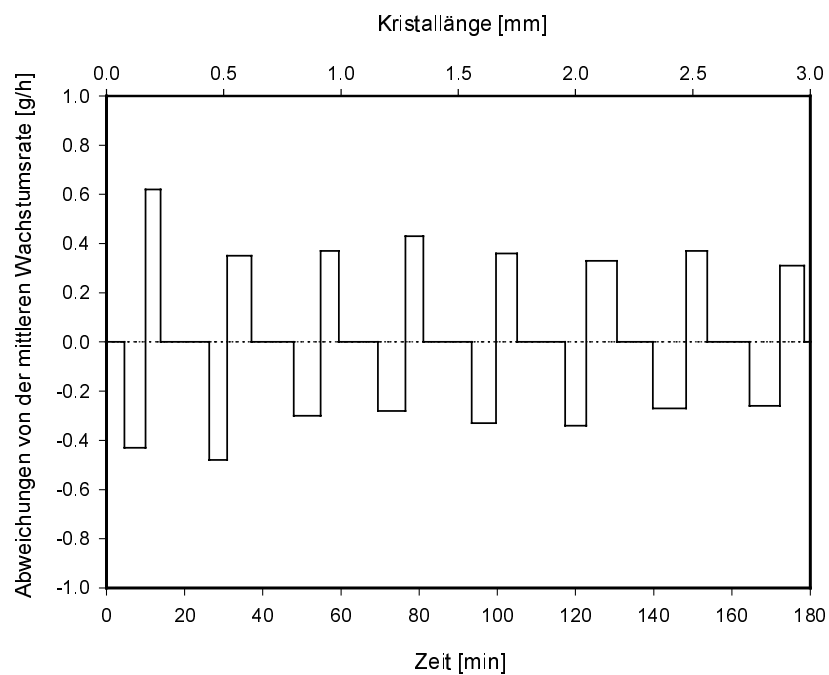


Abbildung 75: Schwankungen der Wachstumsrate von SLG (SLG 2)

Die Streifenbildung in den SLG- und SPG-Kristallen kann nun wie folgt erklärt werden:

In den Perioden schnelleren Wachstums (Kristallisationsgeschwindigkeit v größer) kommt es zum Einsetzen von konstitutioneller Unterkühlung. Infolgedessen werden verstärkt Fremdphasen -besonders in den Facetten- eingebaut, wodurch die fremdphasenreichen dunklen Streifen entstehen. In den Perioden langsameren Wachstums wird die konstitutionelle Unterkühlung durch die kleiner gewordene Kristallisationsgeschwindigkeit unterdrückt, und es kristallisiert die reine Schmelze, die die helleren (gelben bzw. grünen) Streifen bildet.

Da die Parameter dieser Schwankungen der Wachstumsraten im Stadium maximal ausgehnter Facetten bei SLG und SPG trotz der unterschiedlichen Züchtungsgeschwindigkeiten einander sehr ähnlich sind, wie Tabelle 22 zeigt, ist die Vergleichbarkeit des Streifenwachstums in SLG und SPG erklärbar.

	SLG	SPG
Züchtungsgeschwindigkeit v [mm h ⁻¹]	1,0	0,785
vorgegebene Wachstumsrate (im Zylinderteil des Kristalls) [g h ⁻¹] [g mm ⁻¹]	1,65 1,65	1,34 1,70
Abweichung von der mittleren Wachstumsrate [g h ⁻¹]	+/- 0,4	+0,25/ -0,55
Frequenz der Schwingungen der Wachstumsrate im Bereich ausgedehnter Facetten [pro mm Kristalllänge]	2,7	2,5
dazugehörige Temperaturveränderungen [K]	+/- 7,5	+7/ -13

Tabelle 22: Schwankungen der Wachstumsraten

F.7. Auswirkungen der Streifenbildung auf die Kristallstruktur

Das (150)-Röntgenreflexionstopogramm eines in $\langle 100 \rangle$ -Richtung gezüchteten SPG-Kristalls zeigt deutlich streifenförmige Gitterverzerrungen parallel zur $\{101\}$ -Facette der interface

(s. Abbildung 76).¹³ Das bedeutet, die beobachteten Streifungen verursachen Inhomogenitäten im Kristallgitter. Welche Auswirkungen sie auf die Perfektion der abzuschneidenden Schicht haben, ist bis jetzt ungeklärt. Die Möglichkeiten, diese Streifenbildung zu unterdrücken, sind in F.5.2. aufgeführt. Die hier eingesetzten Züchtungsbedingungen (gute Reinheit der Ausgangsmaterialien, kleine Züchtungsgeschwindigkeiten und für Kristallperfektion und Kristallwachstum angepasste Temperaturgradienten) sind bereits weitgehend optimiert, schließen jedoch noch weiterführende Untersuchungen zu ihrer Verfeinerung nicht aus.

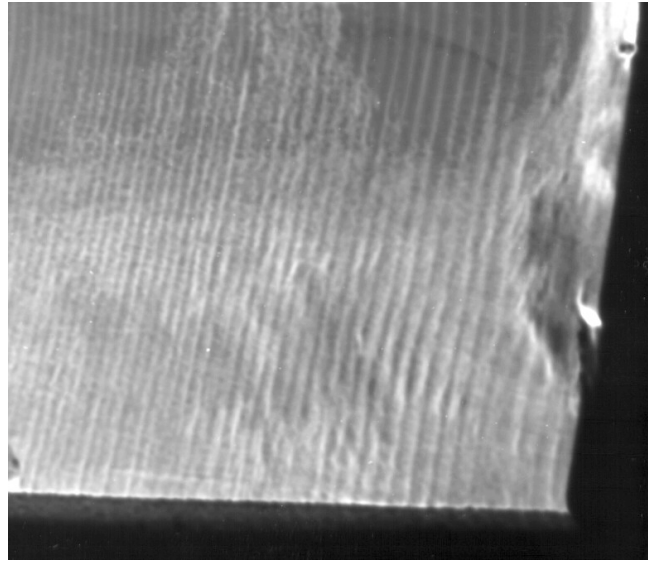


Abbildung 76: (150)-Röntgenreflexionstopogramm des $\langle 100 \rangle$ -SPG-Kristalls, Probenbreite 8 mm

¹³ Herrn Dr. V. Alex, IKZ Berlin, sei herzlich für diese Messungen gedankt.

G. Kristallographische und physikalische Eigenschaften von SLG und SPG

Eigenschaften	SrLaGaO ₄	SrPrGaO ₄
Raumgruppe	<i>I4/mmm</i>	<i>I4/mmm</i>
a_0 [Å]	3,8437	3,8220
c_0 [Å]	12,688	12,622
Thermische Ausdehnungskoeff. [$10^{-6}K^{-1}$]		
a-Achse	10,05	8,6
c-Achse	18,9	17,0
misfit <100>/<001> bei 800°C	0,21/7,2	1,6/3,9
Phasenumwandlungen/Zwillinge	-	-
Spaltbarkeit	-	-
Farbe	honiggelb	grün
Brechungsindex	1,9554	2,038 ¹⁴
Dichte [$g\ cm^{-3}$]	6,389	6,12
Schmelztemperatur [°C]	1505	1462
Dielektrizitätskonstante ϵ (300K)	22	24,2
dielektr. Verlustwinkel $\tan \delta$ [10^{-5}] (300K)	5,7	13

¹⁴ Für die Bestimmung der Brechwerte von SPG sei den Herren Prof. Dr. M. Mühlberg und Dipl.-Min. G. Schetter, Universität Köln, herzlich gedankt.

H. Anhang

H.1. Röntgenpulveraufnahmen

H.1.1. Zuordnung der d -Werte der Verbindung $\text{Sr}_2\text{LaGaO}_5$ zur Fremdphase im Kristallkonus und zu den Isotypen $\text{Sr}_2\text{NdAlO}_5$ und $\text{Sr}_2\text{GdGaO}_5$ (K = Konus, S=Sinterprodukt, g = gemessen, b = berechnet)

hkl	Isotypen				$\text{Sr}_2\text{LaGaO}_5$				
	$\text{Sr}_2\text{NdAlO}_5$		$\text{Sr}_2\text{GdGaO}_5$		Konus 7	Sinterprodukt			
	d [Å]	I	d [Å]	I	d_{gK} [Å]	d_{gS} [Å]	I_{gS} (rel.)	d_b [Å]	d_b-d_{gS} [Å]
002	5,45	15	5,60	4	5,659	5,622	15	5,641	-0,019
110			4,81	1				4,903	
112	3,59	20	3,636	2		3,690	15	3,701	-0,011
200			3,392	1				3,467	
211	2,906	65	2,915	100	2,989	2,984	59	2,990	-0,006
202	2,859	100			2,953	2,948	100	2,954	-0,006
004	2,730	30	2,796	20	2,820	2,817	42	2,821	-0,004
114			2,415	20				2,445	
220	2,385	30			2,450	2,449	37	2,451	-0,002
213	2,325	80	2,353	40	2,391	2,389	60	2,393	-0,004
222			2,204	1		2,246	15	2,248	-0,002
204			2,153	1				2,188	
310	2,135	20	2,144	9	2,192	2,189	25	2,193	-0,004
312	1,987	10	2,000	6	2,041	2,041	16	2,044	-0,003
205			1,865	1				1,891	
321	1,847	10	1,855	1		1,892	14	1,896	-0,004
224	1,799	20	1,820	14	1,849	1,848	32	1,850	-0,002
215	1,774	20	1,801	10	1,824	1,822	24	1,825	-0,003
116	1,705	5	1,738	1		1,754	16	1,756	-0,002
134	1,683	15	1,704	4	1,732	1,729	17	1,731	-0,002
040			1,697	4				1,733	
206	1,618	25	1,633	30	1,663	1,659	28	1,663	-0,004
141	1,604	15	1,628	30	1,653	1,652	31	1,653	-0,001
042			1,622	30				1,657	
330	1,597	5	1,602	4		1,634	16	1,634	0
332	1,533	15	1,539	5	1,569	1,569	18	1,570	-0,001

H.1.2. Identifizierung der unbekannt Phase des mehrphasigen Kristallendes durch Vergleich ihrer d -Werte und relativen Intensitäten mit denen der Fremdphase aus der Restschmelze und einem Sinterprodukt der Zusammensetzung $\text{SrLa}_{1,8}\text{Ga}_{2,2}\text{O}_7$ sowie mit dem Isotyp $\text{SrNd}_2\text{Al}_2\text{O}_7$ (R = Restschmelze)

fett: fremde Reflexe des Kristallendes

+ : Überlagerung mit anderen Reflexen (SLG, $\text{SrLaGa}_3\text{O}_7$), oder mit sehr kleiner Intensität vorhanden

- : nicht nachweisbar

$\text{SrNd}_2\text{Al}_2\text{O}_7$			$\text{SrLa}_2\text{Ga}_2\text{O}_7$						
hkl	d [Å]	I	Restschmelze 11				Sinterprodukt		
			d_{gR} [Å]	I_g	d_{bR} [Å]	$d_{gR}-d_{bR}$ [Å]	d_{gS} [Å]	I_g	$d_{gS}-d_{bR}$ [Å]
002			10,163	10	10,164	-0,001	10,090	10	-0,074
004			5,079	15	5,082	-0,003	5,064	15	-0,018
101	3,680	30	3,793	5	3,802	-0,009	3,783	5	-0,019
006	3,330	20	3,388	65	3,388	0	3,381	40	-0,007
103	3,270	15	+		3,361		+		
105	2,735	100	2,803	67	2,803	0	2,799	100	-0,004
110	2,656	75	2,732	35	2,737	-0,005	2,736	60	-0,001
112	2,542	5	+		2,642		+		
008	2,501	5	+		2,541		+		
114	2,330	10	-		2,409		-		
107	2,267	10	2,322	5	2,323	-0,001	2,320	10	-0,003
116	2,068	60	+		2,129		2,125	20	-0,004
00 10	1,997	15	2,035	100	2,033	0,002	2,034	75	0,001
109	1,908	5	+		1,951		+		
200	1,864	50	1,933	25	1,935	-0,002	1,932	25	-0,003
118	1,812	5	+		1,862		+		
00 12	1,665	15	+		1,694		1,695	15	0,001
206	1,627	25	+		1,680		+		
213	1,616	10	+		1,677		+		
11 10	1,591	15	+		1,632		1,632	15	0
215	1,540	45	1,593	75	1,592	-0,001	1,590	63	0,002

H.1.3. Reflexe aus dem Röntgenpulverdiagramm von SPG

<i>hkl</i>	SLG JCPDS 83-1004 [s. 35]		SPG 4 gemessen		SPG berechnet	
	<i>d</i> [Å]	<i>I</i>	<i>d_g</i> [Å]	<i>I_g</i>	<i>d_b</i> [Å]	<i>d_b-d_g</i> [Å]
002	6,344	8	6,269	26	6,311	0,042
101	3,6786	11	3,648	38	3,658	0,010
004	3,172	9	3,143	32	3,156	0,013
103	2,8444	100	2,821	100	2,829	0,008
110	2,7179	69	2,700	66	2,703	0,003
112	2,4982	1			2,484	-
105	2,1177	19	2,097	40	2,106	0,009
006	2,1146	19	mögl.		2,104	-
114	2,0638	22	2,048	44	2,053	0,005
200	1,9218	32	1,910	56	1,911	0,001
202	1,8393	1			1,829	-
211	1,7033	2	1,690	28	1,694	0,004
116	1,6690	12	1,655	44	1,660	0,005
204	1,6436	5	1,633	33	1,635	0,002
107	1,6394	8	1,626	30	1,631	0,005
213	1,5924	30	1,582	64	1,584	0,002

H.1.4. Zuordnung der d -Werte der Verbindung $\text{Sr}_2\text{PrGaO}_5$ zur Fremdphase im Kristallkonus und zu den Isotypen $\text{Sr}_2\text{NdAlO}_5$ und $\text{Sr}_2\text{GdGaO}_5$ (x = Vorkommen nahe der Nachweisgrenze)

Isotypen					$\text{Sr}_2\text{PrGaO}_5$				
hkl	$\text{Sr}_2\text{NdAlO}_5$		$\text{Sr}_2\text{GdGaO}_5$		Konus 11	Sinterprodukt			
	d [Å]	I	d [Å]	I	d_{gK} [Å]	d_{gS} [Å]	I_{gS} (rel).	d_b [Å]	d_b-d_{gS} [Å]
002	5,45	15	5,60	4	5,647	5,637	21	5,627	-0,010
110			4,81	1	-	4,855	17	4,839	-0,016
112	3,59	20	3,636	2	x	3,673	17	3,669	-0,004
200			3,392	1	-	-		3,422	
211	2,906	65	2,915	100	2,954	2,955	57	2,953	-0,002
202	2,859	100			2,925	2,926	100	2,924	-0,002
004	2,730	30	2,796	20	x	2,815	38	2,813	-0,002
114			2,415	20	-	x		2,432	
220	2,385	30			2,424	2,421	40	2,420	-0,001
213	2,325	80	2,353	40	2,374	2,373	70	2,371	-0,002
222			2,204	1	x	2,220	17	2,223	0,003
204			2,153	1	-	x		2,173	
310	2,135	20	2,144	9	x	2,165	27	2,164	-0,001
312	1,987	10	2,000	6	2,013	2,021	21	2,020	-0,001
205			1,865	1	-	-		1,880	
321	1,847	10	1,855	1	1,870	1,873	18	1,872	-0,001
224	1,799	20	1,820	14	x	1,835	32	1,835	0
215	1,774	20	1,801	10	1,814	1,814	32	1,813	-0,001
116	1,705	5	1,738	1	1,754	1,749	17	1,749	0
134	1,683	15	1,704	4	x	1,715	20	1,715	0
040			1,697	4	x	-		1,711	
206	1,618	25	1,633	30	1,645	1,644	38	1,645	0,001
141	1,604	15	1,628	30	x	x		1,642	-
042			1,622	30	-	-		1,637	
330	1,597	5	1,602	4	x	1,614	20	1,613	-0,001
332	1,533	15	1,539	5	1,551	1,552	21	1,551	-0,001

H.1.5. Reflexlagen von SrPrGa₃O₇ (fett: Vorkommen im Kristallende)

SrLaGa ₃ O ₇ JCPDS 45-0637 [s. 35]			SrPrGa ₃ O ₇ -Schmelzprobe			
<i>hkl</i>	<i>d</i> [Å]	<i>I</i>	<i>d_g</i> [Å]	<i>I_g</i>	<i>d_b</i> [Å]	<i>d_b-d_g</i> [Å]
110	5,687	3	5,672	5	5,671	-0,001
001	5,333	1			5,299	
101	4,447	1			4,421	
200	4,026	2	3,999	5	4,010	0,011
111	3,893	12	3,870	46	3,872	0,002
210	3,6029	1			3,587	
201	3,2137	18	3,195	30	3,198	0,003
211	2,9848	100	2,968	100	2,970	0,002
220	2,8474	4	2,833	8	2,835	0,002
002	2,6665	14	2,650	34	2,650	0
310	2,5471	22	2,534	30	2,536	0,002
102	2,5309	3	2,515	7	2,516	0,001
221	2,5120	1			2,500	
112	2,4147	2			2,400	
301	2,3976	1	2,385	8	2,387	0,002
311	2,2987	1	2,281	3	2,288	0,007
202	2,2230	2	2,209	4	2,211	0,002
212	2,1431	5	2,129	15	2,131	0,002
321	2,0605	2	2,050	3	2,051	0,001
400	2,0133	5	2,006	8	2,005	-0,001
410	1,9534	3			1,945	
222	1,9465	3	1,935	10	1,936	0,001
330	1,8985	5	1,890	10	1,890	0
302	1,8922	1			1,882	
401	1,8837	1			1,875	
312	1,8417	25	1,831	30	1,832	0,001
411	1,8342	9			1,826	
420	1,8010	3	1,792	5	1,793	0,001
331	1,7884	4	1,780	3	1,780	0
322	1,7121	1	1,702	5	1,704	0,002
421	1,7064	1			1,699	
113	1,6969	1	1,686	3	1,686	0
203	1,6262	2	1,615	3	1,617	0,002
402	1,6068	2	1,599	3	1,599	0
213	1,5941	15	1,585	43	1,585	0
412	1,5761	2	1,567	3	1,568	0,001

H.1.6. Reflexlagen von Pr₄Ga₂O₉ (fett: Vorkommen im Kristallende)

La ₄ Ga ₂ O ₉ , JCPDS 37-1433 [s. 35]			Pr ₄ Ga ₂ O ₉ – Sinterprobe			
<i>hkl</i>	<i>d</i> [Å]	<i>I</i>	<i>d_g</i> [Å]	<i>I_g</i>	<i>d_b</i> [Å]	<i>d_b-d_g</i> [Å]
011	7,775	8	7,751	18	7,738	-0,013
002	5,490	6			5,429	
012	4,900	8			4,871	
021	4,900	8			4,918	
11-2	4,770	3			4,763	
022	3,865	6			3,869	
013	3,470	25	3,442	20	3,439	-0,003
22-1	3,221	100	3,195	100	3,191	-0,004
220	3,112	20			3,070	
023	3,045	65	3,026	75	3,026	0
032	3,045	65	3,051	40	3,045	-0,006
131	3,042	45			3,030	
040	2,740	5	2,761	9	2,758	-0,003
202	2,737	10	2,675	18	2,673	-0,002
212	2,655	10	2,602	5	2,598	-0,004
20-4	2,653	7	2,643	10	2,640	-0,003
123	2,601	6	2,572	5	2,564	-0,008
23-2	2,601	6			2,596	
231	2,437	3	2,412	5	2,411	-0,001
23-3	2,398	2			2,395	
232	2,190	7	2,164	10	2,162	-0,002
23-4	2,145	10	2,135	12	2,145	0,010
33-1	2,145	10			2,119	-0,016
241	2,100	3	2,092	5	2,087	-0,005
14-4	1,990	15	1,988	5	1,989	0,001
242	1,937	15	1,920	15	1,920	0
214	1,917	6			1,881	
-235	1,903	5			1,899	
251	1,820	10	1,818	15	1,815	-0,003
061	1,803	7	1,811	22	1,813	0,002
411	1,752	4			1,709	
-433	1,718	10	1,695	10	1,703	0,008
41-5	1,705	6	1,681	5	1,692	0,011
421	1,688	5			1,651	
23-6	1,685	5			1,680	
26-1	1,660	3	1,664	5	1,664	0
43-4	1,646	2	1,640	15	1,641	0,001
42-5	1,646	2			1,635	
063	1,636	2			1,639	
21-7	k.A.		1,616	8	1,617	0,001
44-2	k.A.		1,595	8	1,596	0,001
44-1	k.A.		1,582	8	1,581	-0,001

H.2. Literaturverzeichnis

- [1] P. Görnert: Cryst. Res. Technol. **32**, No.1 (1997) 7
- [2] T. Vankatesan, L. Nazar, X. D. Wu und A. Inam: Solid State Technol. **32**, No.8 (1989) 143
- [3] H. Piel: European Conference on Applied Superconductors EUCAS'95, Edinburgh 1995
- [4] H. K. Onnes: Leiden Comm. **120b**, **122b**, **124c** (1911)
- [5] W. Buckel: Supraleitung, Weinheim 1990 (4. Aufl.)
- [6] J. G. Bednorz und K. A. Müller: Z. Physik B **64** (1986) 189
- [7] M. K. Wu, J. R. Asburn, C. J. Torng, P. H. Hor, R. L. Meng, L. Gao, Z. J. Huang und C. W. Chu: Phys. Rev. Lett. **58** (1987) 908
- [8] C. Thomsen: Light Scattering in Solids VI in: Topics in Applied Physics **68** (1991) 285, Hrsg. M. Cardona und G. Güntherodt, Berlin, Heidelberg 1991
- [9] W. Göpel und C. Ziegler: Einführung in die Materialwissenschaften: Physikalisch-chemische Grundlagen und Anwendungen, Stuttgart, Leipzig 1996, S. 188
- [10] Supraleitung und Tieftemperaturtechnik, Hrsg. VDI-Technologiezentrum Physikalische Technologien, Düsseldorf 1991, 407
- [11] B. D. Josephson: Phys. Rev. Lett. **1** (1962) 251
- [12] T. Aichele, S. Bornmann, C. Dubs und P. Görnert: Cryst. Res. Technol. **32**, No.8 (1997) 1145
- [13] J. M. Phillips in: High-Temperature Superconducting Materials Science and Engineering, Elsevier Science 1995, Kap. 7
- [14] H. J. Scheel, M. Berkowski und B. Chabot: J. Cryst. Growth **115** (1991) 19
- [15] A. Abrutis, J. P. Senateur, F. Weiss, V. Bigelyte, A. Teiserskis, V. Kubilius, V. Galindo und S. Balevicius: J. Cryst. Growth **191** (1998) 79
- [16] W. Kleber: Einführung in die Kristallographie, 17. Aufl., Berlin 1990, 161
- [17] H. Strunz: Mineralogische Tabellen, Leipzig 1970, 188
- [18] V. M. Goldschmidt: Fortschr. Min. **15** (1931) 73
- [19] D. J. Werder, C. H. Chen, R. C. Cava und R. Batlogg: Phys. Rev. **B 37** (1987) 2317
- [20] Structure Reports **54A** (1987) 193
- [21] R. Guo, A. S. Bhalla, L. E. Cross und R. Roy: J. Mater. Res. **9**, No.7 (1994) 1644
- [22] C. D. Brandle und V. J. Fratello: J. Mater. Res. **Vol. 5**, No.10 (1990) 2160

- [23] E. A. Giess, R. L. Sandstrom, W. J. Gallagher, E. J. Cooper, A. Gupta, M. Chisholm, T. R. McGuire, R. F. Cook, J. Angiello und L. M. Litz: 2nd Eastern Regional Conference on Crystal Growth, ACGG/East-2, Atlantic City, Oktober 1988
- [24] S. Geller: Acta Cryst. **10** (1957) 243
- [25] S. Erdei, L. E. Cross, F. W. Ainger und A. Bhalla: J. Cryst. Growth **139** (1994) 54
- [26] C. Dubs: Synthese und Charakterisierung von YBa₂Cu₃O_{7-x}-Flüssigphasenepitaxie-Schichten, Dissertation FSU-Jena, 1995
- [27] H. M. O'Brien, P. K. Gallagher, G. W. Berkstresser und C. D. Brandle: J. Mater. Res. **5**, No.1 (1990) 183
- [28] M. Sasaura, M. Mukaida und S. Miyazawa: Appl. Phys. Lett. **57**, No.25 (1990) 2728
- [29] R. Brown, V. Pendrick, D. Kalokitis und B. H. T. Chai: Appl. Phys. Letters **57**, No.13 (1990) 1351
- [30] M. Sasaura S. Miyazawa: J. Cryst. Growth **123** (1992) 126
- [31] Structure Reports **19** (1955) 323
- [32] B. H. T. Chai und M. Long: 2nd Eastern Regional Conference on Crystal Growth, ACCG/East-2, Atlantic City, Oktober 1988
- [33] S. N. Ruddlesden und P. Popper: Acta Crystallogr. **10**, No.8 (1957) 538
- [34] A. Gloubokov: Dissertation, Institute of Electronic Materials Technology, Warschau, 1996, S. 9
- [35] Powder Diffraction File, Pennsylvania, 1998
- [36] R. Uecker, P. Reiche, S. Ganschow, P.-M. Wilde, D.-C. Uecker, H. Worzala, D. Schultze: J. Cryst. Growth **174** (1997) 320
- [37] T. Aichele, P. Görnert, R. Uecker und M. Mühlberg: IEEE-Transactions on Appl. Supercond. **9**, No.2 (1999) 1510
- [38] T. Aichele, IPHT Jena, priv. Mitteilung
- [39] J. Bohm: Realstruktur von Kristallen, Stuttgart 1995, 5
- [40] H. J. Scheel, M. Berkowski und B. Chabot: Physica C **185-189** (1991) 2095
- [41] M. Sasaura, S. Miyazawa: J. Cryst. Growth **131** (1993) 413
- [42] D. T. J. Hurle ed.: Handbook of Crystal Growth, Vol. **2a**, Amsterdam-London-New York-Tokyo, 1994, 184
- [43] W. Borchardt-Ott: Kristallographie, Berlin-Heidelberg-New York, 1976, 167
- [44] K. -Th. Wilke und J. Bohm: Kristallzüchtung, Berlin 1988, 137

- [45] S. Miyazawa: Appl. Phys. Lett. **55** (1989) 2230
- [46] R. Uecker, P. Reiche, V. Alex, J. Doerschel und R. Schalge: J. Cryst. Growth **137** (1994) 278
- [47] J. Czochralski: Z. Phys. Chem. **92** (1918) 219
- [48] G. K. Teal und J. B. Little: Phys. Rev. **78** (1950) 647
- [49] J. Levinson: Temperature control for crystal pulling. US-Patent 2908004, 6.10.1959
- [50] B. Cockayne und J. M. Roslingston: J. Mat. Sci. **8** (1973) 601
- [51] A. Räuber: Current Topics in Materials Science, Amsterdam, New York, Oxford, **1** (1978) 481
- [52] P. Reiche, B. Hermoneit und D. Schultze: Cryst. Res. Technol. **20** (1985) 845
- [53] I. Baumann: Lithiumniobat für optische Anwendungen, Dissertation Humboldt-Universität zu Berlin, S. 25, 1993
- [54] D. Mateika, P. Flisikowski, H. Kohler und R. Kilian: J. Cryst. Growth **41** (1977) 262
- [55] J. P. Remeika: J. Am. Chem. Soc. **78** (1956) 4259
- [56] S. J. Schneider, R. S. Roth und J. L. Waring: J. Research Natl. Bur. Standards **65A**, No.4 (1961) 365
- [57] J. Nicolas, J. Coutures und J. P. Coutures: Rev. Int. Hautes Temper. Refract. **20** (1983) 129
- [58] M. Mizuno und T. Yamada: J. Ceram. Soc. Jap. **96** (1988) 54
- [59] S. Geller, P. J. Curlander und G. F. Ruse: Mat. Res. Bull. **9** (1974) 637
- [60] G. F. Ruse und S. Geller: J. Cryst. Growth **29** (1975) 305
- [61] R. F. Belt und R. Uhrin: Science and Technology of Thin Films, Hrsg. R. D. McConnell und S. A. Wolf (Plenum, New York, 1989) S. 353
- [62] G. W. Berkstresser, A. J. Valentino und C. D. Brandle: J. Cryst. Growth **109** (1991) 457
- [63] C. D. Brandle, A. J. Valentino und G. W. Berkstresser: J. Cryst. Growth **79** (1986) 308
- [64] M. Sasaura, S. Miyazawa und M. Mukaida: J. Appl. Phys. **68**, No.7 (1990) 3643
- [65] S. B. Ubizskii, L. O. Vasylechko, D. I. Savitskii, A. O. Matkowskii und I. M. Syvorotka: Supercond. Sci. Technol. **7** (1994) 766
- [66] V. Kleptsyn, V. Guenrikhson und V. Bogunov: J. Cryst. Growth **171** (1997) 109
- [67] G. Koren, A. Gupta, E. A. Giess, A. Segmüller und R. B. Laibowitz: Appl. Phys. Letters **54** (1988) 1054

- [68] Structure reports **32A** (1967) 270, Utrecht
- [69] F. Sandiumenge, C. Dubs, P. Görnert und S. Gali: J. Appl. Phys. **75** (1994) 5243
- [70] I. Utke, C. Klemenz, H. J. Scheel und P. Nüesch: J. Cryst. Growth **174** (1997) 813
- [71] J. Fink-Finowicki, M. Berkowski und A. Pajaczkowska: J. Mater. Sci. **27** (1992) 107
- [72] I. Utke, C. Klemenz, H. J. Scheel, M. Sasaura und S. Miyazawa: J. Cryst. Growth **174** (1997) 806
- [73] W. Piekarczyk und A. Pajaczkowska: J. Cryst. Growth **46** (1979) 483
- [74] D. Mateika: Current Topics in Materials Science, Vol. **11**, Ed. E. Kaldis (North-Holland, Amsterdam, 1984), S. 152
- [75] J. Bohm, H.-D. Kürsten, P. Reiche und R. Schalge: Phys. Stat. Sol. (a) **39** (1977) 517
- [76] K. Nakamura: US-Patent 5,259,919, 13.12.1991
- [77] A. Dabkowski, H.A. Dabkowska und J. E. Greedan: J. Cryst. Growth **132** (1993) 205
- [78] M. Berkowski und A. Gloubokov: 34. Polish Crystallographic Meeting, 27.-28.6.1994, Wroclaw, Polen
- [79] D. Schultze: Private Mitteilung
- [80] D. Schultze: BAM-Laborbericht TA 94-6A, BAM Berlin 1994
- [81] M. Mansmann: Z. anorg. allg. Chem. **339** (1965) 52
- [82] S. Hontsu, J. Ishii, T. Kawai und S. Kawai: Appl. Phys. Lett. **59**, No.22 (1991) 2886
- [83] A. Pajaczkowska, A. Gloubokov, A. Klos und C. F. Woensdregt: J. Cryst. Growth **171** (1997) 387
- [84] K. Nakamura, R. Katuno und I. Aoyama: Phase Transitions **42** (1993) 99
- [85] R. Uecker, P. Reiche, S. Ganschow, D.-C. Uecker und D. Schultze: Acta Physica Polonica A **92** (1997) 23
- [86] E. M. Levin und H. F. McMurdie: Phase Diagrams for Ceramists, Bd. **III**, Columbus/Ohio, 1975
- [87] E. M. Levin, C. R. Robbins und H. F. McMurdie: Phase Diagrams for Ceramists, Bd. **I**, Columbus/Ohio, 1964
- [88] D. Schultze, BAM-Laborbericht TA 95-4, BAM Berlin 1995
- [89] T.M. Gesing, R. Uecker und J.-C. Buhl, zur Publikation bei Z. Kristallogr. NCS eingereicht
- [90] J. Sestak und Z. Chvoj: J. Thermal Anal. **32** (1987) 1645

- [91] G. Corsmit, M. A. Van Driel, R. J. Elsenaar, W. van de Guchte, A. M. Hoogenboom und J. C. Sens: *J. Cryst. Growth* **75** (1986) 551
- [92] N. Yoshimoto und S. Kimura: *J. Cryst. Growth* **144** (1994) 229
- [93] M. Sasaura und M. Miyazawa: *J. Cryst. Growth* **166** (1996) 825
- [94] M. Sasaura: Private Mitteilung
- [95] E. M. Levin, C. R. Robbins und H. F. McMurdie: *Phase Diagrams for Ceramists*, Bd. **II**, Columbus/Ohio, 1969
- [96] Gmelin, SE C1, System Nr. **39**, Springer 1974, S. 268
- [97] H. Remy: *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 11. Aufl., Leipzig 1961, Bd. 2, S. 591
- [98] L. Till, K. H. Radeke und H. Peters: *J. Thermal Analysis* **1** (1969) 465
- [99] T.M. Gesing, R. Uecker, J.-C. Buhl, zur Publikation bei *Z. Kristallogr. NCS* **1**(2000) eingereicht
- [100] R. S. Roth, T.Negas und L. P. Cook: *Phase Diagrams for Ceramists* Bd. **IV**, Columbus/Ohio, 1981
- [101] T.M. Gesing, R. Uecker und J.-C. Buhl: *Z. Kristallogr. NCS* **214** (1999) 430
- [102] T.M. Gesing, R. Uecker und J.-C. Buhl: *Z. Kristallogr. NCS* **214** (1999) 429
- [103] T.M. Gesing, R. Uecker und J.-C. Buhl: *Z. Kristallogr. NCS* **214** (1999) 431
- [104] D. Klimm und W. Schröder: *J. Korean Ass. of Crystal Growth* **9**, No.4 (1999) 360
- [105] Ed. G. V. Samsonov: *The Oxide Handbook*, New York-Washington-London 1982, 77
- [106] D. Schultze: *Laborbericht TA 96-20*, BAM Berlin 1996
- [107] J. Doerschel, I. Hähnert und R. Uecker: *Acta Physica Polonica A* **92** (1997) 157
- [108] A. Pajaczkowska, J. Domagala, A. Gloubokov, R. Jablonski und A. Klos: *Cryst. Res. Technol.* **31** (1996) 873
- [109] A. A. Kaminskii: *Laserkristalle*, Moskau 1975, Tafel 2.1. (russ.)
- [110] P. Hartman und W. G. Perdok: *Acta Crystallogr.* **8** (1955) 49 und 525
- [111] P. Hartman: in *Crystal Growth: An Introduction*, Hrsg. P. Hartman, North-Holland, Amsterdam, **14** (1973) 367-402
- [112] P. Hartman und P. Bennema: *J. Cryst. Growth* **49** (1980) 145-156
- [113] W.A. Tiller: *The Science of Crystallization: Macroscopic Phenomena and Defect Generation*, Cambridge, New York, Port Chester, Melbourne Sydney 1991, S. 247
- [114] W. Bardsley, B. Cockayne, G. W. Green, D. T. J. Hurle, G. C. Joyce, J. M. Roslington, P. J. Tufton und H. C. Webber: *J. Cryst. Growth*, **24/25** (1974) 369

Danksagung

Die vorliegende Arbeit wurde am Institut für Kristallzüchtung des Forschungsverbundes Berlin e.V. in der Zeit von Januar 1995 bis Dezember 1999 angefertigt. Wichtige Teile dieser Arbeit, wie die Strukturanalyse der hier gefundenen, unbekanntes Verbindungen entstanden in enger Kooperation mit dem Institut für Mineralogie der Universität Hannover.

Dem Fachbereichsrat Geowissenschaften der Universität Hannover und insbesondere dem Dekan, Herrn Prof. Dr. W. R. Fischer und seinem Nachfolger, Herrn Prof. Dr. Th. Mosimann, gilt mein herzlicher Dank für die Zulassung zur Promotion als Externer und die freundliche Unterstützung meines Promotionsvorhabens.

Dem Berliner Betreuer meiner Arbeit, Herrn Prof. Dr. W. Schröder, Direktor des Institutes für Kristallzüchtung, danke ich sehr für die Unterstützung und sein großes Interesse sowie dafür, daß ich die ausgezeichneten Forschungsbedingungen seines Hauses zur Anfertigung der vorliegenden Arbeit nutzen durfte.

Meinem Hannoveraner Betreuer, Herrn Prof. Dr. J.-Chr. Buhl vom Institut für Mineralogie der Universität Hannover, der meine Arbeiten stets mit interessanten Diskussionen und Wohlwollen förderte, sei besonders herzlicher Dank gesagt. Durch die äußerst fruchtbare Zusammenarbeit mit ihm und Herrn Dr. T. M. Gesing konnten wichtige Teilergebnisse bereits publiziert werden.

Herr Dr. P. Reiche vom Institut für Kristallzüchtung ist der wohl wichtigste Fachkollege in meinem bisherigen Arbeitsleben. Ich fühle mich ihm durch die vielen Jahre unserer Zusammenarbeit, in denen ich von seinem umfangreichen Wissen und seinen Erfahrungsschätzen in der Kristallzüchtung profitieren durfte, besonders verbunden und zu Dank verpflichtet.

Herrn Dr. D. Schultze von der Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung in Berlin - über lange Jahre mein verehrter Chef - sei herzlichst gedankt für die vielen interessanten und angenehmen Diskussionen und wertvollen Hinweise.

Besonders herzlich bedanke ich mich bei meiner Frau, Dipl.-Krist. D.-C. Uecker, Institut für Angewandte Chemie Berlin-Adlershof, für die mit größter Akribie durchgeführten röntgenographischen Untersuchungen zum Phasenbestand und deren Diskussion, sowie für ihre stete Unterstützung meines Vorhabens.

Meinem Kollegen, Herrn Dr. D. Klimm, danke ich sehr herzlich für zahlreiche anregende Diskussionen zu dieser Arbeit.

Für die mit viel Engagement und Sachkunde geleistete Unterstützung bei den Kristallzüchtungsexperimenten bedanke ich mich sehr herzlich bei Frau M. Bernhagen.

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name: Reinhard Uecker
Geburtsdatum: 11.05.1951
Geburtsort: Güstrow
Familienstand: verheiratet
Eltern: Otto Uecker
Elisabeth Uecker, geb. Lohse

Schulbildung

9/57 - 7/65 Polytechnische Oberschule Güstrow
9/65 - 7/69 Erweiterte Oberschule Güstrow, Abschluß Abitur
11/69 - 4/71 Grundwehrdienst

Studium

09/1971 - 07/1975 Studiengang Kristallographie, Humboldt-Universität zu Berlin,
Abschluß Diplom, Thema der Diplomarbeit: Reinigung des
SnTe durch Sublimation

Beruflicher Werdegang

09/1975 - 08/1989 Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Zentralinstitut für Optik und
Spektroskopie der AdW, Berlin, Abt. Kristallchemie
09/1989 - 12/1991 Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Zentralinstitut für physikali-
sche Chemie der AdW, Berlin, Abt. Konzentrierte Dispersionen
seit 01/1992 Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Kristallzüchtung,
Berlin, Abt. Czochralski-Dielektrika

Mitglied in wissenschaftlichen Vereinigungen

Deutsche Gesellschaft für Kristallographie (DGK)
Deutsche Gesellschaft für Kristallwachstum und Kristallzüchtung (DGKK)
American Association for Crystal Growth (AACG)