

Yb-dotierte Ultrakurzpuls-Lasermaterialien mit K_2NiF_4 -Struktur – Züchtung und Verbesserung der Kristallqualität

Dissertation
zur Erlangung des Grades
„Doktor der Naturwissenschaften“
im Promotionsfach Mineralogie

am Fachbereich Chemie, Pharmazie und Geowissenschaften
der Johannes Gutenberg-Universität Mainz

in Zusammenarbeit mit dem
Forschungsinstitut für mineralische und metallische
Werkstoffe Edelsteine/Edelmetalle GmbH (FEE)
Idar-Oberstein

Christoph Liebald

geb. in Darmstadt

Mainz, Juni 2017

Dekanin:

1. Berichterstatter:

2. Berichterstatter:

Tag der mündlichen Prüfung: 10.08.2017

Yb-dotierte Ultrakurzpuls-Lasermaterialien mit K_2NiF_4 -Struktur – Züchtung und Verbesserung der Kristallqualität

Christoph Liebald

Die vorliegende Arbeit wurde angefertigt am

Institut für Geowissenschaften der Johannes Gutenberg-
Universität Mainz, Johann-Joachim-Becher-Weg 21, D-55128
Mainz

in Zusammenarbeit mit dem

Forschungsinstitut für mineralische und metallische
Werkstoffe Edelsteine/Edelmetalle GmbH (FEE), Struthstr. 2,
D-55748 Idar-Oberstein.

Zusammenfassung

Yb-dotiertes CaGdAlO₄ (CALGO) ist ein sehr gut geeignetes Material für den Hochleistungs-Ultrakurzpuls-Laserbetrieb. Es zeichnet sich durch seine hohe Wärmeleitfähigkeit und eine inhomogen verbreiterte Yb-Emissionsbande aus, die mit der statistischen Verteilung der Ca²⁺- und Gd³⁺/Yb³⁺-Ionen auf demselben Gitterplatz erklärt wird.

Das Material kristallisiert in der K₂NiF₄-Struktur zusammen mit einer Vielzahl weiterer Seltenerdaluminat- und -Gallate der allgemeinen Formel ABCO₄. Gerade die statistische Kationenverteilung ist jedoch die Ursache anisotroper struktureller Veränderungen, die in der gekoppelten Bildung von Einschlüssen und Farbzentren resultieren. Die an sich farblosen Kristalle zeigen eine starke, defektgebundene Absorption im Bereich der UV-Bandkante, wodurch sie in einem tiefen Orangeton erscheinen. Einschlüsse/Streuzentren unterschiedlicher Größe durchsetzen das gesamte Probenvolumen.

Die Nutzung als Lasermedium ist dadurch stark beeinträchtigt, die erreichten Wirkungsgrade liegen um das zwei- bis dreifache unter dem theoretisch möglichen Wert.

Die Beziehungen zwischen Struktur und Stabilität der ABCO₄-Oxide wurden untersucht und die Bedeutung einer gleichmäßigeren Verteilung der positiven Ladungen im Kristallgitter für die Vermeidung von Defekten herausgestellt.

Darauf aufbauend wurden Veränderungen der Schmelzzusammensetzung bei der Czochralski-Züchtung vorgenommen, um eine verbesserte Kristallqualität zu erhalten und entsprechend die Anwendbarkeit als Lasermedium zu steigern.

Abstract

Yb-doped CaGdAlO₄ (CALGO) is a very suitable material for high power ultrashort pulse laser applications. Its outstanding properties comprise a high thermal conductivity and an inhomogeneously broadened Yb-emission band caused by the statistical distribution of the Ca²⁺- and Gd³⁺/Yb³⁺-ions on the same lattice site.

The material crystallizes in the K₂NiF₄-structure along with a wide variety of other rare earth aluminates and gallates with a general formula ABCO₄. However, the statistical cation distribution is the particular reason for a series of anisotropic structural alterations resulting in the coupled formation of inclusions and color centers. The a priori colorless crystals show a strong, defect-related absorption in the range of the UV-band edge that is responsible for their deep orange coloration. Inclusions/scattering centers of different size are present within the whole sample volume.

Applicability as laser medium is strongly restricted thereby, achievable efficiencies are about two to three times lower than the theoretical threshold.

The relations between structure and stability of ABCO₄-oxides were examined and the significance of a more regular positive charge distribution in the crystal lattice was emphasized as crucial to avoid the said defects.

Based on these results variations in melt composition for Czochralski growth were carried out to obtain an improved crystal quality and thus enhance performance of the laser crystals.

Danksagungen

Die Studien zum Thema der vorliegenden Arbeit haben mir reiche neue Einsichten in mineralogische und kristallchemische / -physikalische Zusammenhänge gewährt, die auf anderem Weg und in dieser Fülle nur schwierig zu erhalten möglich gewesen wären. Mein Interesse an dem schönen Gebiet der Festkörperwissenschaften hat sich dadurch sehr verstärkt und bildet hoffentlich auch in Zukunft den Gegenstand meines beruflichen Lebens.

Die Anfertigung dieser Dissertation wurde in Teilen gefördert durch das Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) der Bundesrepublik Deutschland im Rahmen des Teilvorhabens „Femtosekundenlaser höchster Leistung“ (FOKUS, Förderkennzeichen 13N11625), das Teil des Forschungsvorhabens „Ultrakurzpulslaser für die hochpräzise Bearbeitung“ war.

Inhalt

1. Einleitung	1
1.1 Festkörperlaser	1
1.2 Yb ³⁺ als Dotierion.....	2
1.3 ABCO ₄ -Oxide mit K ₂ NiF ₄ -Struktur – Glasartige Eigenschaften in einer kristallinen Matrix	4
1.4 Zielsetzung der Arbeit	8
2. Struktur und Stabilität	10
2.1 Kristallsymmetrie und Morphologie	10
2.2 Kristallstruktur.....	16
2.3 Stabilität.....	23
2.3.1 Geometrische Stabilitätsüberlegungen.....	29
2.3.2 Elektrostatische Stabilitätsüberlegungen	36
2.4 Stabilitätsabschätzung der ABCO ₄ -Kristalle.....	40
2.5 Elektrostatische Ausgleichsmechanismen.....	45
2.5.1 Die A/B-O-Al-Bindung und Schichtladungen.....	45
2.5.2 Die Bedeutung der statistischen Kationenverteilung für die Stabilität.....	46
2.6 Thermomechanische Eigenschaften	49
3. Phasenbeziehungen der ABCO₄-Oxide	52
3.1 Entstehung der Kristallstruktur, Zusammenhang mit Stabilität und Züchtungsprozess	52
3.2 Die ternären Systeme vom Typ AO-B ₂ O ₃ -C ₂ O ₃	54
3.3 Einschlüsse - Orientierung und Morphologie.....	62
3.4 Die Phasenbeziehungen von CaGdAlO ₄ und CaYAlO ₄	69
3.5 Zusammenfassung der Stabilisierungsmechanismen und der Begriff der Überschussanisotropie	77
3.5.1 Eine weitere Interpretation des Toleranzfaktors t Glg. (2-3).....	77
3.5.2 Überschussanisotropie	78
3.5.3 Ursachen der Überschussanisotropie	79

3.5.4 Zusammenhang von Ionengröße und Überschussanisotropie - Kompensationsmöglichkeiten.....	82
3.5.5 Einschlussphasen und Farbzentren bei $\text{CaGdAlO}_4/\text{CaYAlO}_4$ – Zeugnis der Überschussanisotropie	83
4. Kristallisation und Einkristallzüchtung nach dem Czochralski-Verfahren	85
4.1 Kristallisation.....	85
4.1.1 Homogene Keimbildung.....	87
4.1.2 Heterogene Keimbildung.....	89
4.2 Kristallwachstum und Morphologie	91
4.2.1 Die atomare Struktur der Wachstumsfront	93
4.2.2 Wachstumskinetik.....	96
4.2.3 Theorie periodischer Bindungsketten	97
4.3 Transporterscheinungen an der Phasengrenze.....	99
4.4 Konstitutionelle Unterkühlung	102
4.5 Segregation	104
4.6 Das Czochralski-Verfahren	105
4.6.1 Tiegel und Spule.....	128
4.6.2 Thermische Isolation	128
4.6.3 Tiegelfüllung	111
4.6.4 Die geometrische Gestalt der Wachstumsfront	112
4.7 Die Wachstumsfront bei CALGO/CALYO	116
4.8 Standardzüchtungsbedingungen	117
5. Züchtungsexperimente	120
5.1 Streuzentren und Kristallzusammensetzung.....	122
5.1.1 Stöchiometrie der Einwaage und chemische Zusammensetzung	127
5.1.2 Mechanismus der Einschlussbildung und ein möglicher Zusammenhang zu färbenden Gitterdefekten	149
5.1.3 Ätzfiguren	155
5.1.4 Züchtung von CaLuAlO_4	156
5.1.5 Bestimmung des Verteilungskoeffizienten	159
5.1.6 Ergebnis der Züchtungsexperimente.....	181
5.2 Rissbildung	162

5.3 Übersicht der gezüchteten Kristalle.....	189
6. Spektroskopische Materialcharakterisierung und färbende Gitterdefekte	175
6.1 Transmissionsmessungen	175
6.2 Messung der Brechungsindizes	177
6.3 Grundlegende spektrale Eigenschaften von (Yb:)CaGdAlO ₄ und (Yb:)CaYAlO ₄ ..	179
6.4 Farbzentren und Polaronen.....	182
6.4.1 Nachweis der Defekte - Elektronenspinresonanz (ESR)	183
6.4.2 Temperaturbehandlungen	184
6.5 Farbzentren und Materialeigenschaften.....	190
6.5.1 Zusammenhang von Farbzentren und Dotierion – ein reversibler Redoxvorgang	190
6.5.2 Zusammenhang von Kristallfarbe und axialem Temperaturgradient	193
6.5.3 Kristallmorphologie und Fehlstellen.....	193
6.6 Delokalisierte Elektronen auf Sauerstofffehlstellen als Farbursache	196
7. Versuche im Laserbetrieb	201
8. Wärmeleitfähigkeitsmessung	227
9. Ergebnisse der Arbeit	229
Anhang A 1	211
Anhang A 2	214
Anhang A 3	215
Quellenverzeichnis	240
Lebenslauf.....	255

Abbildungsverzeichnis

Abb. 1-1.	Emissionsintensität von Yb:CaGdAlO ₄ und Yb:CaYAlO ₄ im Laserbetrieb	6
Abb. 1-2.	Emissionsintensität von 1 Mol-% Yb:CaYAlO ₄ bei verschiedenen Anregungswellenlängen um 980 nm.....	6
Abb. 1-3.	Koordinationspolyeder der nächsten kationischen Nachbarn um ein zentrales Ca- bzw. Gd/Y/Yb-Ion.....	7
Abb. 1-4.	Kristallqualität von Yb:CaGdAlO ₄ zu Beginn der Arbeit	8
Abb. 2-1.	Symmetrieelemente der Raumgruppe I4/mmm	11
Abb. 2-2.	Symmetrierüst und stereographische Projektion der Symmetrieelemente der Punktgruppe 4/mmm.....	12
Abb. 2-3.	Kristallformen der Punktgruppe 4/mmm	14
Abb. 2-4.	Kristallformen {100}, {101}, {103}, {112} und {001}	15
Abb. 2-5.	Die wichtigsten ABCO ₄ -Materialien	17
Abb. 2-6.	K ₂ NiF ₄ -Struktur am Beispiel von CaGdAlO ₄	18
Abb. 2-7.	Kristallgitter von CaGdAlO ₄ : Abfolge von Schichten mit Perowskit- und Steinsalzstruktur	19
Abb. 2-8.	CALGO-Kristall mit einer Spaltfläche vom Typ {001} und isotrope Rissbildung in der a-a-Ebene	22
Abb. 2-9.	Schichtweises Entmischungsmodell einer ABCO ₄ -Verbindung am Beispiel von SrLaAlO ₄	25
Abb. 2-10.	Darstellung der Ebene (113) mit Ausschnitt der K ₂ NiF ₄ -Struktur	26
Abb. 2-11.	Ausschnitt aus einer kubischen Perowskitstruktur mit Blickrichtung entlang a, b oder c	31
Abb. 2-12.	Inkongruentes Schmelzen von SrLaGaO ₄	33
Abb. 2-13.	Zur Ableitung der K ₂ NiF ₄ - aus der Perowskitstruktur.....	37
Abb. 2-14.	Axiale, basale und mittlere Al-O-Abstände bei unterschiedlichen A/B- Kationenpaaren.....	39
Abb. 2-15.	Zusammenfassende Stabilitätseinschätzung der ABCO ₄ -Materialien.....	41
Abb. 2-16.	Abhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit von der Yb-Dotierung für Yb:CaGdAlO ₄	50
Abb. 3-1.	Freie ABCO ₄ -Spezies in der Schmelze.....	53
Abb. 3-2.	Bildung der P-Schichten aus den ABCO ₄ -Formeleinheiten	53
Abb. 3-3.	Phasenbeziehungen und inkongruentes Schmelzen von SrLaGaO ₄	56
Abb. 3-4.	Ausschnitt aus dem Phasendiagramm des Systems CaO-Al ₂ O ₃	57
Abb. 3-5.	Isothermer Schnitt durch das Zustandsdiagramm des Systems CaO-Nd ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃ bei 1300°C	58
Abb. 3-6.	Phasenbeziehungen im System LaAlO ₃ -SrLaAlO ₄	59

Abb. 3-7. Isothermer Schnitt durch das Zustandsdiagramm des Systems CaO-Y ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃ bei 1400°C.....	60
Abb. 3-8. Peritektisches Gefügeschema.....	61
Abb. 3-9. Handstück des Schriftgranits und Phasendiagramm des Systems Leucit-SiO ₂	61
Abb. 3-10. Stereogramm der Punktsymmetrieelemente von 2/m2/m2/m und 4/mmm	64
Abb. 3-11. Projektion c der Punktsymmetrieelemente aller Untergruppen der Ordnung 2 von 4/mmm	64
Abb. 3-12. Stereogramm der Punktsymmetrieelemente von 12/m1 und 4/mmm.....	65
Abb. 3-13. Projektion c der Punktsymmetrieelemente von 222, mm2, 4 und $\bar{4}$	65
Abb. 3-14. Stereogramm der Punktsymmetrieelemente von $\bar{4}2m$ und 4/mmm.....	66
Abb. 3-15. Stereogramm der Punktsymmetrieelemente von 2/m $\bar{3}$ und 4/mmm	66
Abb. 3-16. Stereogramm der Punktsymmetrieelemente von $\bar{4}3m$ und 4/mmm.....	67
Abb. 3-17. Symmetrisch zulässige Orientierungen der Kristallachsen von Hämatit relativ zu denen von Rutil	68
Abb. 3-18. Typische Erscheinung und Verteilungsmuster der Einschlüsse in CALGO und CALYO	69
Abb. 3-19. Phasenbeziehungen bei etwa 1400°C in den Systemen CaO-Y ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃ und SrO-La ₂ O ₃ -Ga ₂ O ₃	70
Abb. 3-20. Qualitative Darstellung des Schmelzverhaltens und der Phasenbeziehungen einer kongruenten ABCO ₄ -Verbindung in Abhängigkeit des Entmischungstyps	71
Abb. 3-21. Binärer Schnitt durch das ternäre Rahmensystem CaO-Al ₂ O ₃ -Y ₂ O ₃	73
Abb. 3-22. Experimentelle Überprüfung der Phasenbeziehungen im binären System Sr ₂ PrGaO ₅ -(Pr ₄ Ga ₂ O ₉ + SrPrGa ₃ O ₇)	75
Abb. 3-23. K ₂ NiF ₄ -Struktur am Beispiel von CaGdAlO ₄ , A/B-Neunfachkoordination mit P- und S-Anteil sowie gemeinsamer P-S-Ebene.....	80
Abb. 3-24. A/B-kationisches Untergitter der K ₂ NiF ₄ -Struktur	80
Abb. 4-1. Temperaturabhängigkeit der <i>freien Enthalpien</i> G _S einer Schmelze und G _F eines zugehörigen Festkörpers	87
Abb. 4-2. Zur Herleitung des <i>kritischen Keimradius</i> r*	88
Abb. 4-3. <i>Heterogene Keimbildung</i>	90
Abb. 4-4. Modell des Kristallwachstums nach Kossel.....	92
Abb. 4-5. Zusammenhang von Besetzungsdichte der Netzebenen (hkl) und Wachstumsgeschwindigkeit	93
Abb. 4-6. <i>Atomar glattes und atomar rauhes Wachstum</i>	96
Abb. 4-7. <i>Zur Theorie periodischer Bindungsketten (Hartman-Perdok-Theorie)</i>	98
Abb. 4-8. Konzentrationsverlauf einer Schmelzkomponente x im Kristall	101
Abb. 4-9. <i>Zur Konstitutionellen Unterkühlung</i>	102
Abb. 4-10. Aufbau für die <i>Czochralski-Züchtung</i>	106
Abb. 4-11. Verlauf der magnetischen Feldlinien und Schmelztiegel in der Spule	108
Abb. 4-12. Konvektionsmuster der Schmelze im Tiegel bei induktiver Heizung	108

Abb. 4-13. Czochralski-Züchtungsanlage, wie sie für die Züchtungen dieser Arbeit verwendet wurde	110
Abb. 4-14. Blick in den Innenraum der Züchtungsanlage	110
Abb. 4-15. Isolationsaufbau	111
Abb. 4-16. Meniskusform und Kristalldurchmesser	113
Abb. 4-17. Wachstumsfront eines CaGdAlO_4 -Kristalls mit <i>Kernbildung</i>	116
Abb. 4-18. Axialer Temperaturgradient im Isolationsaufbau	117
Abb. 4-19. Zeitlicher Ablauf einer <i>Czochralski-Züchtung</i>	119
Abb. 5-1. Kristallqualität zu Beginn der Arbeit	120
Abb. 5-2. Unterschiede bei der Streuzentrenverteilung	122
Abb. 5-3. c-Längsschnitt durch einen Yb:CALGO-Kristall	123
Abb. 5-4. a-Längsschnitt durch einen Yb:CALGO-Kristall	124
Abb. 5-5. Typische Einschlussverteilung entlang morphologisch bedeutsamer Flächentypen	125
Abb. 5-6. Dunkelfeldmikroskopische Aufnahmen einschlussreicher Zonen.....	125
Abb. 5-7. Dunkelfeldmikroskopische Aufnahmen verschiedener Größenfraktionen von Einschlüssen	126
Abb. 5-8. Position der erprobten Einwaagestöchiometrien im Phasendiagramm des Systems $\text{CaO-Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$	129
Abb. 5-9. Dunkelfeldmikroskopische und REM-Aufnahmen der $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ -Einschlüsse...	133
Abb. 5-10. Zur Bildung der $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ -Einschlüsse	134
Abb. 5-11. Ca-, Al- und Gd-Kartierungen (EDRA) der $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ -Einschlüsse und der umgebenden Matrix.....	135
Abb. 5-12. Einschluss in $\text{Sr}_{0,01}\text{Ca}_{0,99}\text{Gd}_{1,01}\text{AlO}_{4,015}$	137
Abb. 5-13. Unterschied im Farbeindruck zwischen Kristallen mit stöchiometrischer Schmelzeinwaage und Schmelzen der Zusammensetzung $\text{Ca}_{0,945}\text{Gd}_{1,065}\text{AlO}_{4,0425}$	138
Abb. 5-14. Einschluss mit Entmischungstextur (myrmekitisch).....	140
Abb. 5-15. Yb:CALGO-Kristall mit Schmelzzusammensetzung $\text{Ca}_{0,945}\text{GdAlO}_{3,945}$	143
Abb. 5-16. Farblose Yb:CALGO-Kristalle	145
Abb. 5-17. An Ir-Stange gezüchteter, undotierter CaYAlO_4 -Kristall	146
Abb. 5-18. Undotierter CaYAlO_4 -Kristall	147
Abb. 5-19. Polierte Scheibe aus einem undotiertem CALYO-Kristall	147
Abb. 5-20. Röntgendiffraktogramme von (Yb:)CALGO-Einkristall- und gesinterten Pulvern	149
Abb. 5-21. Zur Bildung von $\text{CaGd}_2\text{Al}_2\text{O}_7$ - und Gd_2O_3 -Einschlüssen in CaGdAlO_4	150
Abb. 5-22. Vergleich einer $\text{CaGd}_2\text{Al}_2\text{O}_7$ - und einer CaGdAlO_4 -Elementarzelle	152
Abb. 5-23. Ätzfiguren einschlussreicher Zonen.....	156
Abb. 5-24. Kristallzüchtungsergebnis aus einer Schmelze der Zusammensetzung CaLuAlO_4	157

Abb. 5-25. Röntgendiffraktogramm des aus der Schmelzzusammensetzung CaLuAlO_4 kristallisierten Materials	158
Abb. 5-26. Gesinterte CaGdAlO_4 -Pulver	161
Abb. 5-27. Qualitative Charakterisierung von Verspannungen im Material durch interferometrische Darstellung der Wellenfrontverzerrung	162
Abb. 5-28. Quantitative interferometrische Darstellung der Wellenfrontverzerrung	163
Abb. 5-29. Anomale Interferenzfarben infolge <i>spannungsinduzierter Doppelbrechung</i>	163
Abb. 5-30. <i>Spannungsdoppelbrechung</i> entlang einschlusreicher Zonen.....	164
Abb. 5-31. Gezogener <i>Flaschenhals</i> zur Vermeidung von Zweitkörnern	165
Abb. 5-32. Rissfreier Yb:CALGO-Kristall ohne Zweitkörner	166
Abb. 6-1. Transmissionsmessungen in Zonen verschiedener Streuzentrendichte an einer Yb:CALGO-Scheibe	177
Abb. 6-2. Dispersionskurven für CALGO und CALYO	178
Abb. 6-3. Polarisierte Transmissionspektren von 280 – 1200 nm einer farblosen und einer orangen Yb:CALGO-Probe.....	180
Abb. 6-4. Zustandekommen einer breiten Absorptionsbande durch den Überlapp mehrerer eng benachbarter Einzelabsorptionen	182
Abb. 6-5. <i>Absorptionswirkungsquerschnitte</i> $\sigma(\lambda)$ des Yb^{3+} -Ions in CaGdAlO_4 und CaYAlO_4	182
Abb. 6-6. Auswirkung verschiedener Temperaturen auf CaGdAlO_4 -Material beim Tempern an Luft.....	185
Abb. 6-7. Große Yb:CALGO-Probe vor dem Tempern und nach dem Tempern im Vakuum.....	185
Abb. 6-8. Kleine Yb:CALGO-Probe vor dem Tempern und nach dem Tempern im Vakuum.....	185
Abb. 6-9. Transmissionspektren im Bereich der <i>Pseudobandlücke</i> von verschieden getemperten Yb:CALGO-Proben.....	186
Abb. 6-10. Temperaturabhängigkeit des Vakuumtempers auf die Transmission zwischen 280 und 700 nm	187
Abb. 6-11. Transmissionspektren im Bereich der <i>Pseudobandlücke</i> von verschieden getemperten Yb:CALYO-Proben.....	188
Abb. 6-12. <i>Extinktionskoeffizienten</i> $\alpha(\lambda)$ dreier verschieden getemperter Yb:CALGO-Proben	189
Abb. 6-13. Extinktionskurven von zwei verschiedenen Yb-dotierten CALYO-Kristallen im Bereich der Bandlücke	191
Abb. 6-14. <i>Extinktionskoeffizienten</i> im Bereich 900 – 1050 nm verschieden getemperter Yb:CALGO-Proben aus demselben Kristall.....	192
Abb. 6-15. Stereographische Darstellung der F-Flächen von CaYAlO_4 und theoretische Wachstumsmorphologien für CALYO-Kristalle.....	194
Abb. 6-16. Nächste Nachbarn eines Elektrons e^- auf einer gekoppelten Ca/Gd (1)-O (1)-Fehlstelle in CaGdAlO_4	197

Abb. 7-1.	Lasertests: 5 Mol-% Yb:CALGO-Segment, aus dem in den markierten Bereichen Proben für Versuche im Laserbetrieb hergestellt wurden.....	201
Abb. 7-2.	Differenzielle Wirkungsgrade.....	203
Abb. 7-3.	Maximal erzielbare Laserleistung.....	203
Abb. A 1-1.	CaGdAlO ₄ -Kristall, wie er zu Beginn der Arbeit den Normalfall darstellte ...	211
Abb. A 1-2.	Farbloser CaGdAlO ₄ -Kristall mit Rissen.....	211
Abb. A 1-3.	Farbloser CaGdAlO ₄ -Kristall mit Rissen.....	211
Abb. A 1-4.	Hellgelber CaGdAlO ₄ -Kristall.....	212
Abb. A 1-5.	Hellgelber CaGdAlO ₄ -Kristall.....	212
Abb. A 1-6.	Hellgelber CaGdAlO ₄ -Kristall.....	212
Abb. A 1-7.	Großer farbloser CaGdAlO ₄ -Kristall mit Rissen.....	212
Abb. A 1-8.	Großer farbloser CaGdAlO ₄ -Kristall mit wenigen Rissen.....	212
Abb. A 1-9.	Großer farbloser CaGdAlO ₄ -Kristall mit Rissen.....	213
Abb. A 1-10.	Großer farbloser CaGdAlO ₄ -Kristall mit Rissen.....	213
Abb. A 1-11.	Großer farbloser CaGdAlO ₄ -Kristall ohne Risse.....	213
Abb. A 1-12.	Großer farbloser CaGdAlO ₄ -Kristall ohne Risse.....	213
Abb. A 1-13.	Großer farbloser CaGdAlO ₄ -Kristall ohne Risse.....	213
Abb. A 2-1.	Lauebilder der wichtigsten Kristallorientierungen von CaGdAlO ₄ / CaYAlO ₄	214

Tabellenverzeichnis

Tab. 2-1.	Gitterplätze mit ihren Punktsymmetrien.....	21
Tab. 2-2.	Gitterkonstanten einiger K_2NiF_4 -Verbindungen.....	21
Tab. 2-3.	Schmelzpunkte einiger K_2NiF_4 -Verbindungen.....	24
Tab. 2-4.	Phasenumwandlungstemperaturen und Schmelzpunkte einiger Seltenerdperowskite	27
Tab. 2-5.	Vergleich der Gitterkonstanten einiger $ABCO_4$ -Verbindungen samt zugehöriger P- und S-Phasen	30
Tab. 2-6.	Toleranzfaktoren einiger $ABCO_4$ -Kristalle	32
Tab. 2-7.	Stabilitäten der $ABCO_4$ -Kristalle nach den Kriterien i) – iii).....	33
Tab. 2-8.	Struktureigenschaften von $CaGdAlO_4/CaYAlO_4$	44
Tab. 2-9.	Nahordnungsparameter einiger Kalziumaluminate	47
Tab. 3-1.	Potenzielle Einschlussphasen	63
Tab. 3-2.	Einschlussphasen und Orientierung zur Matrix.....	67
Tab. 4-1.	Züchtungsparameter zu Beginn dieser Arbeit (sog. Standardbedingungen)	118
Tab. 5-1.	Übersicht – Potenzielle Einschlussphasen in $CaGdAlO_4/CaYAlO_4$	123
Tab. 5-2.	In dieser Arbeit erprobte Modifikationen der Einwaage	128
Tab. 5-3.	EMA eines undotierten $CaGdAlO_4$ -Kristalls aus stöchiometrischer Schmelze	131
Tab. 5-4.	EMA eines 2 Mol-% Yb-dotierten CALGO-Kristalls mit $Ca_{1,1}GdAlO_{4,1}$ - Schmelzstöchiometrie	132
Tab. 5-5.	EMA der $Ca_3Al_2O_6$ -Einschlüsse in $Ca_{1,1}GdAlO_{4,1}$	133
Tab. 5-6.	EMA eines 5 Mol-% Yb-dotierten CALGO-Kristalls bei $CaGd_{1,01}AlO_{4,015}$ -Einwaage	136
Tab. 5-7.	EDRA eines groben Einschlusses in $Sr_{0,01}Ca_{0,99}Gd_{1,01}AlO_{4,015}$	138
Tab. 5-8.	EMA eines 9,5 Mol-% Yb-dotierten $Ca_{0,945}Gd_{1,065}AlO_{4,0425}$ -Kristalls.....	139
Tab. 5-9.	EMA im <i>Sekundärelektronenbild</i> dunkler gefärbter Einschlussbereiche.....	140
Tab. 5-10.	EMA im <i>Sekundärelektronenbild</i> heller gefärbter Einschlussbereiche.....	141
Tab. 5-11.	EMA eines farblosen Yb:CALGO-Kristalls.....	144
Tab. 5-12.	EMA eines undotierten $CaYAlO_4$ -Kristalls.....	148
Tab. 5-13.	Verteilungskoeffizienten $k_D(Yb)$ für CALGO und CALYO	160
Tab. 5-14.	Übersicht der gezüchteten Kristalle.....	169 - 174
Tab. 6-1.	Koordinaten der nächsten Nachbarn eines Elektrons auf einer O (1)-Fehlstelle	198

Abkürzungen

Alle benutzten Abkürzungen sind im Text an der jeweiligen Stelle ihres ersten Auftretens und teilweise mehrfach erläutert, dennoch sollen die wichtigsten hier gesondert aufgeführt werden.

CALGO:	CaGdAlO ₄
CALYO:	CaYAlO ₄
EDRA:	Energiedispersive Röntgenanalytik
EMA:	Elektronenstrahlmikroanalyse
ESR:	Elektronenspinresonanz
REM:	Rasterelektronenmikroskop(ie)
UKP-:	Ultrakurzpuls-
YAG:	Yttrium-Aluminium-Granat (Y ₃ Al ₅ O ₁₂)

1. Einleitung

Ausgehend von der Motivation, kristalline *Festkörperlaser* zu konstruieren, erweist sich Yb^{3+} als ein laseraktives Ion mit zahlreichen interessanten Eigenschaften und ganz eigenen Vorzügen. Der Einfluss von statistischer Variation in seinem Kristallfeld auf die spektroskopischen Eigenschaften macht insbesondere Oxide der allgemeinen Formel ABCO_4 in der K_2NiF_4 -Struktur zu geeigneten Yb-Wirtsgittern für Hochleistungs-Ultrakurzpuls-(UKP)-Laser. Verfärbungen und Einschlussbildungen begrenzten jedoch die Kristallqualität in einem Maß, das es bisher nicht gestattete, über das volle Potenzial dieser Materialien zu verfügen.

1.1 Festkörperlaser

Die von A. Einstein (1917) vorhergesagte stimulierte Emission führte zu der Idee, die Erzeugung einer Besetzungsumkehr in einem absorbierenden Medium zur Verstärkung von Strahlung im entsprechenden Energiebereich auszunutzen. Erstmals verwirklicht wurde dieses Konzept bei Mikrowellen von J. P. Gordon et al. (1954). Sie bezeichneten den erzielten Effekt als *Mikrowellenverstärkung durch die stimulierte Emission von Strahlung* bzw. „Microwave Amplification by Stimulated Emission of Radiation“ (Maser), wobei Ammoniak-Moleküle (NH_3) die absorbierende und emittierende Spezies darstellten. Der große Vorteil des Verfahrens besteht neben der hohen Intensität in der Kohärenz und Monochromatizität („Einfarbigkeit“) der ausgesandten Strahlung.

Im Jahr 1960 gelang es T. H. Maiman erstmals, dieselbe Art der Lichtverstärkung im Bereich des Sichtbaren vorzuweisen, wobei er rotes Licht der Wellenlängen 692,9 nm und 694,3 nm erhielt. In Anlehnung an den Maser wurde seine Entdeckung als *Lichtverstärkung durch die stimulierte Emission von Strahlung* bzw. „Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation“ oder kurz als *Laser* bekannt. Als Verstärkungsmedium nutzte er $\text{Cr}^{3+}:\text{Al}_2\text{O}_3$ (Rubin), womit der erste *Laser* bereits ein *Festkörperlaser* war.

In der Folgezeit wurde die Bandbreite der zur Verfügung stehenden Lasermedien stetig erweitert, so existieren Gaslaser (u. a. Helium-Neon-Laser oder auf Basis von CO_2), Flüssigkeits-/Farbstofflaser und zahlreiche weitere auf Kristallen oder auch Gläsern basierende *Festkörperlaser*. Eine Einführung in die Grundlagen des Laserprinzips sowie einen Überblick über die Vielfalt der unterschiedlichen Lasermedien und deren Funktionsweise geben z. B. Eichhorn (2013) oder auch Kneubühl & Sigrist (1991).

Festkörperlaser sind in der heutigen Zeit mit der wichtigste Lasertyp, da sie aufgrund ihrer großen Wärmeleitfähigkeit die Erzeugung hoher Strahlleistungen erlauben. Die im Vergleich zu Gas- oder Flüssigkeitslasern geringe Beweglichkeit der Atome/Ionen ist zudem verantwortlich für die hohe Strahlgüte, wobei die Periodizität eines Kristalls hier nochmals einen Vorteil gegenüber Gläsern bringt.

Ein Laserkristall oder ein Glas muss hochtransparent in einem möglichst großen Spektralbereich sein und eine optisch anregbare Spezies enthalten. Hierfür werden meistens 3d-Übergangsmetalle wie Ti^{3+} oder Cr^{3+} und Lanthanide/Seltenerden (SE) wie Nd^{3+} , Ho^{3+} ,

Er^{3+} , Tm^{3+} oder Yb^{3+} genutzt. Für die letzten vier Ionen wurde erstmalig von Johnson et al. (1965) Laseraktivität beschrieben.

Im jeweiligen Kristallfeld bzw. der Koordinationsumgebung kommt es zur Aufhebung der Entartung der 3d- bzw. 4f-Niveaus, so dass Energieübergänge innerhalb des Orbitals möglich werden. Die auftretenden Energieniveauunterschiede liegen dann fast alle im Bereich UV-VIS-NIR, der für die meisten Anwendungen am wichtigsten ist. Die Orbitale sind außerdem nicht an chemischen Bindungen beteiligt, was ansonsten zur Destabilisierung des Kristallgitters führen und den Einfluss des Wirtsgitters auf die Breite der Aufspaltung stark erhöhen würde.

Bei den Seltenerden sind die 4f-Niveaus durch besetzte 5s- und 5p-Orbitale abgeschirmt, während dieser Effekt bei 3d-Ionen entfällt. Dadurch ist die Kopplung ans Kristallfeld und Gitterschwingungen bei ersteren schwächer ausgeprägt. SE-dotierte Kristalle zeigen daher im Allgemeinen schärfer begrenzte Absorptions- und Emissionslinien als Kristalle, die mit Übergangsmetallen dotiert sind und die Lage dieser Banden variiert weniger bei einem Wechsel des Wirtsmaterials. Auch strahlungslose Zerfallsvorgänge spielen eine geringere Rolle, was sich günstig auf den Wirkungsgrad auswirkt.

Gläser zeigen dagegen aufgrund der fehlenden Ordnung eine ganz besonders große (inhomogene) Linienverbreiterung und haben i. d. R. eine wesentlich schlechtere Wärmeleitfähigkeit.

1.2 Yb^{3+} als Dotierion

Das Yb^{3+} -Ion absorbiert Strahlung der Wellenlänge 980 nm (Pumpwellenlänge) und emittiert bei 1030 nm (Laserwellenlänge). Diese Energiedifferenz ist sehr klein und damit die Wirksamkeit, mit der die Pump- in Laserstrahlung gewandelt wird, sehr hoch. Bei ähnlicher Emissionswellenlänge ist Nd^{3+} mit höherenergetischer Strahlung zu pumpen, so dass Yb^{3+} -dotierte Materialien effizienter eingesetzt werden können (Brenier 2001). Die Wärmebelastung des Lasermaterials ist bei Verwendung von Yb zudem besonders schwach.

Grund dafür ist das Energieniveauschema des Yb^{3+} -Ions, das wesentlich einfacher als das des Nd^{3+} aufgebaut ist. Es besteht für 4f nur aus dem $^2\text{F}_{7/2}$ -Grundzustand und dem angeregten $^2\text{F}_{5/2}$ -Zustand (Dieke & Crosswhite 1968), die ihrerseits im Kristall noch über eine gewisse Feinstruktur infolge *Stark-Aufspaltung* verfügen. Die Anzahl verschiedener Relaxationswege ist somit gering und das *obere Laserniveau* liegt energetisch sehr nah am Pumpniveau.

Eine weitere Folge der einfachen spektroskopischen Struktur ist das Ausbleiben von kooperativen Prozessen zwischen mehreren Yb-Ionen (*Konzentrationslöschung*, *Absorption aus angeregten Zuständen* („excited state absorption“ (ESA))), so dass hohe Dotierungen verwendet werden können (Peters 2009).

Aufgrund der Lanthanidenkontraktion ist die Abschirmung der 4f-Orbitale des Yb gegenüber dem Kristallfeld im Vergleich zu anderen Seltenerdelementen geringer ausgeprägt. Die resultierende (homogene) Verbreiterung der Absorptionsbande eignet sich gut, um den Kristall mit einer Laserdiode zu pumpen, die im Betrieb aufgrund von Wärmeentwicklung eine langsame Drift ihrer Maximalwellenlänge erfährt.

Ein gewisser Nachteil ergibt sich dennoch mit dem geringen Energieunterschied zwischen Pump- und Laserstrahlung: Durch teilweisen Überlapp der Absorptions- und Emissionsbanden tritt oft eine gewisse Reabsorption von emittierter Strahlung auf, was die notwendige Pumpleistung zum Erreichen von Lasertätigkeit erhöht. Auch ist das *untere Laserniveau* energetisch nah am Grundzustand gelegen, weswegen es eine hohe thermische Bevölkerung aufweist. Dieser Effekt stärkt ebenfalls die Reabsorption.

Der Einfluss des Kristallfeldes verschiedener Wirtsgitter auf die *Stark-Aufspaltung* von Yb^{3+} mit dem Ziel, die für den jeweiligen Zweck am besten geeignete Matrix auszuwählen zu können, wird von Haumesser et al. (2001) beschrieben.

Wie bereits im Fall von Gläsern erwähnt, ist die statistische Variation der Umgebung des Yb-Ions im Medium ein Effekt, der Absorptions- und Emissionsbanden inhomogen verbreitert, während beispielsweise Gitterschwingungen zu einer homogenen Verbreiterung beitragen.

Entsprechend variieren aber auch die Lebensdauern der Energieniveaus in einem großen Bereich um einen Mittelwert, was die Wahrscheinlichkeit der Strahlungsemission auf Kosten der Intensität wesentlich erhöht. Lasermedien mit breiten Emissionsbanden eignen sich also zur Erzeugung ultrakurzer Laserpulse und bieten einen großen Bereich, in dem die abgestrahlte Wellenlänge gewählt werden kann. Man spricht dann von einem großen *Durchstimmbarkheitsbereich*.

Yb-dotierte Gläser eignen sich zwar auch zur Herstellung von UKP-Lasermaterialien, sie haben jedoch den großen Nachteil, dass ihre Wärmeleitfähigkeit im Vergleich zu Kristallen sehr klein ist. Für leistungsstarke Anwendungen, bei denen es auf kurze Pulse ankommt, müssen daher kristalline Verstärkungsmedien zur Verfügung stehen. So ist dies vor allem bei der hochpräzisen Materialbearbeitung gefordert. Weitere Anwendungsfelder für (Hochleistungs)-UKP-Laser, in denen geeignete Kristalle eine wichtige Rolle übernehmen, liegen in der Augenheilkunde, bei der Untersuchung zellbiologischer Vorgänge oder auch bei der Ultrakurzzeitspektroskopie (z. B. Hutchinson et al. 1994, Sibbett et al. 2012 und Demtröder 2007).

Yb-dotierte (Hochleistungs-UKP)-Laserkristalle sind vielfach in der Literatur beschrieben. Wichtige Vertreter liegen in Granatstruktur vor, wie $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (YAG) oder $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (LuAG) (Lacovara et al. 1991, Brenier et al. 2006). Die monoklinen Zweifachwolframate $\text{KY}(\text{WO}_4)_2$ (KYW) und $\text{KGd}(\text{WO}_4)_2$ (KGW) (Killi et al. 2005, Major et al. 2006) sind ebenso wie Borate und Vanadate (z. B. $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4$ (YAB) und YVO_4 , vgl. Rivier et al. 2008, Kränkel et al. 2007) weitere bedeutende Materialien. Fluoride (CaF_2 und SrF_2 ; vgl. Wentsch et al. 2014, Siebold et al. 2007) finden Verwendung und Sesquioxide (Sc_2O_3 , Y_2O_3 und besonders Lu_2O_3) sind wegen ihrer herausragenden Wärmeleitfähigkeiten von großem Interesse (Mix 1999, Peters 2009, Loiko et al. 2015). Auch silikatische Materialien wie Sc_2SiO_5 (SSO) und $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ (CAS) werden untersucht (Zheng et al. 2008, Jaffres 2013).

Einen Überblick über Yb-dotierte Laserkristalle allgemein gibt A. Brenier (2001), eine vergleichende Studie ist bei Wentsch (2016) zu finden.

Druon et al. (2007) berichten über verschiedenste Laserkristalle für Ultrakurzpulzwecke.

1.3 ABCO₄-Oxide mit K₂NiF₄-Struktur – Glasartige Eigenschaften in einer kristallinen Matrix

Als wichtigste Eigenschaften zur Erzeugung ultrakurzer Laserpulse bei hoher Leistung stellen sich nach den Erläuterungen in 1.2 die möglichst große Emissionsbandbreite und eine hohe Wärmeleitfähigkeit heraus.

Konkret gilt für die zeitliche und spektrale Halbwertsbreite Δt und $\Delta \nu$ der Intensitätsverteilung eines Laserpulses $\Delta t \Delta \nu \geq c$, wobei $c \approx 0,44$ bei einem Gaußschen Strahlprofil ist (Kneubühl & Sigrist 1991). Steigt also die Emissionsbandbreite und damit $\Delta \nu$, dann werden umso kleinere Werte Δt möglich.

Sämtliche der angeführten Materialien haben jedoch entweder hohe Wärmeleitfähigkeiten und relativ geringe spektrale Bandbreiten, oder aber es liegt der entgegengesetzte Fall vor. In einem fest gebundenen Ionenkristall mit hochsymmetrischer Struktur, der nur aus wenigen verschiedenen Ionen besteht wie z. B. beim kubischen Lu₂O₃, ist Variation der Yb-Umgebung schwach ausgeprägt. Gitterschwingungen, die das Kristallfeld modifizieren, haben kleine Amplituden und sind sehr stark gerichtet, so dass Spektrallinien nur wenig verbreitert werden. Dafür ist gerade deswegen mit einer hohen Wärmeleitfähigkeit zu rechnen. Man muss sich also trotz eines gewissen Spielraums meistens zwischen sehr hohen Leistungen und ultrakurzen Pulsen der emittierten Strahlung entscheiden.

Wenn jedoch die Möglichkeit bestünde, die große Vielfalt der Umgebungen, denen ein laseraktives Ion in einem Glas ausgesetzt ist, in einem Kristall mit ausreichend hoher Wärmeleitfähigkeit vorzufinden, wäre dies ein entscheidender Vorteil für Yb-dotierte Hochleistungs-UKP-Laser.

Eine Möglichkeit zur Lösung besteht in der Nutzung von kristallinen Wirtsmaterialien, bei denen einer oder mehrere Gitterplätze von verschiedenen Ionen mit statistischer Verteilung besetzt sind. Wird das Dotierion auf ebendiesem Platz eingebaut, kann man auf eine mit Gläsern vergleichbare Linienverbreiterung der Laseremission bei deutlich größerer Wärmeleitfähigkeit hoffen.

Die ABCO₄-Oxide mit K₂NiF₄-Struktur (Raumgruppe I4/mmm), bei denen A = Ca²⁺ oder Sr²⁺, B eine Seltenerde SE³⁺ und C = Al³⁺ oder Ga³⁺ ist, besitzen eine statistische Verteilung von A²⁺ und B³⁺ auf demselben Gitterplatz. Demnach sollten sie sich auch für die Dotierung mit Yb eignen. Eine umfassende Beschreibung der Eigenschaften wird von Pajaczkowska & Gloubokov (1998) vorgestellt.

Zunächst als Substratmaterial für die epitaktische Aufwachsung von Hochtemperatur-Supraleitern in dünnen Schichten interessant (z. B. Brown et al. 1990, Scheel et al. 1991) rückt später die Eignung als Lasermaterial in den Blick (vgl. Karbowski & Rudowicz 2011).

Züchtungsexperimente zeigen, dass zahlreiche Vertreter der ABCO₄-Oxide inkongruent schmelzen und zur Entmischung neigen, was ihre Herstellung erschwert (z. B. Dabkowski et al. 1993, Uecker et al. 1997, Becerra-Toledo & Marks 2010).

Dagegen erweisen sich CaGdAlO₄ (CALGO) und CaYAlO₄ (CALYO) als stabile, annähernd kongruent schmelzende Verbindungen mit einer guten Wärmeleitfähigkeit, so dass seit weit

über 10 Jahren eine Vielzahl an Arbeiten zu Züchtung, Eigenschaften und Laserverhalten beider Substanzen erschienen ist. Aus dem Literaturbestand können daher nur einige Werke beispielhaft genannt werden.

Sawada et al. stellen 1998 eine detaillierte Beschreibung der Kristallstruktur von CALGO vor mit einer Bestätigung im Jahr 2000 von Vasylechko et alii.

Das erste Mal als Laserkristall wird CaGdAlO_4 mit Nd^{3+} dotiert von Lagatskii et al. (1997) erwähnt.

Lasertätigkeit von Yb:CALGO ist durch Petit et al. (2005) erstmals demonstriert worden, einen diodengepumpten Laser konstruierten Zaouter et al. (2006) mit Pulsdauern bis 47 fs. 40 fs-Pulse werden 2012 von Agnesi et al. erzeugt. Grundlegende Ergebnisse zu Züchtung und Kristallqualität sind in den Dissertationen von J. Petit (2006), P. O. Petit (2010) und A. Jaffres (2013) zu finden.

Die Züchtung und spektroskopischen Eigenschaften von Yb:CALYO sind z. B. von Petit et al. (2008) und Li et al. (2010) untersucht worden, die Kristallstruktur von Shannon et al. (1992) und Lasertätigkeit konnten u. a. Li et al. (2011) nachweisen.

Beil et al. (2013) und Tan et al. (2011) schließlich erhalten hohe Wirkungsgrade und einen *Durchstimmbarkeitsbereich* von 90 nm bzw. 50 nm für Yb:CALGO bzw. Yb:CALYO.

Die inhomogene Linienverbreiterung

Der letzte Punkt zeigt nochmals die wesentliche Besonderheit der Yb-dotierten ABCO_4 -Oxide hinsichtlich der Anwendung im Laser. Die sonst nur bei Gläsern auftretende inhomogene Verbreiterung von Absorptions- und Emissionsbanden ist bei CALGO und CALYO außerordentlich groß, was sich positiv auf die Kürze der erreichbaren Pulse auswirkt.

Die statistische A/B-Kationenverteilung auf ein und demselben Gitterplatz wirkt also tatsächlich sehr stark auf die spektroskopischen Eigenschaften ein. Gleichzeitig haben die *Emissionswirkungsquerschnitte* zwischen 995 und 1045 nm auch noch fast den gleichen Wert, so dass die Strahlungsintensität im gepulsten Betrieb oder beim Durchstimmen konstant bleibt. Die folgende Abbildung zeigt Emissionskurven beider Materialien.

Aus der Aufnahme von Emissionsspektren bei tiefen Temperaturen ergibt sich, dass die Breite der Bande erhalten bleibt, was ihren Ursprung durch eine „statische“ Eigenschaft des Gitters wie die Kationenverteilung unterstreicht.

Ferner weisen Petit et al. (2008) darauf hin, dass das Plateau in Abb. 1-1 nicht aus der Überlagerung der einzelnen Emissionsspektren von vielen verschiedenen Yb-Umgebungen herrührt. Vielmehr existieren zwei „Typen“ von Yb-Umgebungen, deren Addition das breite, gleichmäßige Emissionsprofil verursacht. In Abb. 1-2 sind die Emissionsspektren für verschiedene Anregungswellenlängen zwischen 978,3 und 982,3 nm bei 10 K in 1 Mol-% Yb:CALYO gezeigt, die zu den zwei verschiedenen Umgebungstypen gehören.

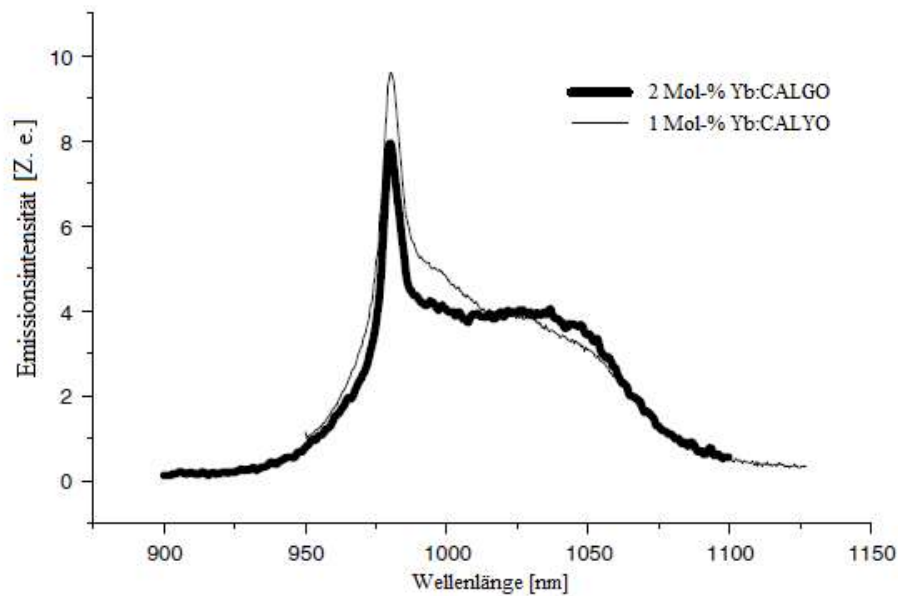


Abb. 1-1. Emissionsintensität von Yb:CaGdAlO₄ und Yb:CaYAlO₄ im Laserbetrieb. Die Einheit der Intensität ist in Zählereignissen (Z.e.) des Detektors angegeben. Bildquelle: Petit et al. (2008).

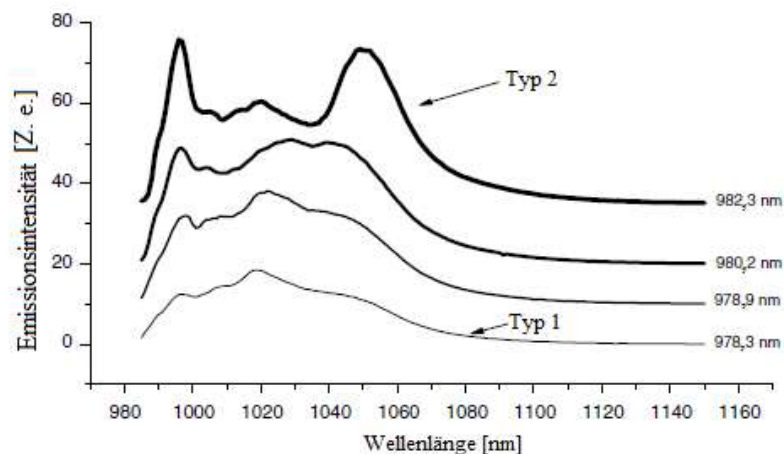


Abb. 1-2. Emissionsintensität von 1 Mol-% Yb:CaYAlO₄ bei verschiedenen Anregungswellenlängen um 980 nm. Zwei verschiedene Umgebungstypen des Yb³⁺-Ions führen zu der plateauförmigen Emissionsbande in Abb. 1-1. Die Spektren bei Anregung mit 978,9 und 980,2 nm sind Überlagerungen der Typen 1 und 2, wobei jeweils der eine und der andere Typ dominieren. Die Einheit der Intensität ist in Zählereignissen (Z.e.) des Detektors angegeben. Bildquelle: Petit et al. (2008).

Mit steigendem Yb-Gehalt nimmt die Bedeutung des Typs 1 zu, so dass eine von beiden Umgebungen sich bevorzugt um Yb zu bilden scheint (Petit et al. 2008).

Da es nur eine Ca- bzw. Gd/Y/Yb-Position im Kristallgitter gibt, ist die Koordination der nächsten Sauerstoffnachbarn überall dieselbe und kann nicht zur Verbreiterung der Emissionsbande beitragen. Wichtiger ist die zweite Koordinationssphäre der nächsten kationischen Nachbarn. In der folgenden Abbildung ist die Koordination eines Yb-Ions im Kristallgitter von CaGdAlO₄ gezeigt.

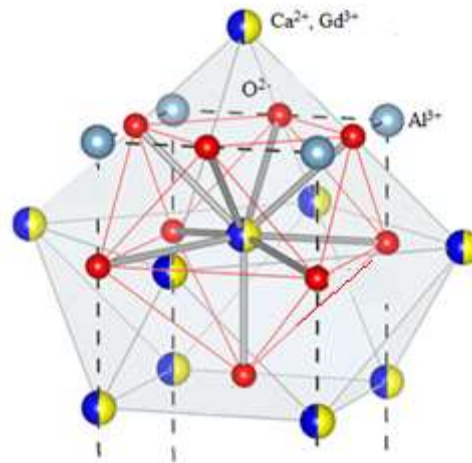


Abb. 1-3. Koordinationspolyeder der nächsten kationischen Nachbarn um ein zentrales Ca- bzw. Gd/Y/Yb-Ion. Zeichnung mit VESTA, siehe Momma & Izumi (2011). Strukturdaten von Sawada et al. (1998).

Auffällig ist der Unterschied in den Abständen der kationischen Nachbarn zum zentralen Ion. Nach P. O. Petit et al. (2008) beträgt der Abstand zwischen Zentrum und Spitze der Koordinationsfigur $3,37 \text{ \AA}$, während er zu den anderen acht Kationen $3,64 \text{ \AA}$ beträgt. Dementsprechend ist der Einfluss der Spitzenkationen auf das Kristallfeld des Ions im Zentrum des Polyeders am größten. Je nach dem also, ob an der Spitze ein Ca^{2+} - oder ein $\text{Gd}^{3+}/\text{Y}^{3+}$ -Ion liegt, können auf diese Weise die zwei Umgebungstypen definiert werden, die durch statistische Variation der übrigen acht Nachbarn noch zusätzlich etwas modifiziert werden. Es bestehen 2^8 Möglichkeiten, die übrigen acht Plätze der Koordinationsumgebung mit Ca^{2+} oder $\text{Gd}^{3+}/\text{Y}^{3+}$ zu belegen, so dass insgesamt $2 \cdot 2^8 = 2^9$ verschiedene Kombinationen existieren. Am häufigsten tritt der Umstand ein, dass vier Ca^{2+} - und fünf $\text{Gd}^{3+}/\text{Y}^{3+}$ -Ionen die Umgebung aufbauen oder umgekehrt. Dies ergibt sich aus der Anzahl an Realisierungsmöglichkeiten, neun Plätze mit zweierlei Gegenständen zu belegen, also aus den Binomialkoeffizienten „9 über k“ ($1 \leq k \leq 9$).

Die einfache Energieniveaustruktur des Yb^{3+} im Kristallfeld ist dafür verantwortlich, dass kompliziertere Abhängigkeiten des Emissionsspektrums von der Anregungsenergie ausbleiben und das sanfte Profil in Abb. 1-1 entsteht.

Aufgrund der strukturellen Gemeinsamkeiten sollten die beschriebenen Erscheinungen bei allen ABCO_4 -Oxiden mit K_2NiF_4 -Struktur auftreten, sobald sie mit Yb dotiert werden.

Die spektroskopischen Eigenschaften des Yb^{3+} -Ions in CaGdAlO_4 und CaYAlO_4 sind also herausragend im Vergleich zu anderen Wirtsgittern. Die Wärmeleitfähigkeit beträgt etwa 6 W/mK nach Petit et al. (2005) (vgl. auch Kap. 8), so dass beide Kristalle die guten Eigenschaften von glasartigen und kristallinen Lasermedien kombinieren.

1.4 Zielsetzung der Arbeit

Um das hohe Potenzial von Yb:CaGdAlO_4 und Yb:CaYAlO_4 für Hochleistungs-UKP-Laseranwendungen ausschöpfen zu können, war das Ziel dieser Arbeit die Herstellung hochtransparenter, defektfreier Einkristalle.

In allen bisherigen Veröffentlichungen zur Züchtung der Substanzen, so auch in den Dissertationen von J. Petit (2006), P. O. Petit (2010) und A. Jaffres (2013), werden stets gelblich-orange verfärbte Kristalle mit einer hohen Dichte an bis dahin unidentifizierten kleinen Einschlüssen beschrieben. An sich würde man farblose Kristalle erwarten, da im sichtbaren Bereich von der Zusammensetzung her keine Absorptionen zu erwarten sind (vgl. Kap. 6.3). Somit liegt die Existenz von färbenden Gitterdefekten nahe, die die Effizienz im Laserbetrieb ggf. empfindlich stören, falls sie die Lebensdauern der angeregten Yb-Niveaus beeinflussen. Fremdphaseneinschlüsse können wiederum als Lichtstreuungszentren wirken und aufgrund unterschiedlicher Wärmeausdehnung Rissbildungen im Wirtskristall begünstigen.

Die genaue Ursache sowohl der Verfärbung als auch der Einschlussbildung ist in keiner dem Autor bekannten Veröffentlichung ermittelt worden und verschiedenste Schmelzzusammensetzungen und Züchtungsverfahren konnten sie nie vollständig eliminieren. Abb. 1-4 zeigt ein typisches verfärbtes und gerissenes Yb:CALGO -Exemplar, wie es zu Beginn dieser Arbeit der Normalfall war. An einer polierten Kristallscheibe sind die Streuzentren zu erkennen.

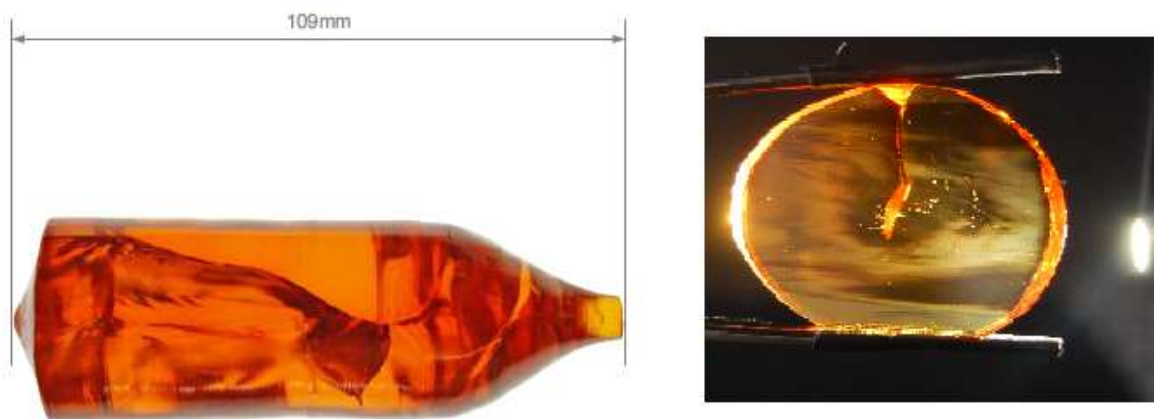


Abb. 1-4. Kristallqualität von Yb:CaGdAlO_4 zu Beginn der Arbeit. Von Rissen durchzogener, verfärbter Einkristall (links) und Streuzentren im Inneren (polierte Kristallscheibe, rechts).

Auf dieser Grundlage sollten Züchtungsparameter gefunden werden, die die Herstellung farbloser, riss- und einschlussfreier Einkristalle ermöglichen. Wenn möglich, sollten darüber hinaus die Mechanismen der Defektbildung ergründet werden.

Da relativ große Kristallvolumina benötigt werden, kam das *Czochralski-Verfahren* zum Einsatz (Kap. 4.6), das verhältnismäßig leicht durchführ- und steuerbar ist.

Der Ausgangspunkt der Arbeit ist eine eingehende Darstellung der Zusammenhänge zwischen Kristallstruktur und Stabilität der ABCO_4 -Oxide. Damit sollen die Phasenbeziehungen der zugehörigen ternären Rahmensysteme $\text{AO-B}_2\text{O}_3\text{-C}_2\text{O}_3$ korreliert und in einigen entscheidenden Bereichen genauer erarbeitet werden. Das Ziel ist dabei, das Verhalten bei der

Einkristallzüchtung zu verstehen und beeinflussen zu können. Die Züchtungsergebnisse werden mit dem theoretischen Ansatz abgeglichen und interpretiert.

Die detaillierte Beschreibung der durchgeführten Charakterisierungsmessungen trägt entscheidend dazu bei und hilft, die Defektbildungsmechanismen besser zu verstehen. Eine theoretische Überlegung zur Farbursache schließt die Dissertation ab.

2. Struktur und Stabilität

Die Eignung eines Kristalls für jedwede Anwendung bemisst sich zu allererst an dessen Stabilität und Herstellbarkeit. Seine Symmetrie und Struktur stehen dazu in enger Beziehung, so dass deren genaue Analyse der erste Schritt auf diesem Weg sein sollte. Daher wird zunächst von der Raumgruppe ausgehend die Kristallstruktur erläutert und schließlich auf geometrischer und elektrostatischer Grundlage eine Klassifikation für die Stabilität der ABCO_4 -Verbindungen vorgenommen. Diese steht dann zur Diskussion der Phasenbeziehungen und des Schmelzverhaltens zur Verfügung.

2.1 Kristallsymmetrie und Morphologie

Die ABCO_4 -Oxide mit K_2NiF_4 -Struktur kristallisieren in der Raumgruppe Nr. 139 $I4/mmm$ (vollständiges Symbol: $I4/m\ 2/m\ 2/m$) des tetragonalen Kristallsystems (Choisnet et al. 1993, Vasylechko et al. 2000). Es liegen also eine innenzentrierte Zelle (I) mit einer vierzähligen Drehachse in c-Richtung vor, die senkrecht auf einer Spiegelebene steht ($4/m$) sowie in der a-Richtung eine zweizählige Drehachse senkrecht zu einer Spiegelebene ($2/m$). 45° zu $[100]$ in der a-a-Ebene befindet sich eine weitere zweizählige Drehachse senkrecht zu einer Spiegelebene. Aus dem Raumgruppensymbol lassen sich fast alle vorhandenen Symmetrieelemente ablesen. Am Beispiel $I4/mmm$ fehlt jedoch z. B. das Inversionszentrum in der Mitte der Elementarzelle; dieses wird konventionsgemäß nur dann angegeben, wenn es das einzige vorhandene Symmetrieelement ist. Seine Anwesenheit folgt aus der Tatsache, dass geradzählige Drehachsen senkrecht auf Spiegelebenen stehen (Müller 1991). Abbildung 2-1 zeigt die Lage der Symmetrieelemente beim Blick entlang der c-Achse.

Weitere Substanzen, die in der Raumgruppe $I4/mmm$ kristallisieren, sind elementares Indium, Lanthancarbid LaC_2 , sowie in der Natur die Quecksilber(I)-Halogenide Hg_2Cl_2 (Kalomel) und Hg_2I_2 (Moschelit).

Wichtiger für die physikalischen Eigenschaften eines Materials ist jedoch seine Punktsymmetrie, da Gittertranslationen nur sicherstellen, dass an allen Punkten im Raum, die vom Kristall ausgefüllt werden, dieselben Kongruenzabbildungen die Struktur mit sich zur Deckung bringen (alle Gruppen, die sich aus der Verknüpfung von Punktsymmetrieeoperationen mit Translationen ergeben, sind die 230 Raumgruppen). Grundlegend ist hierbei das *Neumannsche Prinzip*, das besagt, dass die Symmetriegruppe jeder Kristalleigenschaft die Punktgruppe des Kristalls selbst enthält (also triviale oder echte Obergruppe ist).

Die Raumgruppe $I4/mmm$ impliziert die Punktgruppe $4/mmm$, deren Symmetrieelemente in Abb. 2-2 dargestellt sind.

Die häufigen und geowissenschaftlich bedeutsamen Minerale Rutil (TiO_2) und Zirkon (ZrSiO_4) weisen dieselbe Punktsymmetrie wie die K_2NiF_4 -Struktur auf.

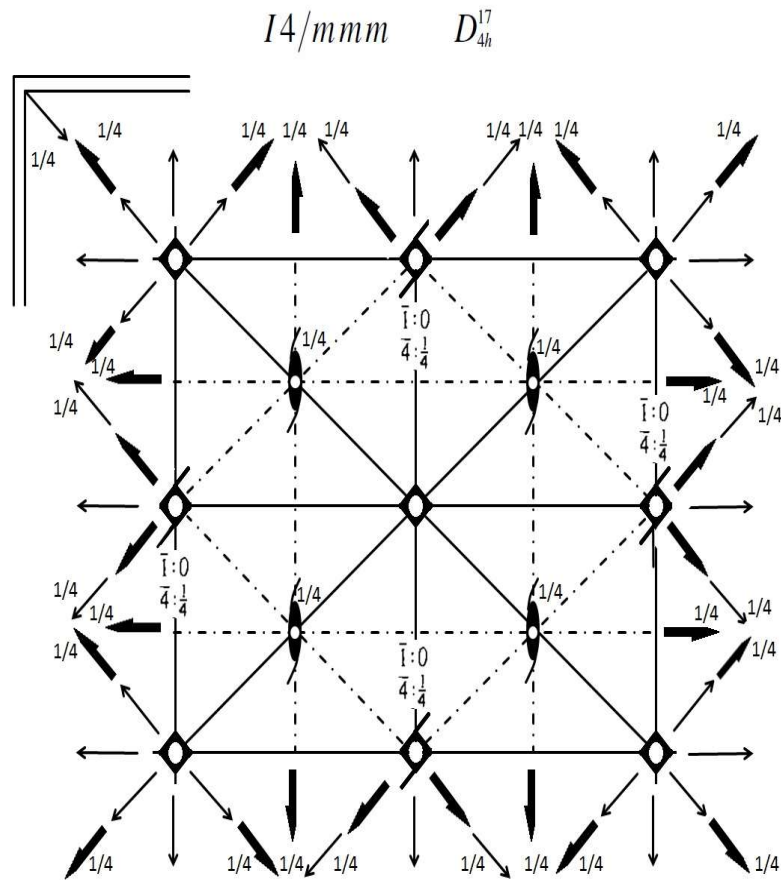


Abb. 2-1. Symmetrieelemente der Raumgruppe $I4/mmm$ in der a - a -Ebene dargestellt.
Nach International Tables for Crystallography A (2005).

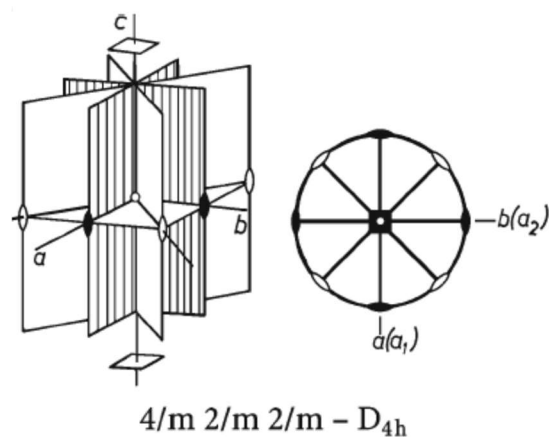


Abb. 2-2. Symmetriegerüst und stereographische Projektion $\parallel c$ der Symmetrieelemente der Punktgruppe $4/mmm = D_{4h}$. Bildquelle: Borhardt-Ott & Sowa (2013).

Wie bereits erwähnt besitzt die K_2NiF_4 -Struktur ein Inversionszentrum. Es kommen also keine polaren Achsen vor und infolgedessen können piezo-, pyro- oder ferroelektrische Eigenschaften nicht beobachtet werden. Ebenso unmöglich sind Enantiomorphie und optische Aktivität. Eigenschaftstensenoren erster Stufe verschwinden gemäß dem *Neumannschen Prinzip* und solche zweiter Stufe haben im Hauptachsensystem nur zwei unabhängige Komponenten.

Eine unmittelbar sichtbare Auswirkung der Punktsymmetrie auf den makroskopischen Kristall spiegelt sich in der Gesamtheit der an ihm auftretenden Flächen (Kristalltracht) wider. Grund dafür ist die Wachstumsgeschwindigkeit, die eine richtungsabhängige Größe darstellt und deren Symmetriegruppe daher die Punktgruppe der Elementarzelle enthalten muss. Die am langsamsten wachsenden Flächen treten an einem Einkristall letztlich in Erscheinung und sämtliche Deckoperationen der Punktgruppe des Materials bringen schließlich auch das Kristallindividuum mit sich zur Deckung.

An jeder Tracht sind mehrere Mengen zueinander symmetrieäquivalenter Flächen vorhanden und in jeder Punktgruppe treten nur einige verschiedene solche Mengen auf. Sie werden Kristallformen genannt und durch $\{hkl\}$ bezeichnet, wobei h , k und l die Millerschen Indizes einer enthaltenen Fläche sind.

In der Kristallklasse $4/mmm$ bilden die zu einer allgemeinen Fläche (hkl) gehörenden symmetrieäquivalenten Flächen eine ditetragonale Dipyramide. Die Fläche darf dabei jedoch nicht senkrecht zu oder innerhalb einer Spiegelebene liegen oder senkrecht auf einer Drehachse stehen sowie keine gleichen oder verschwindenden Indizes besitzen. Tut sie es doch, so ist die Anzahl der symmetrieäquivalenten Einzelflächen im Allgemeinen geringer als bei der ditetragonalen Dipyramide und die Flächengesamtheit bildet eine andere Gestalt. Man nennt $\{hkl\}$ dann eine spezielle Form.

Eine Form wird durch Einwirkung aller vorhandenen Punktsymmetrieelemente auf diese Fläche erhalten. So sind zwar unendlich viele ditetragonale Dipyramiden $\{hkl\}$ denkbar, jedoch wird i. d. R. eine solche mit niedrigen Werten für h , k und l dominieren und am Kristall auftreten.

Spezielle Formen ergeben sich für $(h0l)$ und (hhl) , die tetragonale Dipyramiden ergeben, $(hk0)$ führt auf ein ditetragonales Prisma, (100) und (110) ergeben tetragonale Prismen und (001) ergibt ein Pinakoid aus zwei quadratischen Flächen. Das folgende Bild 2-3 verdeutlicht die Formen der Punktgruppe $4/mmm$.

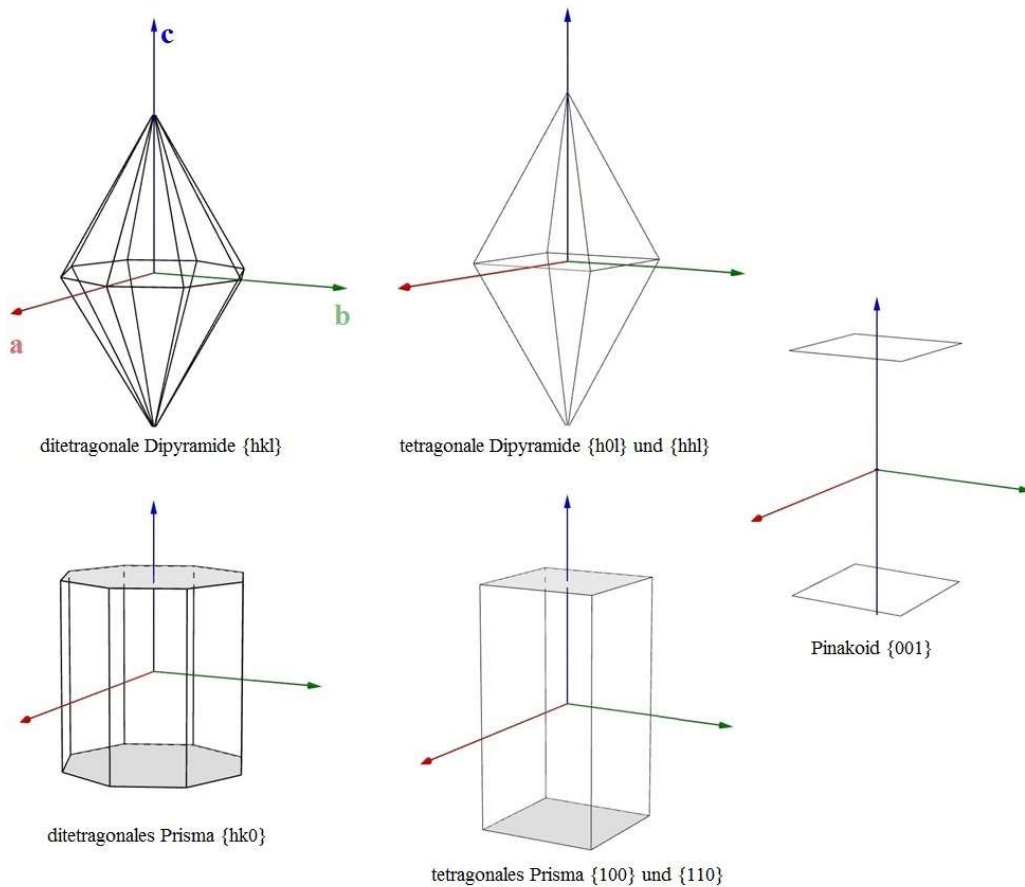


Abb. 2-3. Kristallformen der Punktgruppe 4/mmm. Die grauen Flächen gehören nicht zur Form. Zeichnungen mit GeoGebra (www.geogebra.org, IGI 2016).

Sämtliche kristallinen Substanzen mit der Punktsymmetrie 4/mmm können also nur Flächenensembles entwickeln, die auch in den vorgenannten Formen enthalten sind. Dabei kann die einzelne Form durchaus mehrfach (mit verschiedenen Indizes h, k und l) vorkommen, gleichwohl müssen nicht alle Formen verwirklicht sein.

Verschiedene niedrig indizierte Formen der Punktgruppe 4/mmm sind im folgenden Bild 2-4 zu einem idealisierten Einkristall zusammengesetzt und einem synthetischen Exemplar gegenübergestellt, um die real auftretenden Formen zu identifizieren. Es sind die Formen {100} (tetragonales Prisma), {101}, {103} und {112} (tetragonale Dipyramide) sowie {001} (Pinakoid) dargestellt. An einem entlang $\langle 100 \rangle$ gezogenen Yb:CaGdAlO₄-Kristall finden sich {101}, {103} und {001} wieder. Die Beobachtung von {101}-Flächen an der Wachstumsfront wird beim isostrukturellen SrLaAlO₄ von Pajaczkowska et al. (1997) und Uecker et al. (1997) bestätigt, {101}- und {103}-Flächen finden Pajaczkowska et al. (1997) für SrLaGaO₄. Laue-Aufnahmen zur Identifikation einiger der o. g. Formen bei CaGdAlO₄ werden in Anhang A 2 gezeigt.

Je nach Größe der ausgebildeten Fläche lassen sich auch Rückschlüsse auf die Wachstumsgeschwindigkeiten ziehen. So ist unter gegebenen Wachstumsbedingungen bei CaGdAlO_4 $v_{\{001\}} < v_{\{103\}} < v_{\text{sonstige } \{hkl\}}$.

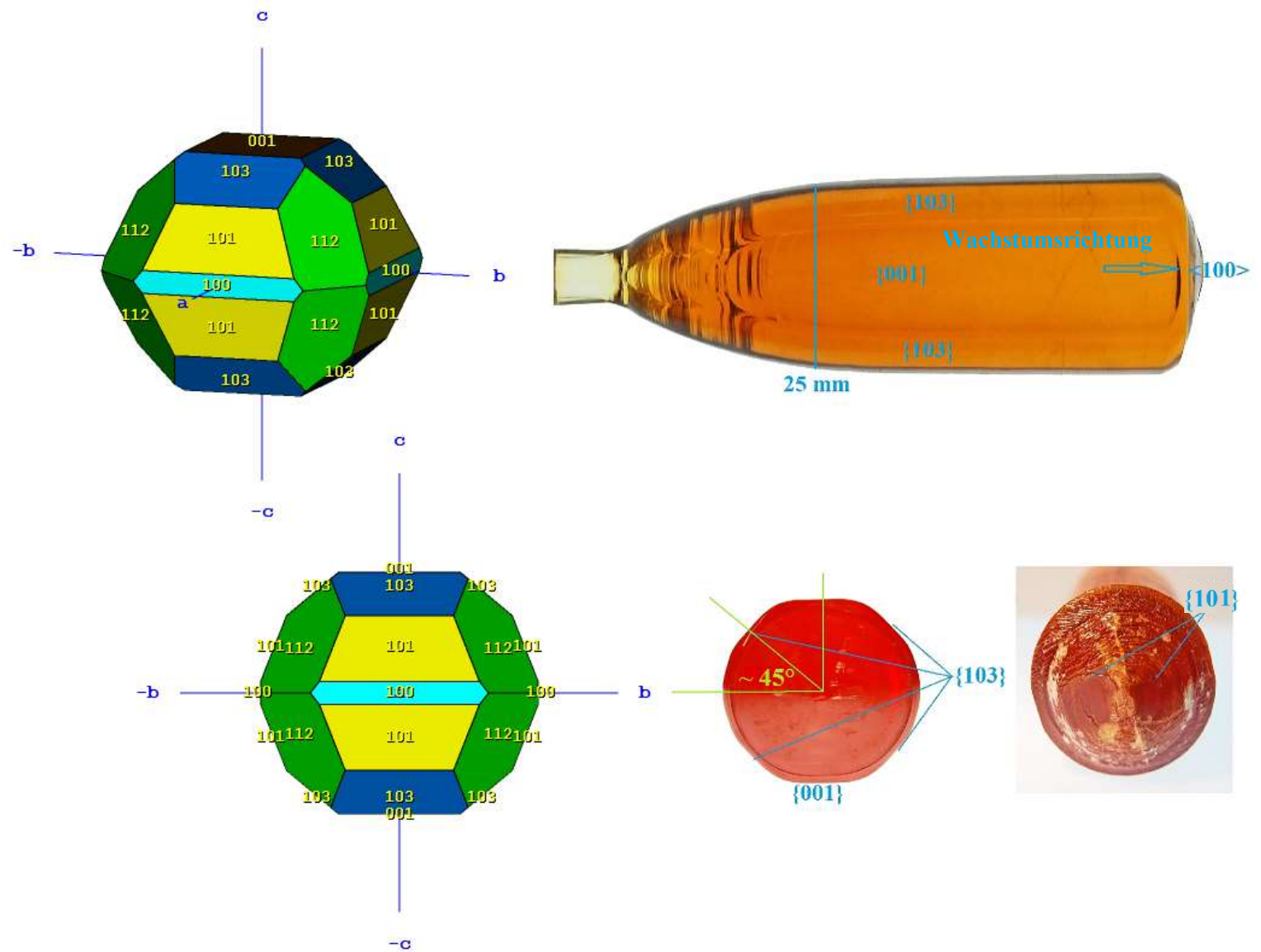


Abb. 2-4. Kristallformen $\{100\}$, $\{101\}$, $\{103\}$, $\{112\}$ und $\{001\}$ an einem idealisierten Einkristall der Punktgruppe $4/m\bar{m}m$ (Zeichnungen mit Software von www.smorf.nl, SMORF 2016) und wirkliche Formen an einem entlang $\langle 100 \rangle$ gezogenen Yb:CaGdAlO_4 -Kristall. Man beachte die großen $\{101\}$ -Facetten an der Wachstumsfront (rechts unten).

2.2 Kristallstruktur

Die $ABCO_4$ -Oxide mit der Raumgruppe $I4/mmm$ (insbesondere also $(Yb:)CaGdAlO_4$ und $(Yb:)CaYAlO_4$) sind isotyp zu einer Vielzahl weiterer (oxidischer und nicht-oxidischer) ionischer Verbindungen. Ihre Kristallgitter definieren einen eigenen Strukturtyp, der nach dem erstbeschriebenen Vertreter als K_2NiF_4 -Strukturtyp bezeichnet wird.

Die erste röntgenographische Untersuchung der Typverbindung K_2NiF_4 erfolgte nach deren Auftreten als Erstausscheidung in abkühlenden $KF-NiF_2$ -Schmelzen bei der Erforschung der Phasenbeziehungen dieses Systems durch Balz & Plieth (1955). Neben weiteren Fluoriden wie K_2MgF_4 wurden vor allem oxidische Verbindungen, darunter Sr_2MoO_4 , Sr_2TiO_4 und Sr_2FeO_4 , in dieser Struktur beschrieben und mit Abschluss der Arbeiten von Balz & Plieth (1955) und Ruddlesden & Popper (1957) war bereits eine größere Anzahl von A_2BX_4 -Verbindungen dieses Typs bekannt. Anschließende Forschungen erhöhten die Zahl bekannter strukturgleicher Substanzen ganz erheblich und es wurde gezeigt, dass besonders häufig der Fall $ABCX_4$ mit A^{2+} und B^{3+} , C^{3+} auftritt. Da oxidische Vertreter in vorliegender Arbeit und auch in vielen Anwendungen die weitaus wichtigsten Materialien darstellen, wird im Folgenden nur von $ABCO_4$ -Verbindungen gesprochen.

Als erstes $ABCO_4$ -Material mit K_2NiF_4 -Struktur wurde $SrLaAlO_4$ von Ruddlesden & Popper (1957) beschrieben; meistens ist $A^{2+} = Ca^{2+}$, Sr^{2+} (seltener Ba^{2+} , dann andere Struktur, siehe Abbildung 2-5), $B^{3+} = Y^{3+}$ oder ein Lanthanid $^{3+}$ -Ion („Seltenerde $^{3+}$ /SE $^{3+}$ “) und $C^{3+} = Al^{3+}$, Ga^{3+} , ein 3d-Übergangsmetall (Co^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , oder Ni^{3+}) oder Mo^{3+} . Zuweilen tritt auch $A^+ = Na^+$ zusammen mit $C^{4+} = Ti^{4+}$ auf (Pajaczkowska & Gloubokov 1998). Eine Übersicht über die Vielfalt der Substanzen gibt die nachfolgende Zusammenstellung. Als Abkürzung für die Verbindungsnamen können die Anfangsbuchstaben der sie aufbauenden A-, B- und C-Kationen verwendet werden. So wird $SrLaAlO_4$ in dieser Arbeit oft zu SLA, $CaPrGaO_4$ zu CPG, $CaNdAlO_4$ zu CNA etc.

Für $CaGdAlO_4$ und $CaYAlO_4$ verwenden wir als Abkürzung abweichend von obiger Vereinbarung nur die Namen CALGO und CALYO und verzichten darauf, CGA und CYA zu schreiben.

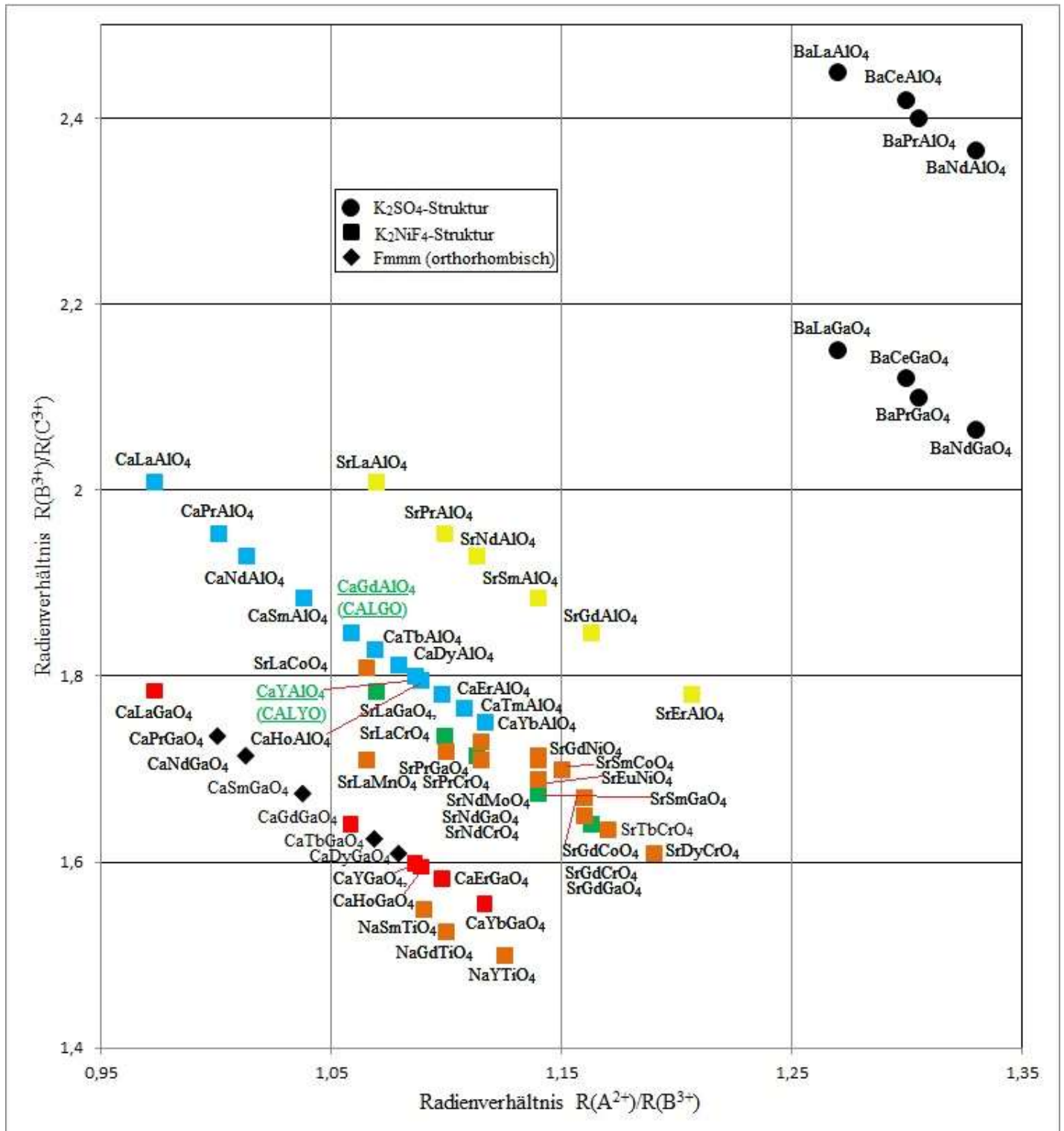


Abb. 2-5. Die wichtigsten $ABCO_4$ -Materialien. Struktur in Abhängigkeit der Kationenradienverhältnisse.

Schwarze Kreise: Bariumverbindungen. Gelb: Strontiumaluminat. Blau: Kalziumaluminat. Grün: Strontiumgallate. Rot: Kalziumgallate. Schwarze Rauten: Orthorhombische Kalziumgallate. Orange:

Sonstige (ggf. mit A^+ , C^{4+} : Chromate, Ferrate, Kobaltate, Nickelate u. a.). Sinngemäß nach Pajczkowska & Gloubokov (1998). Die verwendeten Radienwerte berücksichtigen die Koordination der Ionen in der jeweiligen Kristallstruktur entsprechend Shannon (1976). Es wird immer der anschließend erläuterte *Kristallionradius* benutzt

Aus Abbildung 2-5 wird ersichtlich, dass offenbar ein Radienverhältnis von A- zu B-Kationen von 0,95 eine gewisse Grenze darstellt, unterhalb der keine Verbindungen mit K_2NiF_4 -Struktur stabil existieren können. Der Aufbau variiert zudem besonders mit dem Radius des A- und C-Kations, so treten alle $BaBCO_4$ -Verbindungen in der K_2SO_4 -Struktur auf und für $A = Ca$, $C = Ga$ gehen einige Vertreter in eine orthorhombische Struktur über (siehe Abb. 2-5). Diese Beobachtung wird verständlicher, wenn man die Struktur in ihren Einzelheiten betrachtet (Abb. 2-6). Die Lagen der Punktsymmetrieelemente in der Elementarzelle sind anhand des beigefügten Symmetriegerüsts (vgl. auch Abb. 2-2) erkennbar.

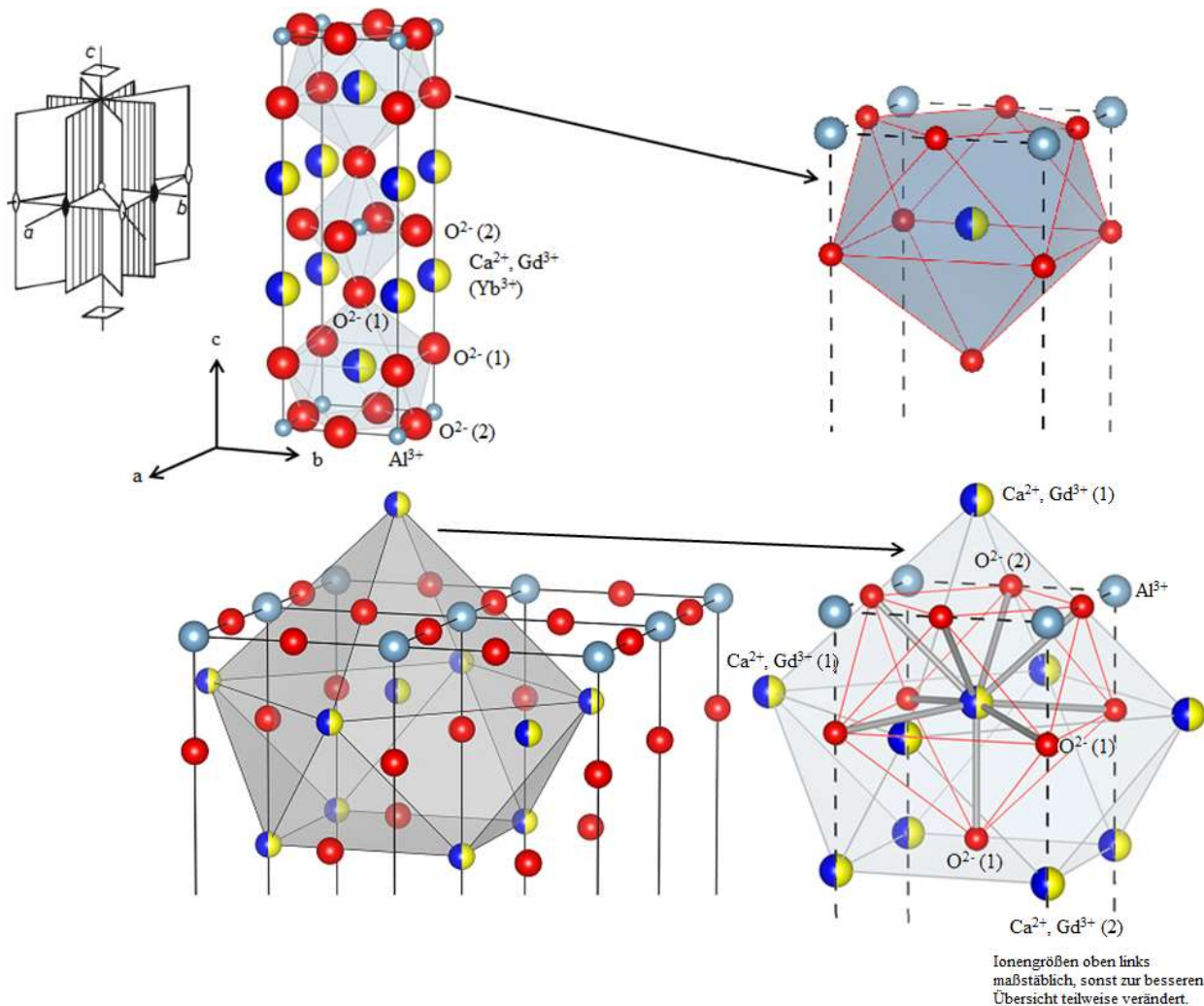


Abb. 2-6. K_2NiF_4 -Struktur am Beispiel von $CaGdAlO_4$. Oben links: Einzelne Elementarzelle mit Al-Oktaeder und neunfacher O-Koordination des A/B-Kations (Ca und Gd bzw. Yb). Oben rechts: Detailansicht der Sauerstoffkoordination von B^{3+} . Unten links: Vier Elementarzellen mit den nächsten Ca- bzw. Gd-Nachbarn eines A/B-Kations. Unten rechts: Vergrößertes A/B-kationisches Koordinationspolyeder mit einbeschriebener Sauerstoffumgebung des Ca- oder Gd-Kations. Rot: Sauerstoff. Blau: Kalzium. Gelb: Gadolinium. Graublau: Aluminium. Zeichnung mit VESTA, siehe Momma & Izumi (2011). Strukturdaten von Sawada et al. (1998). Symmetriegerüst für die Punktgruppe $4/mmm$ aus Borchardt-Ott & Sowa (2013).

Der K_2NiF_4 -Strukturtyp kann entlang der c-Achse in eine Abfolge von Schichten (Abb. 2-6, 2-7) mit Steinsalz- (S) und Perowskitstruktur (P) unterteilt werden (Zvereva et al. 1999). Ni^{2+}

ist in der Typverbindung oktaedrisch von F^- umgeben (Balz & Plieth 1955). Bei den Aluminaten wie CaGdAlO_4 entspricht Al^{3+} dem Ni^{2+} und ist entsprechend oktaedrisch von Sauerstoff koordiniert (Smirnov & Zvereva 2001a), wobei die AlO_6 -Oktaeder mit einer gewissen Verzerrung auftreten (Pajaczkowska & Gloubokov 1998). Sie bilden ebene, eckenverknüpfte Netzwerke, die den Perowskitanteil der Struktur beherbergen, während dazwischen die Steinsalzsichten mit kubisch flächenzentriertem Zelltyp auftreten. Auf Abb. 2-7 sind die Perowskit- und Steinsalzsichten im CALGO-Gitter eingezeichnet, als reine Phasen würden hier GdAlO_3 in Perowskit- und CaO in Steinsalzstruktur auftreten.

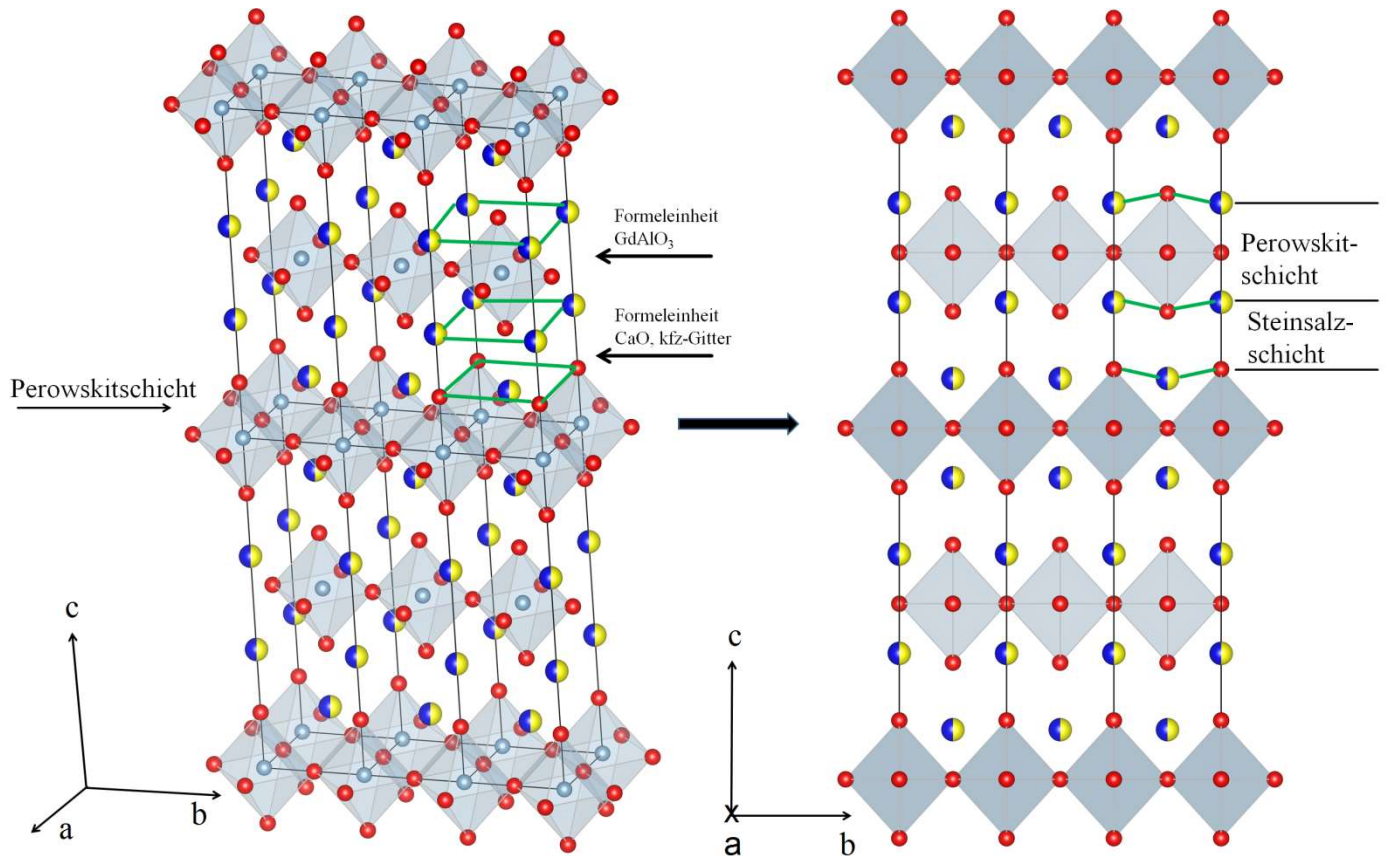


Abb. 2-7. Kristallgitter von CaGdAlO_4 : Abfolge von Schichten mit Perowskit- und Steinsalzstruktur. Zeichnung mit VESTA, siehe Momma & Izumi (2011). Strukturdaten von Sawada et al. (1998).

Ca^{2+} und Gd^{3+} (bzw. allgemein A^{2+} und B^{3+}) entsprechen dem K^+ und haben neun Sauerstoffanionen als nächste Nachbarn (Smirnov & Zvereva 2001a). Sie besetzen statistisch verteilt denselben Platz in der Kristallstruktur (Kodama et al. 1998, Pajaczkowska & Gloubokov 1998, Vasylechko et al. 2000). Grund dafür sind die sehr ähnlichen Ionenradien der Kalzium- und Gadoliniumionen in Neunfachkoordination: $R(\text{Ca}^{2+}) = 132 \text{ pm} / 1,32 \text{ \AA}$ und $R(\text{Gd}^{3+}) = 124,7 \text{ pm} / 1,247 \text{ \AA}$ (Shannon 1976). Diese Werte sind sog. *Kristallionenradien* („crystal radius“, Shannon 1976), die basierend auf einem Radius von $R(\text{O}^{2-}) = 126 \text{ pm} / 1,26 \text{ \AA}$ für eine neunfache Sauerstoffkoordination des Zentralions abgeleitet wurden und dessen physikalischer Größe in einem Kristall gut entsprechen. Alternativ dazu erscheint bei Shannon (1976) der *effektive Ionenradius*, bei dem $R(\text{O}^{2-}) = 140 \text{ pm} / 1,4 \text{ \AA}$ angenommen wird und der für die Beschreibung von Ionen in kristalliner Umgebung weniger geeignet

erscheint. $R(\text{O}^{2-}) = 1,4 \text{ \AA}$ ist der Radius eines freien Sauerstoffions. Deswegen ist unter dem Ionenradius stets der *Kristallionenradius* zu verstehen, wenn nichts anderes gesagt wird.

Für Dotierionen der Lanthanide ist eine Besetzung ebendieses Platzes anzunehmen, da auch deren Ionenradien kaum von den oben genannten Maßen abweichen (z. B. $R(\text{Yb}^{3+}) = 118,2 \text{ pm} / 1,182 \text{ \AA}$). Zudem weisen AlO_6 -Oktaeder aufgrund hoher Ladungs/Radien-Verhältnisse der beteiligten Spezies sehr stabile ionische Bindungen auf (*Pearson-Säure-Base-Konzept*), weswegen eine Ersetzung von Al^{3+} unwahrscheinlich ist.

In vielen Fällen genügt für die Diskussion der physikalischen Eigenschaften eines Ions im Kristallgitter die Betrachtung der nächsten Nachbarn. Dennoch können sich auch Unterschiede bei der Koordination durch die übernächsten Nachbarn auswirken.

In Abb. 2-6 sieht man eine Elementarzelle von CALGO und die jeweiligen Sauerstoffumgebungen der Kationen. Für die spektroskopischen Eigenschaften (Kristallfeld, inhomogene Linienverbreiterung, Kap. 1) erwies sich die Koordination des A/B-Kations durch seine nächsten Ca- und Gd-Nachbarn als entscheidend (Petit et al. 2008). Daher wurde auch dieses Koordinationspolyeder dargestellt. Es hat interessanterweise dieselbe Gestalt wie die entsprechende neunfache Sauerstoffumgebung, ist jedoch umgekehrt ausgerichtet und enthält letzteres vollständig.

Die Sauerstoffpositionen sind mit O (1) und O (2) bezeichnet. Dies vor dem Hintergrund, da die Punktsymmetrieelemente der Al-Oktaederspitzenposition/apikal O (1) dann die Gruppe $4mm$ bilden. Für die vier verbleibenden basalen O-Atome O (2) bringen die Elemente von mmm die Umgebung mit sich zur Deckung (Sawada et al. 1998). Auch die Sauerstoffatome auf der Ober- und Unterseite der Elementarzelle entsprechen O (2), wenn man sich die zugehörigen Al-Oktaeder auf benachbarte Elementarzellen ausgedehnt denkt. $4mm$ ist die Symmetrie einer ditetragonalen Pyramide (ditetragonale Dipyramide in Abb. 2-3 in der Mitte halbiert) und mmm die Symmetrie einer Dipyramide mit rechteckiger Grundfläche. Legt man in Abb. 2-6 die vier O-Atome auf der Oberseite der Elementarzelle und die vier um $\sim c/6$ verschobenen in eine Ebene, so bilden diese Sauerstoffe ein Achteck. Verbunden mit dem Spitzensauerstoff des Al-Oktaeder ergibt sich also eine ditetragonale Pyramide, was die Platzsymmetrie für O (1) verständlich macht. Ähnliche Überlegungen führen zur Veranschaulichung der Symmetrie von O (2). Die O-Positionen haben also eine geringere Lagesymmetrie als $4/mmm$, da sie sich auf Punktsymmetrieelementen befinden. Man spricht von *speziellen Lagen* gegenüber der *allgemeinen Punktlage* mit voller Symmetrie $4/mmm$.

Wegen der Gleichgestalt von kationischem und Sauerstoffkoordinationspolyeder der A/B-Ionen (Abb. 2-6) übertragen wir die Bezeichnungen O (1) und O (2) auf die entsprechenden koordinierenden Kationen, so dass wir auch von A^{2+} , B^{3+} (1) und (2) sprechen können. Hierbei gibt es jedoch nur eine Punktsymmetrie der A/B-Gitterplätze, da sich das kationische Koordinationspolyeder aus Ionen auf dem immer gleichen Gitterplatz aus neun einzelnen Elementarzellen zusammensetzt. Für eine entsprechend groß gewählte Zelle ließen sich auch zwei verschiedene Symmetrien der A/B-Plätze finden, es ergäbe sich eine sog. *Überstruktur*. Aus denselben Überlegungen wie für O (1) ist ersichtlich, dass alle A^{2+} - und B^{3+} -Ionen die Punktsymmetrie $4mm$ zeigen.

In Tabelle 2-1 sind alle Gitterplätze mit ihren jeweiligen Lagesymmetrien am Beispiel von CALGO/CALYO aufgeführt, der Koordinatenursprung liegt auf dem Al-Platz in der Mitte der

Einheitszelle (Abb. 2-6). Die Daten gelten bis auf die Koordinaten jedoch für alle hier besprochenen ABCO_4 -Verbindungen.

Tab. 2-1. Gitterplätze mit ihren Punktsymmetrien von CALGO und CALYO (Sawada et al. 1998)

Ion	Koordinaten (x/a, y/b, z/c)			Punktsymmetrie (Hermann-Mauguin/Schoenflies)	Wyckoff- bezeichnung
Ca^{2+}	0	0	0,35863	$4\text{mm}/\text{C}_{4v}$	4e
Gd^{3+} (Yb^{3+})	0	0	0,35863	$4\text{mm}/\text{C}_{4v}$	4e
Al^{3+}	0	0	0	$4/\text{mmm}/\text{D}_{4h}$	2a
O^{2-} (1)	0	0	0,1677	$4\text{mm}/\text{C}_{4v}$	4e
O^{2-} (2)	0	0,5	0	mmm/D_{2h}	4c

Die Gitterkonstanten von CaGdAlO_4 werden in der Literatur sehr einheitlich mit $a \sim 3,6 - 3,7$ Å und $c \sim 12$ Å beschrieben, so geben Sawada et al. (1998), auf deren Daten die Abbildungen der Kristallstruktur beruhen, $a = 3,66070$ Å sowie $c = 11,9865$ Å an, Vasylechko et al. (2000) finden $a = 3,65855(6)$ Å und $c = 11,9787(3)$ Å an und Jaffres (2013) nennt $a = 3,66$ Å und $c = 12,01$ Å.

Für viele isostrukturelle Verbindungen weichen die Werte nicht weit davon ab. So wurden von Choisnet et al. (1993) für CaYAlO_4 $a = 3,6434$ Å und $c = 11,871$ Å bestimmt, Pajaczkowska & Gloubokov (1998) geben für CaYAlO_4 $a = 3,645$ Å und $c = 11,8743$ Å bzw. für SrLaGaO_4 $a = 3,843$ Å und $c = 12,68$ Å an und für K_2NiF_4 teilen Balz & Plieth (1955) selbst die Werte $a = 4,00$ Å und $c = 13,07$ Å mit. Stets sind zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle vorhanden.

Bei CaYAlO_4 wurden die Bestimmung der Gitterkonstanten an im Rahmen dieser Arbeit gezüchteten Einkristallen von Bergmann (2014) wiederholt und die Literaturwerte in guter Übereinstimmung bestätigt. Es ergab sich zu den Werten von Choisnet et al. (1993) eine Abweichung von lediglich 0,01 %.

Desweiteren wurden die Gitterkonstanten von Yb:CaYAlO_4 mit den Dotierungen 2 Mol-% und 5 Mol-% Yb bestimmt. Die o. g. Literaturwerte und die Ergebnisse von Bergmann (2014) sind in nachfolgender Tabelle zusammengestellt.

Tab. 2-2. Gitterkonstanten einiger K_2NiF_4 -Verbindungen

Material		a [Å]	c [Å]	Zellvolumen [Å ³]
K_2NiF_4	(Balz & Plieth 1955)	4,00	13,07	-
SrLaGaO_4	(Pajaczkowska & Gloubokov 1998)	3,843	12,68	-
CaGdAlO_4	(Sawada et al. 1998)	3,6607	11,9865	-
CaYAlO_4	(Choisnet et al. 1993)	3,6434	11,8710	157,58
CaYAlO_4		3,6436	11,8615	157,47
Yb:CaYAlO_4 (2 Mol-% Yb)		3,6455	11,9068	158,24
Yb:CaYAlO_4 (5 Mol-% Yb)		3,6449	11,8694	157,69

Betrachtet man noch einmal Abb. 2-7, so ist eine hohe Koordination der Kationen innerhalb der Perowskitschichten erkennbar, während Ionen aus den benachbarten Steinsalzlagen nur einen geringen Beitrag zur Koordinationsumgebung leisten (vgl. 3.5.3). Damit stehen eine hohe Bindungsdichte und elektrostatische Kraftwirkung innerhalb der Perowskitlagen einem schwächeren Zusammenhalt zwischen den einzelnen Schichten gegenüber. Als Folge ist eine gute Spaltbarkeit nach dem Pinakoid $\{001\}$ zu erwarten. Zudem bedingt die tetragonale Symmetrie richtungsunabhängige Spaltbarkeit in der a-a-Ebene und beides lässt sich experimentell gut bestätigen (Abb. 2-8). Viele CaGdAlO_4 -Kristalle spalten noch bei der Züchtung oder kurz nach der Entnahme aus der Züchtungsanlage fast vollkommen nach $\{001\}$ aufgrund thermischer oder defektbedingter mechanischer Spannungen im Gitter (Einschlüsse, Versetzungen, Kleinwinkelkorngrenzen, Fehler in der Stapelabfolge usw.). Die Abschreckung einer auf $\sim 200^\circ\text{C}$ erhitzten quaderförmige Materialprobe in Wasser führt zur Spaltung des Probenstücks in gleich große quadratische Bereiche in der a-a-Ebene. Dieses Beispiel macht erneut die Bedeutung der Symmetrie und Kristallstruktur für die physikalischen Materialeigenschaften deutlich.

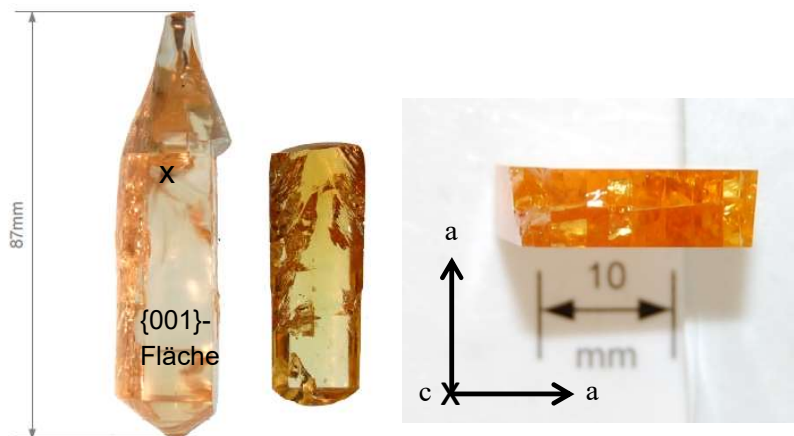


Abb. 2-8. CALGO-Kristall mit einer Spaltfläche vom Typ $\{001\}$ und isotrope Rissbildung in der a-a-Ebene an einer quaderförmigen Kristallprobe.

Anhand der Gitterkonstanten des Yb-dotierten CaYAlO_4 -Materials aus dieser Arbeit wurde zusätzlich von Bergmann (2014) die Gültigkeit der *Vegardschen Regel* überprüft. Sie postuliert eine lineare Beziehung zwischen den Gitterkonstanten eines Substitutionsmischkristalls und den Stoffmengenanteilen der darin enthaltenen Komponenten. Voraussetzungen für ihre Richtigkeit sind annähernd gleiche Größen der sich ersetzenden Spezies, die Übereinstimmung der Kristallstrukturen der reinen Endgliedphasen und aller Zusammensetzungen dazwischen sowie gleichstarke Wechselwirkungen zwischen allen Teilchen (Vegard (1921); Beispiel: Legierung Cu-Ni, Wechselwirkung Cu-Cu, Ni-Ni und Cu-Ni etwa gleichstark). Für CaYAlO_4 lautet die Gleichung der Änderung der Gitterkonstanten a mit dem Yb-Stoffmengenanteil x gemäß den Werten der obigen Tabelle 2-2

$$a(x) = \left(\frac{(3,6449 - 3,6434)x}{0,05} + 3,6434 \right) \text{ \AA} = (0,03x + 3,6434) \text{ \AA} \quad (2-1)$$

und für $c(x)$ kann der Verlauf analog aus Tab. 2-2 bestimmt werden. Bei einer Dotierung von 2 Mol-% Yb sollte also $a(0,02) = 3,644$ sein. Allerdings ist der gemessene Wert für 2 Mol-% Dotierung mit $3,6455 \text{ \AA}$ größer als diese Zahl und größer als $a(0,05)$. Für c wird $c(0) < c(0,02)$ und $c(0,05) < c(0,02)$ gemessen im Widerspruch zu Gleichung (2-1). Ein linearer Zusammenhang zwischen den Gitterkonstanten des dotierten und undotierten Kristalls war also nicht nachweisbar. Da zudem der Radius des Yb^{3+} -Ions $1,182 \text{ \AA}$ beträgt gegenüber $1,215 \text{ \AA}$ bei Y^{3+} , würde man eine Abnahme der Gitterkonstanten mit der Dotierung erwarten. Für Tm:CaGdAlO_4 und Ho:CaGdAlO_4 entspricht das auch den Messungen von Di et al. (2014), wobei $R(\text{Tm}^{3+}) = 1,192 \text{ \AA}$, $R(\text{Ho}^{3+}) = 1,212 \text{ \AA}$ und $R(\text{Gd}^{3+}) = 1,247 \text{ \AA}$ in neunfacher Koordination. Bei so kleinen Veränderungen der Zellparameter mit der Dotierung kann die tatsächliche Variation jedoch innerhalb der Fehlergrenzen liegen, so dass die Gültigkeit der *Vegardschen Regel* unklar bleibt.

Die starke Anisotropie in der Struktur und bei den Bindungsverhältnissen (Abb. 2-7, 2-8) lässt eine beträchtliche Abweichung vom linearen Verhalten erwarten und die statistische Verteilung von Ca^{2+} und Y^{3+} im Kristallgitter könnte einen 1:1-Ersatz Yb^{3+} - Y^{3+} zusätzlich erschweren. Typische Richtungsabhängigkeiten der Kristallstruktur, aber auch Auswirkungen der P-S-Stapelfolge und der Besetzung desselben Gitterplatzes mit verschiedenwertigen Ionen sollten also bei der Abhängigkeit der Gitterkonstanten von der Yb-Dotierungskonzentration zum Ausdruck kommen. Da diese Gesichtspunkte auch bei der folgenden Stabilitätsdiskussion aufgegriffen werden, würde sich so eine zusätzlich motivierende Analogie ergeben. Weitere Untersuchungen, um die genauen Abhängigkeiten $a(x)$ und $c(x)$ (vgl. (2-1)) bei CALGO und CALYO zu ermitteln, wären daher lohnend. Werden A^{2+} und B^{3+} hingegen gleichzeitig ersetzt, so sollte die *Vegardsche Regel* gut erfüllt sein.

2.3 Stabilität

Aufgrund der Ähnlichkeit der Gitterkonstanten (siehe Tab. 2-2) und auch der Ionenradien z. B. innerhalb der Seltenerden ist eine große Vielfalt der Mischkristallbildungen zwischen verschiedenen Vertretern des K_2NiF_4 -Strukturtyps dennoch wahrscheinlich. Die leichte Dotierbarkeit mit zahlreichen unterschiedlichen Metallionen in weiten Konzentrationsbereichen stützt diese Annahme (z. B. Novoselov et al. 2005), auch wenn keine durchgehende Mischbarkeit vorliegen sollte.

Deutliche Variationen der Schmelzpunkte und/oder Änderungen im Schmelzverhalten (kongruent – inkongruent, vgl. Uecker et al. 1997) sind deswegen denkbar und wurden auch bei den Züchtungsversuchen während Anfertigung dieser Arbeit beobachtet. So waren die notwendige Generatorleistung zum Schmelzen und die Neigung der Kristalle zur Einschlussbildung stark von der Stöchiometrie der Einwaage abhängig und in der Literatur sind sehr unterschiedliche Schmelztemperaturen für eng verwandte K_2NiF_4 -Verbindungen zu finden (Tab. 2-3). Generell kann man eine starke Antwort der Kristallstruktur auf Zusammensetzungsänderungen erwarten, die sich auch deutlich in den physikalischen Eigenschaften des Materials widerspiegeln sollte.

Tab. 2-3. Schmelzpunkte einiger K_2NiF_4 -Verbindungen (Pajaczkowska & Gloubokov 1998, $CaGdAlO_4$: Dupré 2013 und eigene pyrometrische Messung)

Material	Schmelzpunkt [°C]
$CaGdAlO_4$	1750
$CaYAlO_4$	1810
$CaLaAlO_4$	1720
$CaNdAlO_4$	1860
$SrLaAlO_4$	1650
$SrLaGaO_4$	1520
$SrPrGaO_4$	1462

Neben der großen Bandbreite bei den möglichen Dotierungen belegt natürlich auch die Vielfalt der $ABCO_4$ -Reinphasen in Abb. 2-5 die große Flexibilität der K_2NiF_4 -Struktur, die Ionen sehr verschiedener Größen beherbergen und trotz sehr ähnlicher Gitterkonstanten Verbindungen mit sehr verschieden ausgeprägten Eigenschaften hervorbringen kann. Zudem entstehen bei zu großen Belastungen durch unpassende Ionen wie z. B. für $A = Ba$ oder im Fall einiger Kalziumgallate zwar andere Kristallstrukturen, aber es wird immer noch die Zusammensetzung $ABCO_4$ realisiert.

Der wichtigste Punkt bei der Erklärung dieser Vielseitigkeit der Struktur einerseits und der Eigenschaften andererseits ist wiederum der Aufbau aus Steinsalz- und Perowskitlagen. So können kleine strukturelle Umbauten leicht durch Verdrehung der AlO_6 -Oktaeder und durch Längenänderung der Abstände in c-Richtung erreicht werden. Allerdings führt der relativ schwache Zusammenhalt in dieser Richtung in vielen Fällen zur Auftrennung in die Einzelphasen, gerade auch weil freie P- und S-Phase kein neues Gitter bilden müssen und ähnliche Atomabstände gewahrt werden.

Der Anisotropiegrad der Bindungsstärke entscheidet also über die Entmischung und damit ganz maßgeblich über Kongruenz oder Inkongruenz der jeweiligen Verbindung (vgl. *Überschussanisotropie* in Kap. 3.5).

Zum Beispiel zersetzt sich $SrLaAlO_4$ vor dem Schmelzen unter Ausscheidung von SrO zu $SrLa_2Al_2O_7$ (Becerra-Toledo & Marks 2010) und über $SrPrGaO_4$ berichten Uecker et al. (1997), dass sich zuerst die höherschmelzende Phase Sr_2PrGaO_5 bildet, die dann kongruent schmilzt. Dabei wird also $PrGaO_3$ ausgeschieden, welches wiederum ein Perowskit ist (Sasaura & Miyazawa 1992), so dass auch in diesem Fall vermutlich der schwache Zusammenhalt der Schichtstruktur ausschlaggebend ist.

Für $SrLaGaO_4$ weisen wiederum Uecker et al. (1997) Inkongruenz nach, ein ähnliches Verhalten wie bei $SrPrGaO_4$ ist wahrscheinlich, da die Autoren in Sr-übersättigten $SrLaGaO_4$ -Schmelzen zuerst Sr_2LaGaO_5 kristallisieren konnten. Dennoch ist die Inkongruenz schwächer ausgeprägt als bei $SrPrGaO_4$, was dazu führt, dass Shannon et al. (1992) Strontium-Lanthan-Gallat als kongruent ansehen. Auch wird dort $CaNdAlO_4$ als kongruent schmelzend bezeichnet und bei Pajaczkowska & Gloubokov (1998) findet man kongruentes Verhalten für $CaYAlO_4$. Eigene Züchtungen bestätigen diese letzte Angabe und legen das kongruente Schmelzen von $CaGdAlO_4$ nahe.

Abb. 2-9 zeigt den von Becerra-Toledo & Marks (2010) vermuteten Mechanismus der Entmischung von SLA, der für die anderen inkongruent schmelzenden $ABCO_4$ -Substanzen ebenfalls in Betracht kommt.

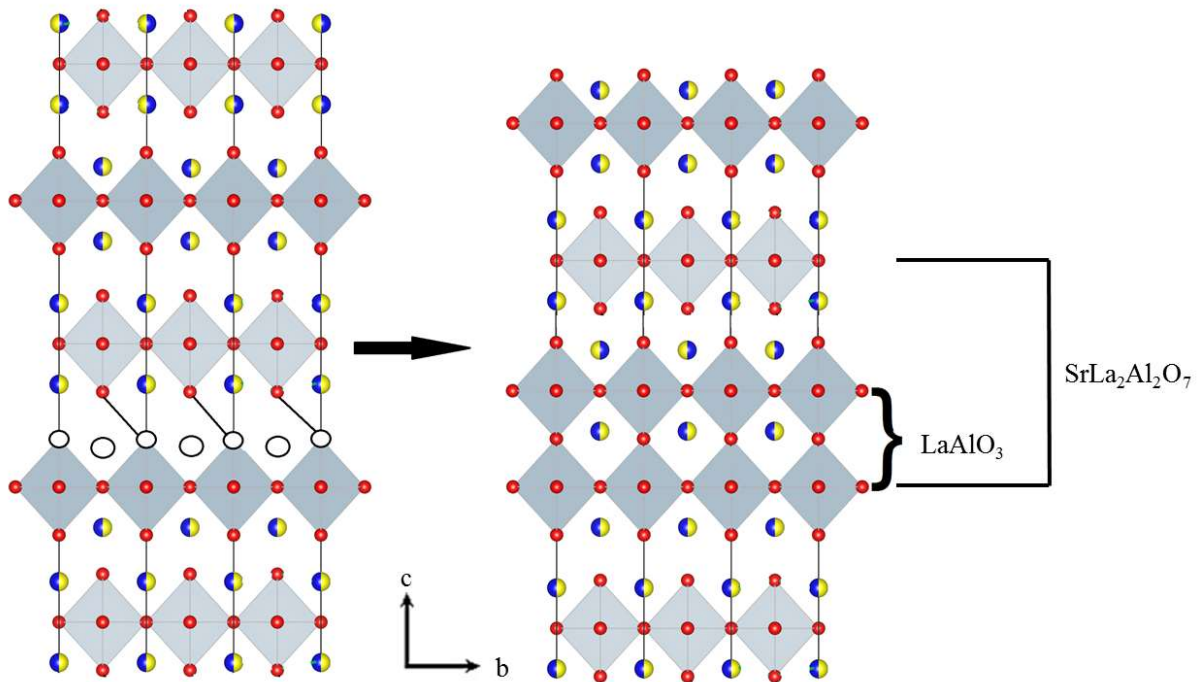


Abb. 2-9. Schichtweises Entmischungsmodell einer $ABCO_4$ -Verbindung am Beispiel von SLA. Rot: Sauerstoff. Blau: Strontium. Gelb: Lanthan. Weiß: Leerstellen. Die schwarzen Verbindungslinien zeigen, wo sich AlO_6 -Oktaeder verbinden um $SrLa_2Al_2O_7$ -Lagen zu bilden. Nach Becerra-Toledo & Marks (2010).

Unter Ausscheidung eines Sr- und eines Sauerstoffions je SLA-Elementarzelle kommt es also zum seitlichen Versatz benachbarter Schichten um $a/2$ und der Verknüpfung zweier Perowkskitlagen über die Spitzen der AlO_6 -Oktaeder. Die Schichtstruktur bleibt erhalten, nur ist die Abfolge nach der Entmischung ... -P-S-P-P-S-P- ... statt ... -P-S-P-S- Die Raumgruppe $I4/mmm$ bleibt übrigens erhalten und man nennt Materialien mit dieser neuen Stapelfolge nach ihren Erstbeschreibern *Ruddlesden-Popper-Phasen* (siehe $Sr_3Ti_2O_7$, Ruddlesden & Popper 1958).

Da ausschließlich Sr^{2+} von Gitterplätzen verdrängt wird, die eigentlich mischbesetzt sind, impliziert die Segregation der Struktur in zwei Phasen eine vorherige zumindest lokale Ordnung von Sr^{2+} und La^{3+} . Diese lokale Ordnung äußert sich bei CLA und CALYO in einer La- bzw. Y-Anreicherung auf Netzebenen vom Typ $\{113\}$ und ist durch zusätzliche Röntgenbeugungseffekte nachweisbar, die bei vollkommen statistischer Verteilung nicht auftreten (*Überstruktur*, Zvereva et al. 1999).

Da die lokale Ordnung von A- und B-Kationen Voraussetzung für die Auftrennung in die A-Oxid- und die $AB_2C_2O_7$ -Phase ist, könnte sie, wenn nicht eigentliche Ursache, zumindest Ausgangspunkte für die Auftrennung liefern. Der tiefere Grund für die teilweise Aufhebung der statistischen Verteilung der Kationen wiederum dürfte mit der Übereinstimmung der Gitterkonstanten der freien S- und P-Phase zusammenhängen. Sind diese sehr verschieden und unterliegen beide Phasen dennoch einer Mischbesetzung durch die A- und B-Kationen, so

sind interne Spannungen im Gitter die Folge, die den Schichtzusammenhalt schwächen und den Drang von A^{2+} und B^{3+} stärken, sich in ihre bevorzugten „Stammphasen“ einzubauen. Das so belastete Gitter ermöglicht eine hohe Ionenbeweglichkeit und damit die Ausbildung der Kationenordnung. Das Verhältnis $R(A^{2+})/R(B^{3+})$ sollte also neben den Gitterkonstanten der P- und S-Phase eine wichtige Rolle für die Stabilität der $ABCO_4$ -Kristalle spielen (geometrischer Aspekt). Durch die statistische Kationenverteilung kann zudem in einigen Bereichen eine extrem hohe positive Ladungsdichte bzw. ein Mangel positiver Ladung auftreten. Auf diesem Wege können abstoßende Kräfte zwischen den Kationen das Kristallgitter stark beanspruchen (elektrostatischer Aspekt). Beide Wege zur Destabilisierung werden in diesem Kapitel diskutiert und können eine lokale Kationenordnung fördern.

Es ist anzumerken, dass die erwähnte Kationenordnung auf $\{113\}$ -Ebenen nicht grundlos dort einsetzt. In manchen Perowskiten werden auf Netzebenen vom Typ $\{112\}$ Zwillinge gebildet (Mazelsky et al. 1968, Sasaura & Miyazawa 1992). In der K_2NiF_4 -Struktur ist die Lage der Menge $\{113\}$ der Lage von $\{112\}$ in Perowskiten sehr ähnlich, der Unterschied mag darauf zurückgehen, dass die P-Lage im $ABCO_4$ -Kristall gegenüber dem reinen Perowskit durch Spannungen etwas deformiert ist. Die besondere Charakteristik der $\{113\}$ -Ebenen zeigt die folgende Abbildung:

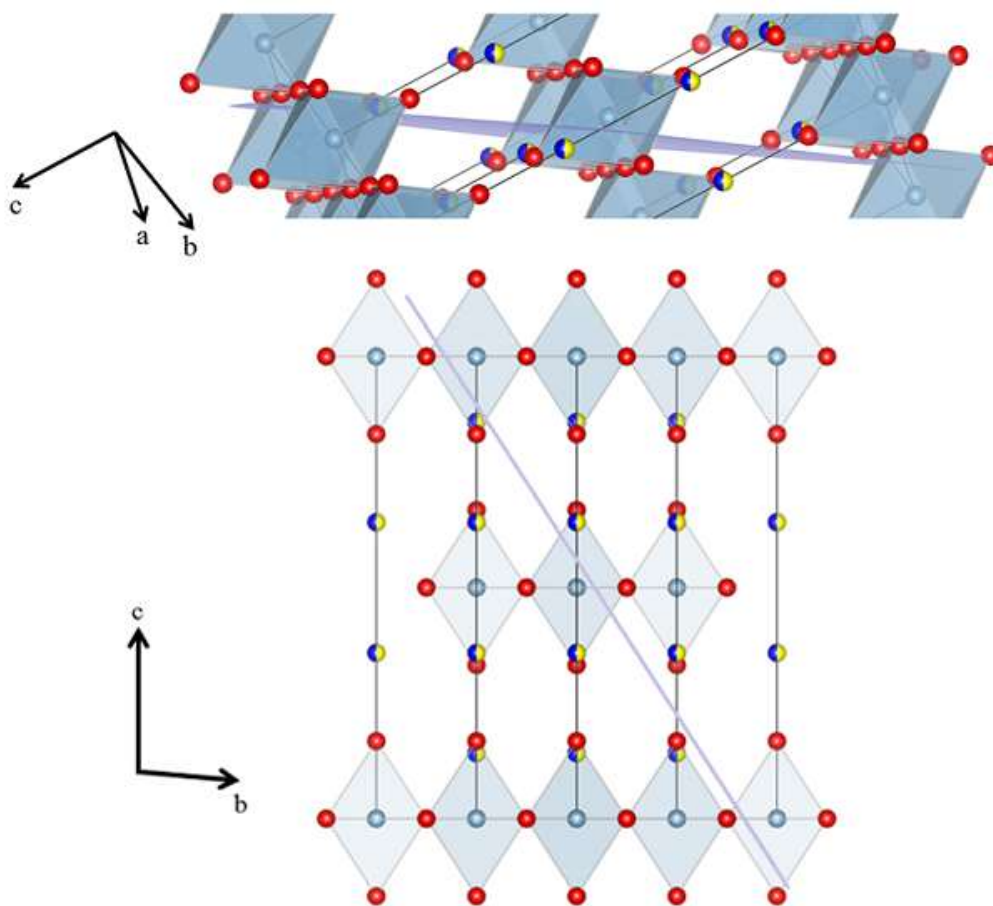


Abb. 2-10. Oben: Darstellung der Ebene (113) mit Ausschnitt der K_2NiF_4 -Struktur. Unten: Projektion der Struktur entlang der $[1\bar{1}0]$ -Richtung. (113) ist violett eingezeichnet.

Auf oder nahe bei der eingezeichneten Netzebene befinden sich sehr viele Sauerstoffionen während die Zahl der A^{2+} - und B^{3+} -ionen deutlich geringer ist. Auf einer $\{113\}$ -Ebene ist also ein Überschuss an negativer Ladung zu erwarten, der dafür sorgt, dass es dort zu einer Anreicherung beweglicher Kationen kommt, sofern diese vorhanden sind.

In einer instabilen $ABCO_4$ -Verbindung werden A^{2+} und B^{3+} daher bevorzugt den $\{113\}$ -Ebenen folgen und diese Wegsamkeit für ihre (kurzreichweitige) regelmäßige Anordnung nutzen, die im Extremfall in der Entmischung der Verbindung in P- und S-Phase gipfelt. Geschieht dies nicht, so kann durch die gleichmäßigere Ladungsverteilung durchaus auch eine Stabilisierung des Schichtverbunds eintreten (vgl. Kap. 2.3.2). Dann ist ausreichende Kompatibilität der Perowskit- und Steinsalzanteile der Struktur anzunehmen.

Da viele Perowskite bei Temperaturen knapp unter ihrem Schmelzpunkt Phasenumwandlungen durchlaufen, könnte dies beim Erhitzen einer $ABCO_4$ -Verbindung bei hohen Temperaturen ebenfalls eine Rolle spielen. In den Perowskitschichten verstärken sich die strukturellen Spannungen sprunghaft und die Ionenbeweglichkeit von A^{2+} und B^{3+} auf den $\{113\}$ -Ebenen nimmt deutlich zu. Bei $GdAlO_3$ liegt die Umwandlungstemperatur für den Übergang von der orthorhombischen in eine kubische Modifikation allerdings zwischen 2000 und 2400°C (Mazelsky et al. 1968), sollte also für CALGO keine Rolle spielen, da dessen Schmelztemperatur bei 1750°C liegt (Tab. 2-3). Im Fall von $LaAlO_3$ wird hingegen eine graduelle Phasenumwandlung zwischen 500 und 600°C in die kubische Hochtemperaturmodifikation angenommen (Berkstresser et al. 1991), ein Effekt, der für die Stabilität von CLA, SLA und SLG wichtig sein sollte. Die nächste Tabelle stellt die Phasenumwandlungstemperaturen einiger Seltenerdaluminat- und Gallate mit Perowskitstruktur (BCO_3) zusammen und der Schmelztemperatur der entsprechenden $ABCO_4$ -Verbindung ($A = Ca, Sr$) gegenüber.

Tab. 2-4. Phasenumwandlungstemperaturen und Schmelzpunkte (SMP) einiger Seltenerdperowskite

Perowskit	Temperatur der Phasenumwandlung [°C]	Schmelzpunkt [°C] $ABCO_4$
$GdAlO_3$	> 2000	$CaGdAlO_4$ 1750
$LaAlO_3$	500 – 600	$CaLaAlO_4$ 1720 $SrLaAlO_4$ 1650
$LaGaO_3$	145 (O'Bryan et al. 1990)	$SrLaGaO_4$ 1520
$NdAlO_3$	1927 (Howard et al. 2000)	$CaNdAlO_4$ 1860 $SrNdAlO_4$?
$NdGaO_3$	stabil bis SMP (O'Bryan et al. 1990)	$SrNdGaO_4$?
$PrGaO_3$	> 1400 (Sasaura & Miyazawa 1992)	$SrPrGaO_4$ 1462
$SmAlO_3$	785 (O'Bryan et al. 1990)	$CaSmAlO_4$? $SrSmAlO_4$?
$YAlO_3$	stabil bis SMP (Fabrichnaya et al. 2001)	$CaYAlO_4$ 1810

Liegt die Temperatur des Phasenübergangs der Perowskite unterhalb der Schmelztemperatur der jeweiligen $ABCO_4$ -Verbindung, so ist es denkbar, dass die Phasenumwandlungen, die im freien Perowskit ablaufen würden, in der Schichtstruktur vom K_2NiF_4 -Typ die Instabilität

erhöhen und die Entmischung fördern. Die Strukturen von CALGO, CALYO, CNA, SNA und SNG wären demnach nicht zusätzlich destabilisiert aufgrund einer Phasenumwandlung in den P-Schichten, CLA, SLA und SLG jedoch sehr wohl. Für SPG, CSA und SSA ist eine Destabilisierung zumindest wahrscheinlich. Für SNA, SNG, CSA und SSA sind in der Literatur keine genauen Schmelztemperaturen niedergelegt. Die Schmelzpunkte der ABCO_4 -Verbindungen sind sonst aber meistens zwischen 1400 und 1900°C angesiedelt (Tab. 2-3, Pajaczkowska & Gloubokov 1998). Daher werden für die vier fraglichen Verbindungen die Schmelztemperaturen auch in diesem Bereich angenommen und entsprechend den anderen Fällen gegenüber der Phasenumwandlungstemperatur der P-Schicht klassifiziert.

Als alleinige Ursache der Auftrennung in P- und S-Schichten ist der Phasenübergang gleichwohl unwahrscheinlich. Da in den Perowskitschichten stets A-Kationen vorhanden sind, muss deren Entfernung in die S-Lagen mit der Auflösung des Schichtverbundes einher gehen und der Fortschritt des Phasenübergangs des Perowskits ist vermutlich an den Transport der A-Kationen gekoppelt, was durch die Ausbildung einer lokalen Ordnung auf den $\{113\}$ -Ebenen geschieht. Daher ist von zwei einander verstärkenden Vorgängen auszugehen, die über die Stabilität der Verbindung entscheiden und bei hohen Temperaturen zur Entmischung führen können.

Zwillingsbildung auf Netzebenen vom Typ $\{112\}$ bei GdAlO_3 (Mazelsky et al. 1968), LaAlO_3 (Berkstresser et al. 1991) und PrGaO_3 (Sasaura & Miyazawa 1992) unterstreicht schließlich nochmals deren vorrangige Bedeutung für Änderungen des Kristallgitters, so dass im Bereich zwischen $\{112\}$ und $\{113\}$ offenbar eine besondere Flexibilität der Struktur vorherrscht. Ein bevorzugter Ionentransport zur Ausbildung einer Nahordnung über $\{113\}$ erscheint mit den Erklärungen zu Abb. 2-10 in der K_2NiF_4 -Struktur also sehr wahrscheinlich. Für CLA sind die LaAlO_3 -Präzipitate entlang der $\{113\}$ -Netzebenen zudem nachweislich mit der Matrix verzwilligt (Zvereva et al. 1999) und Smirnov et al. (1997) finden in teilentmischtem CLA röntgenographische Belege für die gleichzeitige Beteiligung von $\{112\}$ und $\{113\}$ bei der Zersetzung. Die Analogie zwischen $\{112\}$ der Perowskite und $\{113\}$ der K_2NiF_4 -Struktur erscheint also gerechtfertigt.

2.3.1 Geometrische Stabilitätsüberlegungen

Für die Abschätzung der Stabilität der $ABCO_4$ -Kristalle sind also drei wesentliche geometrische Einflussgrößen zu untersuchen:

- i) Die Gitterkonstanten der jeweiligen P- und S-Phasen können voneinander und von der zugrunde liegenden $ABCO_4$ -Verbindung abweichen. Die Größe interner Spannungen des Kristallgitters ist hiervon abhängig.
- ii) Die Ionenradien der A- und B-Kationen geben Aufschluss über deren Abweichung vom idealen kubischen Perowskitgitter. Dies kann zu zusätzlicher Belastung und zu Deformationen innerhalb und zwischen den Schichten führen.
- iii) Die P-Schichten (BCO_3) sind in einigen Fällen (Tab. 2-4) als freie Phasen einer strukturellen Umwandlung unterworfen. Tritt diese unterhalb der Schmelztemperatur des $ABCO_4$ -Kristalls auf, so ist von einem weiteren Einfluss auf die Stabilität der Verbindung auszugehen.

Punkt iii) ist bereits erörtert worden, es folgen die Diskussion von i) und ii). Anschließend wird eine zusammenfassende Abschätzung der Stabilität aufgrund der drei Kriterien (Tab. 2-7) getroffen.

i) Beim Vergleich der Gitterkonstanten ist zu beachten, dass a- und b-Achse der Perowskitementarzellen um 45° zu den a- und b-Achsen der $ABCO_4$ -Oxide verdreht ist (vgl. Abb. 2-7, 2-11, 2-13, 3-23). Daher müssen die Längen der a- und b-Gitterkonstanten der P-Phase mit $1/\sqrt{2}$ malgenommen werden, bevor sie denjenigen der $ABCO_4$ -Oxide gegenübergestellt werden. Für einige Verbindungen sind die Gitterkonstanten in Tab. 2-5 gegeben.

Da die P-S-Stapelung entlang der c-Achse erfolgt, ist für die Fügbarkeit der Lagen nur der Betrag der Differenz der $1/\sqrt{2}$ -fachen a-Gitterkonstanten des Perowskits bzw. der Gitterkonstanten des Steinsalzes und derjenigen der Schichtstruktur entscheidend. Der c-Parameter sollte kaum eine Rolle spielen. Die Differenzen werden mit Δ_{aP} und Δ_{aS} bezeichnet und sind ebenfalls Tab. 2-5 zu entnehmen. Da für alle hier betrachteten Perowskite $a \approx b$, wird darauf verzichtet, die Größe Δ_{bP} zu berechnen.

Als Isotropiekennzahl für die a-b-Ebene wird darüberhinaus der Betrag $d = |\Delta_{aP} - \Delta_{aS}|$ eingeführt, da Werte $d \neq 0$ für starke Verspannungen sprechen und sich deutlich auf die Stabilität auswirken sollten.

Kleine Werte Δ_{aP} und Δ_{aS} weisen auf eine gute Übereinstimmung der Kristallgitter von P- und S-Lagen in der K_2NiF_4 -Struktur hin, ein kleiner Wert für d steht dagegen noch zusätzlich für die Spannungsfreiheit innerhalb und zwischen den Schichten.

Tab. 2-5. Vergleich der Gitterkonstanten einiger $ABCO_4$ -Verbindungen samt zugehöriger P- und S-Phasen, die Werte für Δ_{ap} , Δ_{as} und d jeweils in Å.

Material	P-Phase	S-Phase	a [Å]	b [Å]	c [Å]	Δ_{ap}	Δ_{as}	d
CaGdAlO ₄			3,6607	3,6607	11,9865			
	GdAlO ₃ orthorhombisch (Geller & Bala 1956)		5,247	5,304	7,447	0,05	1,15	1,1
		CaO kubisch (NaCl-Typ) (Smith & Leider 1968)	4,811	4,811	4,811			
CaYAlO ₄			3,6434	3,6434	11,8710			
	YAlO ₃ orthorhombisch (Geller & Wood 1956)		5,179	5,329	7,370	0,019	1,168	1,149
CaLaAlO ₄ (Smirnov et al. 1997)			3,72	3,72	12,33			
	LaAlO ₃ hexagonal (Pajaczkowska & Gloubokov 1998)		5,365	5,365	13,11	0,074	1,091	1,017
CaNdAlO ₄ (Pajaczkowska & Gloubokov 1998)			3,69	3,69	12,15			
	NdAlO ₃ hexagonal (Geller & Bala 1956)		5,319	5,319	12,91	0,071	1,121	1,05
SrLaAlO ₄ (Pajaczkowska & Gloubokov 1998)			3,754	3,754	12,63			
		SrO kubisch (NaCl-Typ) (Zhang & Bukowinski 1991)	5,16	5,16	5,16	0,148	2,057	1,909
SrLaGaO ₄			3,843	3,843	12,68			
	LaGaO ₃ orthorhombisch (Pajaczkowska & Gloubokov 1998)		5,519	5,494	7,77	0,059	1,968	1,909
SrPrGaO ₄ (Pajaczkowska & Gloubokov 1998)			3,813	3,813	12,532			
	PrGaO ₃ orthorhombisch (Sasaura & Miyazawa 1992)		5,462	5,493	7,74	0,049	1,998	1,949
SrSmAlO ₄ (Mao et al. 2008)			3,709	3,709	12,418			
	SmAlO ₃ orthorhombisch (Geller & Bala 1956)		5,285	5,290	7,473	0,028	2,102	2,074

Mit den kleinsten Werten von aller drei Parameter wirken CALGO, CALYO am stabilsten und sind daher grün markiert, CLA und CNA sind als intermediäre Fälle orange markiert, SLA, SLG, SPG und SSA haben wegen ihrer hohen Werte eine rote Markierung und gelten damit als instabil. Auffällig ist, wie viel größer Δ_{as} gegenüber Δ_{ap} ist, und dass die d-Werte der Sr-Verbindungen deutlich geringere Stabilität erwarten lassen.

ii) Um nun auch die unterschiedlichen Ionenradien von A^{2+} und B^{3+} zu berücksichtigen und die Einschätzung zu verfeinern, kann ein sogenannter Toleranzfaktor t eingeführt werden. Für Kristalle mit Perowskitstruktur und Formel BCX_3 ist

$$t = \frac{R(B^{3+}) + R(X^{2-})}{\sqrt{2}(R(C^{3+}) + R(X^{2-}))} \quad (2-2)$$

der *Goldschmidtsche Toleranzfaktor*. Ein Blick auf Abb. 2-11 macht seine geometrische Ableitung über einander berührende kugelförmige Ionen klar. Wegen der (im Idealfall) kubischen Symmetrie sieht der Ausschnitt aus der Struktur in a-, b- oder c-Richtung gleich aus. Die Entfernung von der Mitte einer Kante zur Mitte der Elementarzelle beträgt $R(B^{3+}) + R(X^{2-})$, die Entfernung von der Mitte einer Kante zur Mitte einer Fläche beträgt hingegen $R(C^{3+}) + R(X^{2-})$. Die erste Strecke ist aber als Diagonale eines entsprechenden Quadrats gerade das $\sqrt{2}$ -fache der zweiten Strecke, so dass der Ausdruck gilt.

Für ideal kubische Perowskite sollte er also den Wert 1 liefern. Da die empirisch ermittelten Ionenradien jedoch oft schwanken, liegt der tatsächliche Wert zwischen 0,89 und 1 (Müller 1991). $t = 1$ ist nur sehr selten verwirklicht, so für $BaTiO_3$ (Buttner & Maslen 1992), während die Typverbindung $CaTiO_3$ (Mineralname: Perowskit) ein orthorhombisch verzerrtes Gitter aufweist.

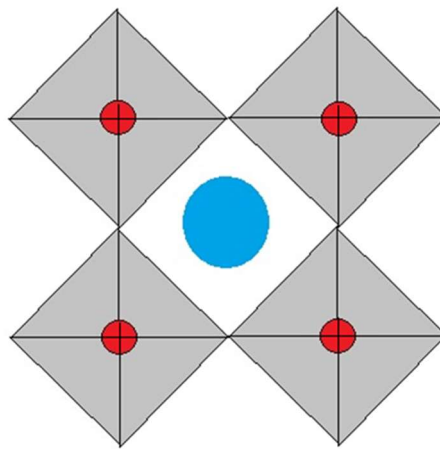


Abb. 2-11. Ausschnitt aus einer kubischen Perowskitstruktur mit Blickrichtung entlang a, b oder c. Rot: C-Kation. Blau: B-Kation. Graue Rauten: Draufsicht auf CX_6 -Oktaeder, X-Anionen auf deren Ecken. Nach Putnis (1992). Zur besseren Übersicht sind die Ionen stark verkleinert dargestellt.

Für $0,8 < t < 0,89$ treten verzerrte Perowskite auf, die aufgrund der Stabilität der verknüpften CX_6 -Oktaeder in deren kooperativer Verdrehung resultieren (Liang 2005); für Werte von t unter 0,8 wird der trigonale Ilmenit-Strukturtyp verwirklicht und $t > 1$ tritt bei hexagonal verzerrten Perowskiten auf (Müller 1991, vgl. auch Goldschmidt 1926).

Unter Berücksichtigung der statistischen Verteilung der A- und B-Kationen in der K_2NiF_4 -Struktur erscheint der t-Faktor als ein geeignetes Kriterium, die Stabilität zumindest der

mischbesetzten P-Lagen abzuschätzen. Bei der Berechnung von t benutzt man statt $R(B^{3+})$ den Mittelwert $(R(A^{2+}) + R(B^{3+}))/2$, es ist also

$$t = \frac{\frac{(R(A^{2+})+R(B^{3+}))}{2} + R(O^{2-})}{\sqrt{2}(R(C^{3+}) + R(O^{2-}))} \quad (2-3)$$

der angepasste Toleranzfaktor. Für alle in Tab. 2-5 aufgeführten Verbindungen und einige weitere sind nachfolgend die so ermittelten t -Werte aufgelistet, die benutzten Ionenradien sind die *Kristallionradien* für neunfache bzw. für Al^{3+} und Ga^{3+} oktaedrische Koordination von Shannon (1976). Hypothetisch existentes $CaLuAlO_4$ ist zusätzlich aufgeführt.

Tab. 2-6. Toleranzfaktoren einiger $ABCO_4$ -Kristalle

Material	t
CaGdAlO ₄	0,9295
CaYAlO ₄	0,9236
CaLaAlO ₄	0,9494
CaLuAlO ₄	0,9157
CaNdAlO ₄	0,9397
CaNdGaO ₄	0,9002
CaSmAlO ₄	0,9340
SrLaAlO ₄	0,9731
SrLaGaO ₄	0,9321
SrNdAlO ₄	0,9635
SrNdGaO ₄	0,9229
SrPrGaO ₄	0,9257
SrSmAlO ₄	0,9578

Aufgrund der vorhandenen P-Schichten in der K_2NiF_4 -Struktur ist der Toleranzbereich des t -Werts ähnlich dem freier Perowskite $> 0,9$ anzunehmen. Da CLA als instabil beschrieben wird (Zvereva et al. 1999), werden t -Werte $\geq 0,95$ als instabil betrachtet ebenso wie Fälle mit $t < 0,92$, da CNG bereits orthorhombisch kristallisiert (Abb. 2-5) und ein gewisser Spielraum nach oben gewählt wurde. Somit sind alle Verbindungen mit $0,92 < t < 0,95$ am stabilsten und deshalb grün markiert. Grenzfälle sind orange und aus diesen sterischen Überlegungen als instabil eingestufte Substanzen rot markiert.

Letztlich bedeutet $t < 0,92$ eine starke Verzerrung in den P-Lagen und damit parallel zur a – b -Ebene der Kristallstruktur. Da für sehr kleine t -Werte eine BCO_3 -Phase die Ilmenitstruktur annimmt, ist die Ausbildung einer anderen Kristallstruktur für $t \rightarrow 0,9$ vermutlich die Reaktion der K_2NiF_4 -Struktur auf die Verzerrung der P-Schichten.

Für $t > 0,95$ ist zwar die P-Phase weniger verzerrt, aber es kommt wiederum zu zunehmender Inkompatibilität aufgrund der Bemaßungen des $ABCO_4$ -Gitters.

Tab. 2-7. Stabilitäten der $ABCO_4$ -Kristalle nach den Kriterien i) – iii)

Material	Kriterium i)	Kriterium ii)	Kriterium iii)
<u>CaGdAlO₄</u>			
<u>CaYAlO₄</u>			
CaLaAlO ₄			
SrLaAlO ₄			
SrLaGaO ₄			
<u>CaNdAlO₄</u>			
SrNdAlO ₄	-		
<u>SrNdGaO₄</u>	-		
SrPrGaO ₄			
CaSmAlO ₄	-		
SrSmAlO ₄			

Tab. 2-7 zeigt die Ergebnisse der Stabilitätsüberlegungen aufgrund der geometrischen Kriterien i) und ii) und des Phasenübergangs bei einigen Perowskiten (Kriterium iii)). Es stellt sich heraus, dass CALGO und CALYO am wenigsten zu einer Entmischung neigen sollten und dementsprechend die P- und S-Lagen den festesten Verbund zeigen. CNA und SNG sind mit guter Erfüllung von ii) und iii) vermutlich auch stabile, kongruent schmelzende Vertreter der $ABCO_4$ -Oxide. CSA kann mit Abstrichen noch zu den aussichtsreicheren Kandidaten zählen. Alle anderen Kristalle werden stärker zur Separation in P- und S-Lagen neigen und bei erhöhten Temperaturen Entmischungserscheinungen zeigen und/oder inkongruent schmelzen. Besonders instabil und daher für die Anwendung ungeeignet sind nach Tab. 2-7 CLA, SLA, SLG, SPG und SSA.

Die Einschätzung nach Tab. 2-7 für SLA und SPG bestätigen Uecker et al. (1997) experimentell. Sie erarbeiteten Phasendiagramme, die die Inkongruenz beider Verbindungen zeigen. In Abb. 2-12 ist das entsprechende Phasendiagramm für SLG dargestellt.

SNA, SNG und CSA wurden hinsichtlich i) nicht überprüft, da Literaturdaten zu ihren Gitterkonstanten fehlten.

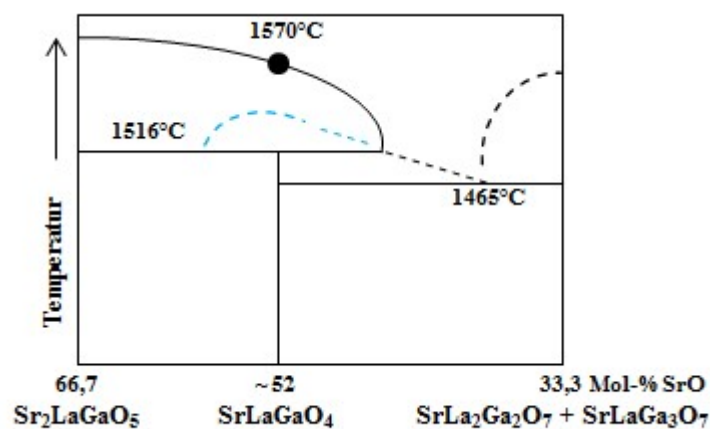


Abb. 2-12. Inkongruentes Schmelzen von SLG nach Uecker et al. (1997). Schwarze gestrichelte Linie: Verlauf unsicher. Blaue gestrichelte Linie: Metastabiler Bereich.

Am Phasendiagramm stellt man übrigens fest, dass wegen des inkongruenten Verhaltens bei der Kristallisation einer stöchiometrischen SLG-Schmelze größere Mengen $\text{Sr}_2\text{LaGaO}_5$ entstehen sollten. In diesem Zusammenhang ist jedoch die blau gestrichelte Linie von Bedeutung. Sie wird von Uecker et al. (1997) beschrieben als metastabile Überlappung der den rechten Bereich des Phasendiagramms bestimmenden Reaktion in den linken Bereich und äußert sich in einer kinetisch gehemmten Bildung von $\text{Sr}_2\text{LaGaO}_5$ (sehr langsame peritektische Reaktion). Die Neigung einer ABCO_4 -Verbindung zur Entmischung wäre dann an die Ausprägung eines solchen Phänomens gekoppelt, SLG verhält sich demnach „quasikongruent“.

Für SPG ist die Situation sehr ähnlich zu Abb. 2-12, nur entfällt die metastabile Verbreiterung des Zusammensetzungsbereichs, in dem stöchiometrisches Material ohne weiteres gezüchtet werden kann. Die Inkongruenz des SPG ist also stärker ausgeprägt.

Im rechten Teil des Diagramms tritt dagegen die Phase $\text{SrLa}_2\text{Ga}_2\text{O}_7$ auf. Sollte $\text{AB}_2\text{C}_2\text{O}_7$ Entmischungsprodukt einer ABCO_4 -Verbindung sein, kann man sich die Phasenbeziehungen entlang einer Senkrechten durch Abb. 2-12 gespiegelt vorstellen. Auch in diesem Fall ist davon auszugehen, dass das Ausmaß an Inkongruenz (schwarze Linien in Abb. 2-12) vom Vorhandensein oder Fehlen eines metastabilen Bereichs beeinflusst wird.

Kongruent schmelzende Kristalle zeigen keine entsprechende Entmischungsphase und die Liquiduslinie eines kongruenten ABCO_4 -Vertreters mag aus einer Überlagerung des metastabilen Bereichs und der peritektischen Linien in Abb. 2-12 entstehen.

Die unterschiedlichen Ausmaße an Inkongruenz verkomplizieren die Suche nach Schmelzzusammensetzungen, mit denen ABCO_4 -Kristalle ohne fremdphasige Einschlüsse gezüchtet werden können. Darüberhinaus sind bei scheinbar kongruent schmelzenden Substanzen wiederum metastabile Peritektika denkbar, die mitbestimmen, wie die Kristalle bei Änderungen der Schmelzzusammensetzung reagieren. Diese Überlegungen werden in Kapitel 3 vertieft.

Zahlreiche weitere Forschungsergebnisse aus der Literatur stimmen mit den bisherigen Ergebnissen gut überein. CLA und SLA erscheinen hierbei oft als Modellfall für ABCO_4 -Substanzen mit K_2NiF_4 -Struktur und statistischer A- und B-Kationenverteilung. Zahlreiche Publikationen befassen sich mit deren Neigung zur Auftrennung in die P- und S-Phase, ebenso werden SLG und SPG oft behandelt. Auch letztere zwei Verbindungen gelten als instabil und SLA scheint in gewisser Weise ein Grenzfall zu sein. Zu diesen Fragen sei auf Dabkowski et al. (1993), Pajaczkowska & Byszewski (1993), Gloubokov et al. (1995), Zvereva et al. (1995), Pajaczkowska et al. (1997), Uecker et al. (1997), Zvereva et al. (1999) Pajaczkowska et al. (2001), Becerra-Toledo & Marks (2010) und Tealdi et al. (2012) verwiesen. Tealdi et al. (2012) bezeichnen SLA als sehr geeignetes Material für Dünnschichtepitaxieanwendungen (vgl. entsprechende Aussage über allgemeines ABCO_4 in Kap. 1) aufgrund seiner großen Festigkeit. Mazur et al. (1992) und Doerschel et al. (1997) beschreiben wiederum eine viel höhere Neigung zur Spaltung entlang $\{001\}$ -Flächen von SLA gegenüber CNA als makroskopische Ausprägung der unterschiedlichen Stabilitäten.

CALYO und CNA werden von Pajaczkowska & Byszewski (1993) als stabil bezeichnet, ersteres konnte anhand der Züchtungen im Rahmen dieser Dissertation bestätigt werden. Für CALGO fehlen entsprechende Literaturdaten, jedoch weisen die Züchtungsergebnisse auf

eine vergleichbare Stabilität und Kongruenz wie bei CALYO hin, auch da Sinterversuche (Luft, $T > 1400^\circ\text{C}$) an Einkristallstücken keine nachweisbaren Veränderungen des Materials mit sich brachten.

Sowohl stabilen als auch instabilen Vertretern ist ein Phasenübergang gemein, der sich, ohne die Symmetrie zu ändern, in unterschiedlichen Längen des c-Gitterparameters und messbaren Unterschieden bei der thermischen Ausdehnung äußert. CNA und SLA zeigen den Effekt bei etwa 267°C (Byszewski et al. 1992), der neben der allgemein schwachen Bindung in c-Richtung für die ausgeprägte Spaltbarkeit $\parallel\{001\}$ mit verantwortlich sein könnte.

Kommt es bei erhöhter Temperatur zur Entmischung, so wird die statistische Verteilung der A- und B-Kationen aufgehoben und führt zur Ausbildung einer gewissen Ordnung über die $\{113\}$ -Netzebenen. Im Falle von CLA und SLA geht das bis zur Auflösung der Schichtstruktur und der Ausscheidung von reinen CaO- bzw. SrO- und LaAlO_3 -Domänen.

Für CALYO wird eine kurzreichweitige lokale Ordnung der Ca- und Y-Ionen beobachtet, die nicht weiter als bis zu den übernächsten Nachbarn reicht und bei hohen Temperaturen wieder zugunsten einer statistischen Verteilung verschwindet (Smirnov & Zvereva 2001b), für CNA wird bei keiner Temperatur die statistische Verteilung von Ca^{2+} und Nd^{3+} gebrochen.

Somit ist also nochmals bestätigt, dass die Herauslösung der P- und S-Schichten aus der Struktur direkt mit der statistischen Verteilung der Kationen in Zusammenhang steht und starke Spannungen des Kristallgitters (etwa für $t < 0,92$ und $t > 0,95$) ermöglichen den Teilchenaustausch zwischen den Schichten. Dadurch werden die strukturellen Zwänge abgeschwächt und die freie P- und S-Phase stabil. Für CALYO bewirkt die kleinmaßstäbliche Kationenordnung bereits genügend Festigung um die P-S-Stapelfolge zu erhalten. Die fehlende Nahordnung bei CNA wäre sogar ein Hinweis auf größtmögliche Stabilität dieser und hinsichtlich der Kationenradien vergleichbarer Verbindungen.

Ausnahmen von den Toleranzgrenzen sind vorstellbar, wenn die P-Phase außerhalb der Schichtstruktur kubische, orthorhombische oder hexagonale Symmetrie einnehmen kann.

Interessant sind z. B. Grenzfälle wie CNG, für das in Abb. 2-5 bereits eine orthorhombische Struktur angegeben ist. Clark et al. (2014) berichten von einer orthorhombischen Struktur Pnma ebenfalls für die Gallate CYG und CLG, die durch Sintern der oxidischen Ausgangsmaterialien an Luft bei 1150°C gewonnen werden können. Dort existieren statt ebener Perowskitlagen nur noch unverbundene GaO_4 -Tetraeder und Ketten kantenverknüpfter CaO_6 -Oktaeder, der schichtartige Aufbau ist nicht mehr vorhanden.

Durch Sintern bei 1350°C erfolgt ein irreversibler Phasenübergang in die K_2NiF_4 -Struktur, die auch bei Raumtemperatur verzerrt erhalten bleibt. Dies impliziert erneut die hohe Flexibilität des Kristallgitters und zeigt, dass an der Grenze des Stabilitätsbereichs der tetragonalen Phase der Übergang in die orthorhombische Symmetrie zerstörungsfrei ablaufen kann obwohl zahlreiche Bindungen neu geknüpft werden müssen.

Die beobachtete Veränderung des Gitters ist nicht mit einer bloßen Phasentransformation in den P-Schichten erklärbar, eine katalytische Wirkung kommt jedoch in Frage.

Diese Dinge sollen hier aber nicht vertieft behandelt werden, da die bisher aufgestellten Kriterien eine ausreichend genaue Abgrenzung stabiler $ABCO_4$ -Verbindungen von instabilen und intermediären Fällen ermöglichen, der sich mit den Ergebnissen der Kristallzüchtung deckt.

2.3.2 Elektrostatische Stabilitätsüberlegungen

Bedeutungsvoller als obige Ausnahmen sind neben der Diskussion der Ionengrößen und von deren Verteilungsmustern elektrostatische Eigenschaften der Kristallstruktur. Diese stellen den zweiten Grundpfeiler für eine verlässliche Stabilitätseinschätzung dar, wie Liang (2005) für Perowskite darlegt. Selbst dann, wenn rein der Größe nach die Ionen ohne Probleme zusammen in eine Struktur passen, können Anziehungs- und Abstoßungseffekte destabilisierend auf das Gitter wirken. Gitterverzerrungen bewirken umgekehrt Ladungsverschiebungen, die elektrostatische Kraftwirkungen auslösen können.

Um diese Zusammenhänge deutlich zu machen, muss die Beziehung zwischen Perowskit- und K_2NiF_4 -Struktur aufgezeigt werden. Denkt man sich den in Abb. 2-11 gezeigten Ausschnitt der Perowskitstruktur in allen drei Raumrichtungen fortgesetzt und entfernt gedanklich das blaue B-Kation, so erhält man zunächst den ReO_3 -Strukturtyp, in dem ReO_6 -Oktaeder über alle Ecken mit einem benachbarten Oktaeder verbunden sind so dass sich immer zwei einen Brückensauerstoff teilen (Müller 1991). Das Wolframoxid WO_3 ist ein Beispiel hierfür. Ersetzung des sechswertigen Wolframs durch Ni^{2+} und Füllen des zentralen Hohlraums mit K^+ ergibt den Perowskit $KNiF_3$ (vgl. Balz & Plieth 1955).

Die K_2NiF_4 -Struktur entsteht daraus, indem der Perowskit in einzelne ebene Lagen aus eckenverknüpften Oktaedern zerlegt und das zentrale B-Kation verdoppelt und jeweils einmal zwischen vier nach oben und vier nach unten weisenden Oktaederspitzen eingefügt wird. Unter und über einer solchen Schicht folgt die nächste baugleiche Lage, nur das diesmal die B-Kationen über die Oktaederspitzen der benachbarten Schicht gelangen. Erst die übernächsten Schichten finden sich wieder in der Ausgangsposition der „Startebene“. Die einzelnen Lagen haben die Zusammensetzung B_2CO_4 und jedes B-Kation erhält eine neunfache Sauerstoffkoordination. Für dreiwertiges C ist eine Mischbesetzung der B-Plätze mit A^{2+} und B^{3+} möglich, so dass man Oxide der allgemeinen Formel $ABCO_4$ erhält.

Abb. 2-13 macht die Ableitung der K_2NiF_4 -Struktur aus dem Perowskitgitter deutlich.

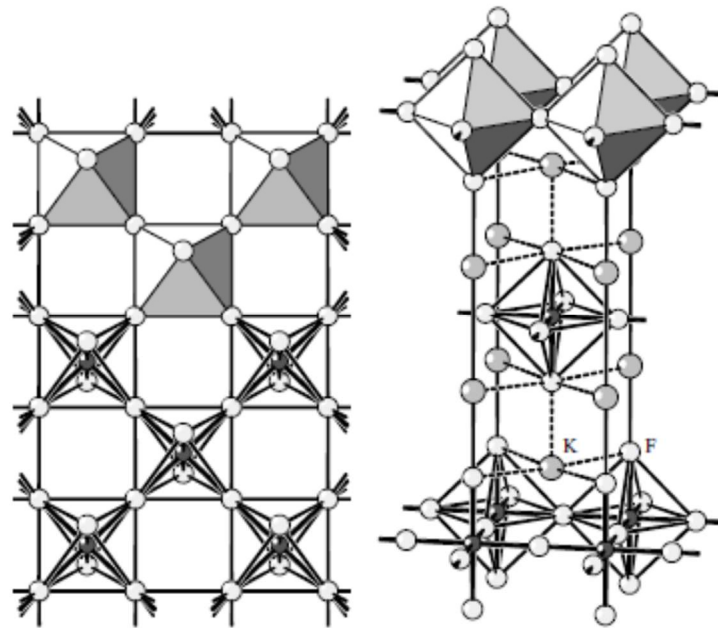


Abb. 2-13. Links: Draufsicht $\parallel c$ auf eine P-Lage der K_2NiF_4 -Struktur. Rechts: Elementarzelle von K_2NiF_4 .
Vgl. hierzu Abb. 2-7. Bildquelle: Müller (1991).

Zusammenfassend verdoppelt man also das B-Kation des Perowskits, verlagert je eines zwischen vier obere und untere Oktaederspitzen und versetzt benachbarte Schichten der P-Struktur immer so, dass über die Lücke aus vier AlO_6 -Oktaedern immer eine Oktaederspitze der nachfolgenden Schicht gelangt. Wie bereits erwähnt, sind die Gitterachsen a und b des Perowskits BCO_3 und des Steinsalzes AO um 45° zu den entsprechenden Achsen des Oxids $ABCO_4$ in der a-b-Ebene verdreht.

In einer idealen kubischen ReO_3 -Struktur aus einem dreidimensional verknüpften Oktaedernetzwerk sollten die elektrostatischen Kräfte zwischen den einzelnen Ionen ausgeglichen sein und keine Verzerrung der Struktur auftreten. Durch das Einbringen der B-Kationen in der Weise, dass ein Perowskit entsteht, kann diese Balance jedoch gestört werden und die Oktaeder deformieren sich (Liang 2005). Die Folge sind von der kubischen Symmetrie abweichende Kristallstrukturen der meisten Perowskite und anisotrope elektrostatische Kräfte im Gitter der $ABCO_4$ -Verbindungen. Geometrische und elektrostatische Strukturzwänge sind einander überlagert und können sich sowohl gegenseitig verstärken als auch gegeneinander wirken.

Shannon et al (1992) weisen für CNA, CALYO und SLA tatsächlich eine gewissen Variation der Bindungslängen Al-O (1) (Oktaederspitzen) und Al-O (2) (Oktaederbasis) zwischen den einzelnen Substanzen nach, woraus sich unterschiedlich viel Platz im Gitter ergibt, der den Kationen zur Verfügung steht.

Dies geschieht über die Messung der relativen Dielektrizitätskonstanten ϵ_{rel} in Richtung der a- und c-Achse des Materials. Das Ergebnis wird dann dem Wert der von ϵ_{rel} gegenübergestellt, der mit der *Oxidadditivitätsregel* erhalten wird. Sie besagt, dass für ein kubisches Material,

welches sich rein formelmäßig aus einfacheren Konstituenten aufbauen lässt, die Polarisierbarkeit α wiederum oft als Summe der Polarisierbarkeiten der aufbauenden Spezies darstellbar ist. Z. B. wäre für eine Formeleinheit (kubisches) A_2BX_4

$$\alpha(A_2BX_4) = 2\alpha(AX) + \alpha(BX_2) \quad (2-4),$$

wenn AX und BX_2 elektrisch neutrale, isotrope Spezies sind (vgl. Shannon et al. 1992). Für geladene, anisotrope Materialien (auf der linken Seite von (2-4)) gilt diese Beziehung nicht (Hausühl 2007), auch können z. B. kovalente Bindungsanteile zwischen den einzelnen Bestandteilen nicht berücksichtigt werden. Abweichungen von dieser Regel können daher als Maß für die elektrostatische Anisotropie der Kristallstruktur gelten.

Mit der *Clausius-Mosotti-Gleichung* (2-5) lässt sich ϵ_{rel} aus (2-4) berechnen und mit dem gemessenen Wert vergleichen:

$$\epsilon_{rel} = 1 + \frac{N_A \rho \alpha(ABCO_4)}{M(\epsilon_0 - N_A \rho \alpha(ABCO_4)/3M)} \Leftrightarrow \frac{\epsilon_{rel} - 1}{\epsilon_{rel} + 2} = \frac{N_A \rho}{3\epsilon_0 M} \alpha(ABCO_4) \quad (2-5)$$

Hierbei sind $\epsilon_0 = 8,8542 \cdot 10^{-12}$ As/Vm die Dielektrizitätskonstante des Vakuums, M die Molmasse der Verbindung $ABCO_4$, $N_A = 6,022 \cdot 10^{23}$ Mol⁻¹ die Avogadrozahl und ρ die Dichte des Materials. (2-5) ist exakt gültig, wenn das betrachtete Material kubisch ist und kein permanentes Dipolmoment aufweist (Demtröder 1996), letzteres ist aufgrund der Inversionssymmetrie in der Raumgruppe I4/mmm klar.

Bei tetragonalen Kristallen wie CNA, CALYO oder SLA auftretende Diskrepanzen zwischen gemessenen und berechneten Dielektrizitätszahlen können also allein der Abweichung der Ladungsverteilung von der kubischen Symmetrie zugeschrieben werden.

Im Fall von CNA wird bei z. B. $\alpha(\text{CaNdAlO}_4)$ nach (2-4) als Summe $\alpha(\text{CaO}) + 1/2\alpha(\text{Nd}_2\text{O}_3) + 1/2\alpha(\text{Al}_2\text{O}_3)$ berechnet, daraus nach der *Clausius-Mosotti-Gleichung* ein Wert für ϵ_{rel} und dieser mit den entsprechenden Messwerten verglichen.

Es zeigen sich folgende Abweichungen der Messwerte für ϵ_{rel} von den nach (2-4) und (2-5) berechneten Werten (Shannon et al. 1992): CNA -2,0 %, CALYO +1,7 % und SLA -5,9 %.

Eine erhöhte Polarisierbarkeit (positive Abweichung) kann als aufgeweitete Struktur gedeutet werden, umgekehrt gilt für negative Abweichungen. In der Tat stellen die Autoren eine Korrelation zwischen Radienmittelwert der A- und B-Kationen und den Al-O-Abständen fest und ziehen eine Verbindung zu den Abweichungen von der *Oxidadditivitätsregel*. Größere Ionen A^{2+} und B^{3+} bedingen einen engeren Abstand zu den AlO_6 -Oktaedern, so dass die Lücken für die Kationen kleiner werden. Ca^{2+} und Nd^{3+} in CNA sowie Sr^{2+} und La^{3+} in SLA befinden sich daher dicht gepackt in einem eher komprimierten Oktaedernetzwerk während Ca^{2+} und Y^{3+} in CALYO „beweglich“ in größeren Lücken vorliegen. Abb. 2-14 fasst diese Beobachtungen zusammen und zeigt den Zusammenhang von mittlerem A/B-Kationenradius und Al-Oktaederausdehnung nach Shannon et al. (1992).

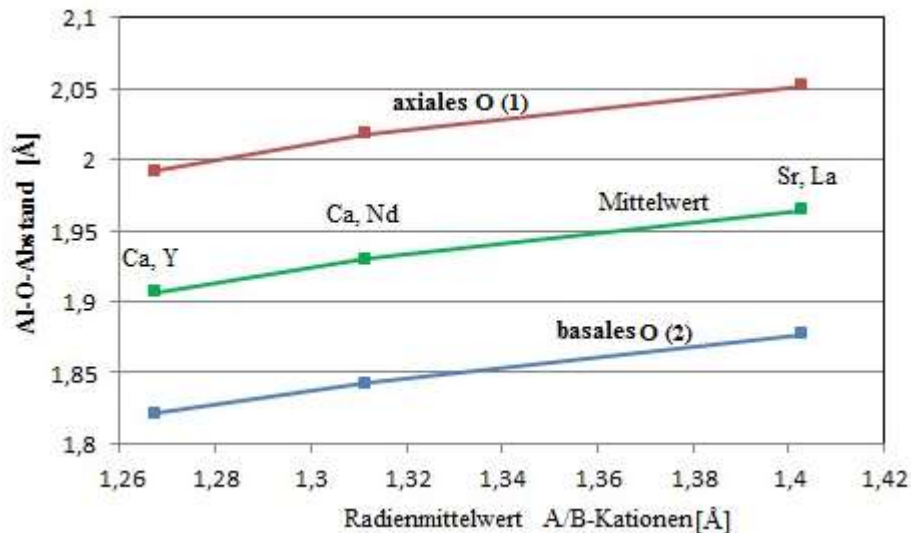


Abb. 2-14. Axiale, basale und mittlere Al-O-Abstände bei unterschiedlichen A/B-Kationenpaaren.

In dem Diagramm aus Abb. 2-14 erkennt man auch, dass die AlO_6 -Oktaeder nicht proportional mit dem Radius der A/B-Kationen wachsen, was aufgrund deren großer Stabilität plausibel erscheint. Daraus ergibt sich ein geringerer Beitrag der Oktaederstauchung bzw. Streckung zu den Abweichungen von der *Additivitätsregel* als durch die leichter mögliche Deformation der Umgebung der A/B-Ionen. Für Paare großer Kationen wie in SLA ist damit $\parallel c$ eine besonders große destabilisierende Wirkung zu erwarten, was sich mit den Beobachtungen von u. a. Uecker et al. (1997) und Becerra-Toledo & Marks (2010) zu Inkongruenz und Entmischungsverhalten deckt.

CNA wiederum zeigt die beste Übereinstimmung mit einem Material, dass der *Additivitätsregel* gehorcht und kann daher auch unter elektrostatischen Gesichtspunkten als besonders stabil gelten. Von einer ausgeglichenen Ladungsverteilung innerhalb der Struktur ist auszugehen.

Eine Erklärung für den stärkeren Einfluss von großen Kationen auf die Abweichung von der *Additivitätsregel* als durch kleine kann mit der hohen Stabilität der Al-Oktaeder erbracht werden. Zunehmende Kationenradien von A^{2+} und B^{3+} erfordern zusätzlichen Raum in der Struktur, was mit einer Verkleinerung der AlO_6 -Oktaeder einhergeht (Shannon et al. 1992). Deren Rigidität und die des zweidimensionalen Oktaedernetzwerks führen jedoch zu sehr eingeschränkten Kompensationsmöglichkeiten des Kristallgitters, so dass sich vergrößerte A- und B-Kationen negativ auf den Zusammenhalt des Materials auswirken, während dies bei einer Verkleinerung nicht der Fall ist, wo keine Oktaederdeformation notwendig ist.

Aus den elektrostatischen Überlegungen lässt sich also die These aufstellen, dass die ABCO_4 -Verbindungen kaum eine strukturelle Belastung durch anisotrope elektrostatische Kräfte erfahren, wenn für den Radienmittelwert gilt: $(R(\text{A}^{2+}) + R(\text{B}^{3+}))/2 \approx 1,31 \text{ \AA} = (R(\text{Ca}^{2+}) + R(\text{Nd}^{3+}))/2$. Für Mittelwerte $> 1,31$ werden die Kristallstrukturen schnell instabil und entmischen (siehe SLA), während für kleinere Werte die Ausbildung einer lokalen Ordnung der A- und B-Kationen die Verbindung stabilisiert (z. B. CALYO bei Shannon et al. 1992). Die Größe der A- und B-Kationen führt zu unterschiedlichen Beweglichkeiten im

Kristallgitter, ebenso wie sie die Deformation der AlO_6 -Oktaeder beeinflusst. Große A- und B-Kationen bedingen eine geringe Beweglichkeit und eine stark deformierte Al-Umgebung, das Material neigt zur Entmischung. Kleine A- und B-Kationen besitzen mehr Freiraum und die AlO_6 -Oktaeder sind kaum deformiert, die Struktur steht daher weniger unter Spannung und die Kationen können sich besser örtlich anordnen, was zur Stabilisierung des Kristalls führt. Ausgeglichene Verhältnisse liegen für CNA vor, wo keine Abweichung von der statistischen Kationenverteilung feststellbar ist.

Eine Aufhebung der statistischen Verteilung von A^{2+} und B^{3+} kann also zur Entmischung von ABCO_4 in P- und S-Phase führen, ist jedoch in der Hauptsache ein Mechanismus, um elektrostatische Anisotropie abzubauen und die Struktur zu stabilisieren.

2.4 Stabilitätsabschätzung der ABCO_4 -Kristalle

Anhand der geometrischen Stabilitätskriterien i) – iii) aus Abschnitt 2.3.1 und des Fazits zu den Abweichungen von der *Additivitätsregel* in 2.3.2 wird nun eine an Abb. 2-5 angelehnte Einteilung der ABCO_4 -Verbindungen mit K_2NiF_4 -Struktur erfolgen. Stabile, nicht zur Entmischung neigende Vertreter sollten die Züchtung einschluss-, zwillings- und rissfreier homogener Einkristalle ermöglichen, die für eine Anwendung als Laserkristall, Substrat für die Epitaxie dünner Perowskitschichten, Supraleiter u. a. (siehe Abschnitt 1) von Interesse sind. Für die Abschätzung werden nur die Materialien aus Tab. 2-7 sowie solche mit einer von K_2NiF_4 abweichenden Kristallstruktur (vgl. Abb. 2-5) berücksichtigt und auf Abb. 2-15 verzeichnet.

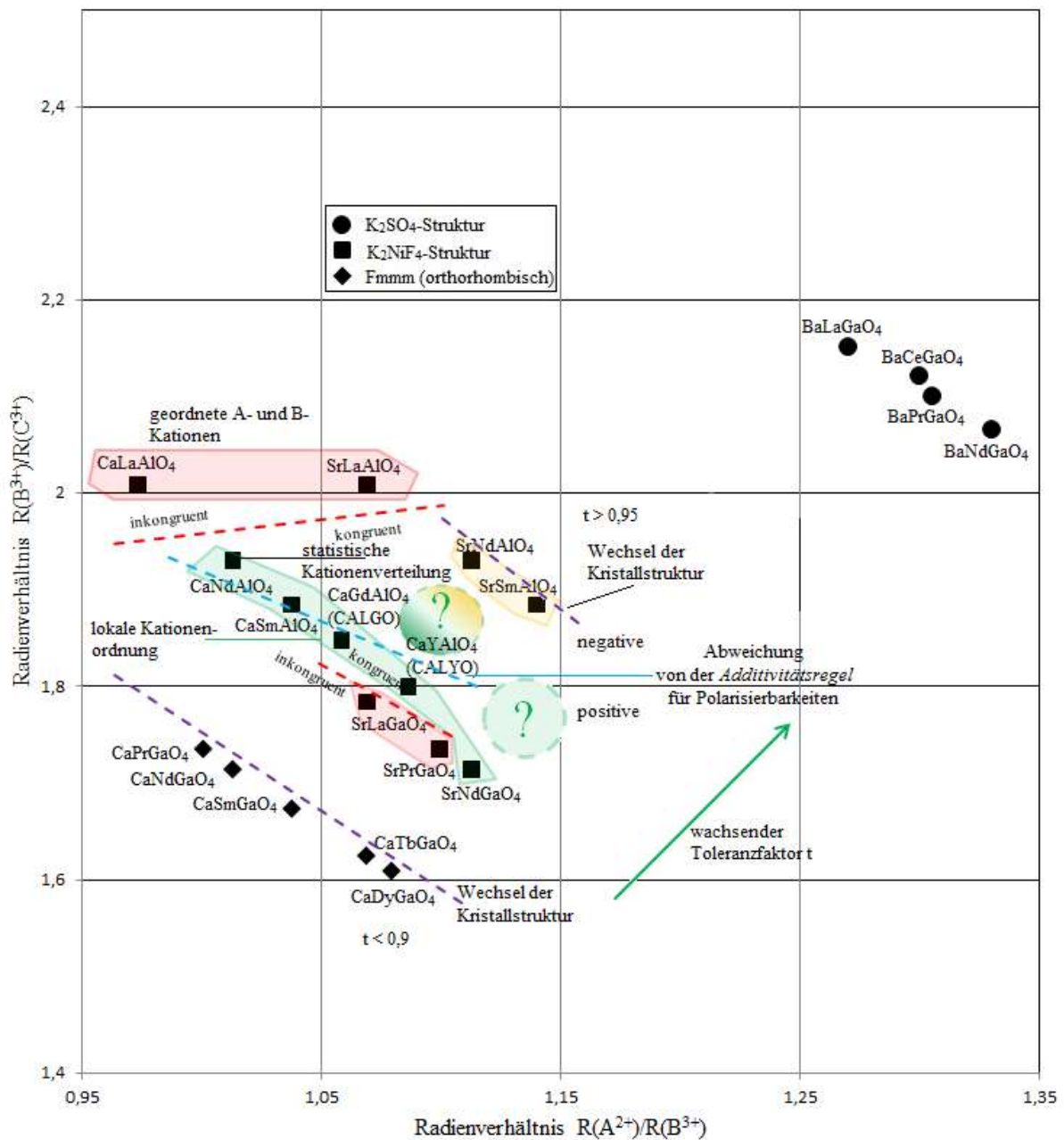


Abb. 2-15. Zusammenfassende Stabilitätseinschätzung der ABCO₄-Materialien. Rot gestrichelte Linien: Grenzen zwischen kongruentem und inkongruentem Schmelzverhalten. Violett gestrichelte Linien: Stabilitätsgrenze der K₂NiF₄-Struktur. Blau gestrichelte Linie: verschwindende Abweichung von der Additivitätsregel für Polarisierbarkeiten (= Oxidadditivitätsregel von Shannon et al. 1992). Rote Felder: Instabile Verbindungen. Gelbes Feld: Intermediäre Stabilität. Grünes Feld: Stabile Verbindungen.

Dargestellt sind die Stabilitätsgrenzen der K₂NiF₄-Struktur (violett gestrichelte Linien), die Grenzen zwischen kongruentem und inkongruentem Schmelzverhalten (rot gestrichelte Linien) und die Grenze zwischen positiven und negativen Abweichungen von der Additivitätsregel (blau gestrichelte Linie).

Die violette Grenzlinie zwischen orthorhombischen und tetragonalen ABCO₄-Oxiden fällt genau mit Werten $t < 0,9$ für den Toleranzfaktor aus Gleichung (2-3) zusammen. Es ist

$t(\text{CPG}) = 0,903$, $t(\text{CNG}) = 0,9002$, $t(\text{CSG}) = 0,894$, $t(\text{CaTbGaO}_4) = 0,888$ und $t(\text{CDG}) = 0,886$. Da Kristallstrukturen für $t < 0,9$ als instabil angenommen wurden, sind zu große Unterschiede der Kationenradien als Erklärung anzunehmen. Genauso lässt sich für die Grenze zwischen K_2NiF_4 - und K_2SO_4 -Struktur argumentieren, die für $t \geq 0,95$ angenommen wurde. Es ist $t(\text{SNA}) = 0,964$ und $t(\text{SSA}) = 0,958$.

Extrapoliert man die untere rote Grenzlinie, so wird sie sich mit der oberen schneiden, und zwar für $R(\text{A}^{2+})/R(\text{B}^{3+}) \approx 0,98$ und $R(\text{B}^{3+})/R(\text{C}^{3+}) \approx 1,95$. Nah am Schnittpunkt liegt CNA mit einem Toleranzfaktor $t = 0,94$. $t(\text{CSA}) = 0,934$ kommt diesem Wert am nächsten (siehe Tab. 2-6) und entlang einer Gerade durch die Markierungen von CNA und CSA in Abb. 2-15 wird $t \sim$ konstant sein, da sie annähernd parallel zu den violetten Stabilitätsgrenzen verläuft.

Die als stabil eingeschätzten Vertreter CALGO und CALYO sowie SNG weichen ebenfalls nicht weit von der Geraden ab, so dass das grün eingezeichnete Feld die stabilsten Materialien beinhaltet. Wie weit noch stabile Kristalle für $t > 0,94$ erhalten werden, ist fraglich und wird durch den grün-gelben Kreis symbolisiert. Wie weit entlang der Geraden mit $t = 0,94$ stabile Kristalle existent sind, ist ebenfalls unklar und wird durch den grünen Kreis angezeigt. Angenommen, das Maximum der Stabilität läge bei CNA und CSA. Entlang paralleler Geraden würde für kleiner werdendes $R(\text{B}^{3+})$ der Radius $R(\text{A}^{2+})$ konstant bleiben. Der zunehmende Radienunterschied sollte also auch in Richtung fallender $R(\text{B}^{3+})/R(\text{C}^{3+})$ -Werte auf der Geraden abnehmende Stabilitäten zur Folge haben.

Die blaue Linie, die positive von negativen Abweichungen von der *Additivitätsregel* trennt, verläuft sogar annähernd auf dieser Geraden, der daher eine besondere Bedeutung bei der Stabilitätseinschätzung zukommt.

Das Vorzeichen der Abweichung von der *Additivitätsregel* bestimmt wie bereits beschrieben mit darüber, ob es zu einer vollständigen Entmischung (SLA) oder Stabilisierung der Struktur unter Ausbildung einer lokal begrenzten Ordnung der A- und B-Kationen kommt (CALYO). An den beiden roten Stabilitätsgrenzen liegt ein unterschiedlicher Entmischungstyp vor. Becerra-Toledo & Marks (2010) berichten, dass sich SLA bei Erhitzung unter Ausscheidung von SrO in $\text{SrLa}_2\text{Al}_2\text{O}_7$ umwandelt (Abb. 2-9), während nach den Phasendiagrammen von Uecker et al. (1997) SLG und SPG in $\text{Sr}_2\text{LaGaO}_5$ bzw. $\text{Sr}_2\text{PrGaO}_5$ und die P-Phasen LaGaO_3 bzw. PrGaO_3 zerfallen sollten (vgl. Abb. 2-12). Ursache ist eine unterschiedliche lokale Kationenordnung in beiden Fällen, die wiederum mit dem Vorzeichen der Abweichung von der *Additivitätsregel* begründet werden kann. Die Erklärung dafür folgt in Abschnitt 2.5.2.

Die Antiparallelität der beiden roten Grenzlinien ist dadurch erklärlich, dass bei Radienmittelwerten der A- und B-Kationen $> 1,31$ die Abweichung von der *Additivitätsregel* schneller zunimmt als für Mittelwerte $< 1,31$ (Abb. 2-14 und Erklärung dazu). In einer Reihe CaSEAlO_4 , SrSEAlO_4 , CaSEGaO_4 oder SrSEGaO_4 (SE = Seltenerde) sind $R(\text{A}^{2+})$ und $R(\text{C}^{3+})$ konstant und wachsende Mittelwerte der A- und B-Kationenradien werden allein durch eine Zunahme von $R(\text{B}^{3+})$ bewirkt. Verbindet man alle Punkte einer solchen Serie, so ist die entstehende Gerade wiederum parallel zur blauen und den violetten Grenzlinien (Abb. 2-5, 2-15) und beinahe parallel zur unteren roten Stabilitätsgrenze, die daher nicht geschnitten wird. Abnehmende Radienmittelwerte $< 1,31$ führen daher zu einer so geringen Abweichung von der *Additivitätsregel*, dass sie innerhalb einer Serie nicht zur Entmischung führen können. Für eine Zunahme von $R(\text{B}^{3+})$ hingegen wird die obere rote Stabilitätsgrenze irgendwann

geschnitten und es kommt zur Entmischung aufgrund der stärkeren Abweichungen von der *Additivitätsregel* für Radienmittelwerte $> 1,31$.

Aus diesen Überlegungen folgt auch, dass es innerhalb einer Serie für abnehmende B-Kationenradien keine Entmischungsgrenze geben sollte und der Radienmittelwert, ab dem Entmischung auftritt, zwischen den einzelnen Serien variieren wird (Abb. 2-15: obere rote Grenze schneidet Geraden durch die Serien an verschiedenen Punkten).

Schließlich existieren keine $ABCO_4$ -Verbindungen in K_2NiF_4 -Struktur mit $R(A^{2+})/R(B^{3+}) < 0,98$, wie aus Abb. 2-15 deutlich wird, wo der Schnittpunkt der beiden roten Stabilitätsgrenzen bei $R(B^{3+})/R(C^{3+}) \approx 1,95$ liegt. Damit ist $R(B^{3+}) < 1,053 \cdot R(A^{2+})$ und für $C^{3+} = Al^{3+}$ folgt die Abschätzung des Toleranzfaktors mit den *Kristallionradien* in der entsprechenden Koordination von Shannon (1976) zu

$t < (2,053 \cdot R(A^{2+})/2 + 1,26)/2,73654 = 0,375 \cdot R(A^{2+}) + 0,4604$. Mit $R(Ca^{2+}) = 1,32 \text{ \AA}$ ist $t < 0,9554$ für die Kalziumaluminat und mit $R(Sr^{2+}) = 1,45 \text{ \AA}$ $t < 1,004$ für die Strontiumaluminat. Da nur für $0,9 < t < 0,95$ stabile K_2NiF_4 -Verbindungen bekannt sind, ist die erste Abschätzung sinnvoll während die zweite viel zu grob ist. Jedoch wird deutlich, dass aus den Stabilitätsgrenzen in Abb. 2-15, die auf Tab. 2-7 beruhen, die real beobachtete Toleranzschwelle $t = 0,95$ wiedergewonnen werden kann.

$R(B^{3+})/R(C^{3+}) = 1,95$ bedeutet für $C^{3+} = Al^{3+}$ $t = ((R(A^{2+}) + 1,95 \cdot 0,675 \text{ \AA})/2 + 1,26)/2,73654$. Mit $A^{2+} = Ca^{2+}$ ist $t = 0,942$, für wachsende Werte von $R(B^{3+})$ wächst also auch t (bis maximal $t = 0,9554$) und fällt für kleiner werdende B-Radien. Wie man auf Abb. 2-15 erkennt, schneiden die Verbindungsgeraden aller Punkte einer Serie beide rote Phasengrenzen; die obere in einem sehr stumpfen, die untere in einem sehr spitzen Winkel. Diese Schnittpunkte entsprechen den oberen und unteren Grenzwerten des Toleranzfaktors t .

Die Grenzen der Stabilität, die aus Literaturdaten und den geometrischen und elektrostatischen Kriterien dieses Kapitels auf obiger Abbildung zu einer Stabilitätseinteilung der $ABCO_4$ -Oxide zusammengefügt wurden, beruhen also zu einem guten Teil auf Beschränkungen, die der Toleranzfaktor vorgibt.

Wenn auch weniger eindeutig als bei Perowskiten, so ist die Anwendung von Gleichung (2-3) auf Kristalle mit K_2NiF_4 -Struktur immer noch ein wertvolles Hilfsmittel, um die Stabilität einer $ABCO_4$ -Verbindung abzuschätzen.

CNA, CSA, CALGO und CALYO sollten also stabile Kristallstrukturen aufweisen, die sich bei guter Züchtbarkeit für die Anwendung eignen. Dies wurde für CALGO und CALYO im Rahmen dieser Arbeit bestätigt.

Die Herstellung von $CaSmAlO_4$ (CSA) wäre interessant, um die aufgestellte Hypothese einer Prüfung zu unterziehen und ebenso das bereits erwähnte $CaLuAlO_4$ mit $R(Ca^{2+})/R(Lu^{3+}) = 1,126$, $R(Lu^{3+})/R(Al^{3+}) = 1,736$ und $t = 0,915$. Auf Abb. 2-15 wäre $CaLuAlO_4$ in dem grünen Kreis mit Fragezeichen zu suchen und könnte helfen zu verstehen, wie weit sich die Stabilität der $ABCO_4$ -Kristalle nach rechts unten in dem Diagramm fortsetzt.

Als Entscheidend haben sich also tatsächlich die Kationenradien von A^{2+} , B^{3+} und C^{3+} erwiesen. Neben den rein räumlichen strukturellen Beschränkungen aufgrund verschiedener Ionengrößen bedingen sie jedoch auch eine mehr oder weniger gleichmäßige Ladungsverteilung im Kristall und variable Bindungslängen (siehe AlO_6 -Oktaeder, Abb.

2-14). Das ist der zweite wesentliche Aspekt bei der hier vorgenommenen Stabilitätsabschätzung. Drittens konnte für den Wechsel der K_2NiF_4 -Struktur in die orthorhombische Raumgruppe $Fmmm$ und in die K_2SO_4 -Struktur (violette Grenzlinien auf Abb. 2-15) eine Erklärungsmöglichkeit präsentiert werden. In Tab. 2-8 sind die wichtigsten strukturellen Eigenschaften von CALGO und CALYO zusammengestellt.

Tab. 2-8. Struktureigenschaften CALGO, CALYO

	CALGO	CALYO
Kristallsystem	tetragonal	tetragonal
Raumgruppe	I4/mmm	I4/mmm
a [Å]	3,6607	3,6436
c [Å]	11,9865	11,8615
Zellvolumen [Å ³]	160,628	157,471
Zahl der Formeleinheiten je Elementarzelle (Z)	2	2
Molmasse	288,3 g/Mol	219,96 g/Mol
Dichte	5,961 g/cm ³	4,64 g/cm ³
Gitterplatz Dotierung SE ³⁺	Gd ³⁺ /Ca ²⁺ (4mm/C _{4v})	Y ³⁺ /Ca ²⁺ (4mm/C _{4v})
Schmelztemperatur	1750°C	1810°C
	2 % Yb:CALGO	1 % Yb:CALYO
Wärmeleitfähigkeit	$\lambda_a = 6,9$ W/mK	$\lambda_a = 3,6$ W/mK
	$\lambda_c = 6,3$ W/mK (Petit 2006)	$\lambda_c = 3,2$ W/mK (Li et al. 2011)
Wärmeausdehnung	$\alpha_a = 10 \cdot 10^{-6}/K$	$\alpha_a = 8 \cdot 10^{-6}/K$
	$\alpha_c = 16 \cdot 10^{-6}/K$ (Loiko et al. 2014)	$\alpha_c = 11 \cdot 10^{-6}/K$ (Kaminskii et al. 2012)

2.5 Elektrostatische Ausgleichsmechanismen

Nach der allgemeinen Diskussion der Stabilität soll nochmals etwas genauer auf die elektrostatischen Ausgleichsmechanismen eingegangen werden, die dem Abbau von Ladungsdichteunterschieden aufgrund der statistischen Kationenverteilung dienen.

Zwei verschiedene Wirkweisen lassen sich voneinander trennen. Die erste hängt mit unterschiedlich geladenen P- und S-Lagen zusammen, die zweite beruht auf dem Ausmaß der statistischen Kationenverteilung selbst. Beide werden durch das Verhalten des Materials bzgl. der *Additivitätsregel* gesteuert.

2.5.1 Die A/B-O-Al-Bindung und Schichtladungen

Die neunfache Koordination der A- und B-Kationen in der K_2NiF_4 -Struktur kann auch als eine Mischung der zwölfwachen Koordination von B^{3+} im Perowskit BCO_3 und der sechsfachen von A^{2+} im Steinsalz AO angesehen werden. Perowskite mit einer Mischbesetzung von gleichen Teilen A^{2+} und B^{3+} hätten eine mittlere elektrische Ladung von $-0,5$ und mischbesetzte steinsalzartige Strukturen eine Ladung von $+0,5$.

Die Ausbildung der neunfachen Koordination in den $ABCO_4$ -Oxiden löst dieses Problem und die elektrische Neutralität des Kristallgitters bleibt gewahrt.

Zvereva et al. (1995) sehen in der Festigkeit der Verwachsung beider Strukturen die zentrale Ursache für die Stabilität der $ABCO_4$ -Verbindungen. Insbesondere die Länge der A/B-O-Al-Bindungen $||c||$ ist durch bei der Verwachsung entstehende strukturelle Spannungen beeinflusst. Wie schon erwähnt, ist der Abstand A/B-O wesentlich leichter variierbar als die Länge der Al-O-Bindungen aufgrund der Stabilität der Aluminiumoktaeder. In der Reihe CALYO (stabil) – CLA (instabil) – SLA (instabil) liegen die Ca/La-O-Abstände zwischen denen von CALYO und SLA, was sich mit der Lage von CLA auf Abb. 2-15 erklären lässt. CLA sollte eine sehr geringe Abweichung von der *Oxidadditivitätsregel* zeigen und diesbezüglich CNA ähneln mit weder besonders stark eingeeengten noch sehr aufgeweiteten Koordinationsumgebungen der Ca- und Nd-Ionen (Shannon et al. 1992). $\alpha_1 < 0$ und $\alpha_2 > 0$ in Tab. 2-9 bestätigen die Grenzlage des CLA bzgl. des Ordnungsverhaltens der Kationen (Erläuterung: Abschnitt 2.5.2.). Allerdings weisen die Al-O-Abstände für CLA ein Maximum auf, während für CALYO und SLA geringere, untereinander ähnliche Werte auftreten. Vergrößerte A/B-O-Abstände führen insgesamt zu einer verdichteten Struktur (CALYO, positive Abweichung von der *Additivitätsregel*) und verkürzte A/B-O-Bindungen zu einer geweiteten Struktur (SLA, negative Abweichung). Dieses scheinbar widersprüchliche Verhalten ist durch die Rigidität der Al-Oktaedernetzwerke zu erklären. Bei Vergrößerung der A/B-Umgebungen behalten die ebenen Oktaederverbünde ihre Form und Ausdehnung und verzahnen enger mit den Koordinationspolyedern der A- und B-Ionen. Der umgekehrte Fall tritt bei Verkleinerung derselben ein, die Oktaederschichten werden an der Verzahnung gehindert. Die Abweichung von der *Additivitätsregel* ist demnach vor allem von der Größe der A/B-Umgebung abhängig, die Al-Oktaeder haben aufgrund ihrer großen Festigkeit kaum einen Einfluss auf die Veränderung der Polarisierbarkeit des Materials.

Nach Abb. 2-7 haben vergrößerte A/B-O-Abstände (also eine eng verzahnte Struktur) Stauchungen in der Steinsalzschicht zur Folge, verkleinerte A/B-O-Abstände dagegen eine Dehnung im Perowskit. Für CNA und CLA sind strukturelle Verzerrungen zugleich in P- und S-Lagen zu erwarten und bei CNA resultieren daraus sogar stabilisierende Verspannungen. Das CLA wiederum trotzdem instabil ist, erscheint wegen ungünstiger Ionenradienverhältnisse (Toleranzfaktor $t \approx 0,95$, Tab. 2-6) plausibel und das Maximum des Al-O-Abstands hängt mit dem eben festgestellten intermediären Verhalten des Kristalls bzgl. struktureller Spannungen in P- und S-Lagen zusammen.

Die Verzerrungen im Schichtenbau der K_2NiF_4 -Struktur haben die Auswirkung, dass für vergrößerte neunfache A/B-Umgebungen die negative Ladungsdichte um Al^{3+} erhöht wird, was den Ladungsunterschied zwischen P- und S-Schichten kompensiert. Die Koordinationsaufweitung um A/B und die Ausbildung einer kompakteren Struktur kompensieren sich, ebenso die engere Koordination um A/B zusammen mit der Weitung des Gitters, so dass für CALYO und SLA der A/B-O-Al-Abstand fast gleich ist und er für CLA ein Maximum zeigt. Bei CLA kommt es daher nur zur Veränderung der Bindungslänge zwischen A/B und O so dass kein Ausgleich der Ladungsdichte eintritt. Daher liegen immer abwechselnd geladene P- und S-Schichten vor und die Gültigkeit der *Oxidadditivitätsregel* kann nicht gebrochen werden.

ABCO₄-Verbindungen, die die *Additivitätsregel* nicht befolgen, können sich auf die geschilderte Weise stabilisieren. Zeigt dagegen ein ABCO₄-Kristall keine Abweichung von der Regel, ist die Auswahl der passenden Ionenradien noch entscheidender um die Entmischung des Materials zu verhindern.

2.5.2 Die Bedeutung der statistischen Kationenverteilung für die Stabilität

Die Radienverhältnisse der A-, B- und C-Kationen sind entscheidend für die Stabilität der ABCO₄-Oxidkristalle mit K_2NiF_4 -Struktur. Neben rein geometrischen Aspekten bedingen sie auch das Maß an Ausgeglichenheit der Ladungsverteilung im Kristall, das bei einer vollkommenen statistischen Verteilung noch vorliegt. Bei starken räumlichen Ladungsdichteunterschieden werden resultierende elektrostatische Kräfte das Kristallgitter zusätzlich schwächen und das Material kann sich in begrenztem Rahmen durch das Ausbilden einer örtlichen Kationenordnung selbst stabilisieren.

Smirnov & Zvereva (2001a) betonen den Einfluss der statistischen Verteilung von A^{2+} und B^{3+} bei den Stabilitätsüberlegungen. Eine größtmögliche Ordnung dieser Kationen verschiedener Ladung würde den größtmöglichen Beitrag zu einer ausgeglichenen Ladungsverteilung im Kristall liefern (jedoch auch die Symmetrie reduzieren). Eine statistische Verteilung hingegen wird auch Häufungs- und Mangelzonen der einzelnen Ionenarten zur Folge haben. Daraus resultieren stark unterschiedliche Ladungsdichten, die wiederum destabilisierend wirken und in einem gewissen Maß Gitterverzerrungen und sogar delokalisierte Ionen nach sich ziehen können. In diesen großen strukturellen Kontrasten sehen die Autoren die treibende Kraft bei der Herstellung der Kationenordnung.

In einer Zone, die beispielsweise reich an B^{3+} ist, wird die elektrostatische Kraftwirkung auf ein nahegelegenes A^{2+} -Ion besonders stark sein. Sie äußert sich in der Bildung eines

geordneten Paares $A^{2+}-B^{3+}$, dass in zwei 9er-Sauerstoffkoordinationspolyedern mit gemeinsamem Boden vorliegt (vgl. Abb. 2-6, wenn man eine weitere Elementarzelle auf die a-a-Grundfläche der dargestellten Zelle aufsetzt). Dadurch kommt eine ausgeglichene Kationenverteilung zu Stande. Es existieren jedoch auch geordnete Paare $A^{2+}-A^{2+}$ und $B^{3+}-B^{3+}$ (Smirnov & Zvereva 2001a). Neben der Durchlässigkeit der Kristallstruktur ist auch die rasche Abnahme der elektrostatischen Kräfte mit der Entfernung entscheidend dafür, dass nur Paare und keine komplizierteren Kationeneinheiten beobachtet werden und sich wirklich nur eng begrenzt eine Ordnung bilden kann.

Das Ausmaß der Nahordnung wird quantifiziert durch den sog. *Cowley-Parameter*

$\alpha_i = 1 - P_{AB}/C_B$. Dabei ist P_{AB} die Wahrscheinlichkeit, ein B-Kation in der i-ten kationischen Koordinationssphäre eines A-Kation zu anzutreffen. $C_B = 1 - C_A$ und C_A ist die Konzentration der A-Kationen im Material ($C_A \approx 0,5$).

Im Idealfall einer perfekt statistischen Verteilung sollte der Nahordnungsparameter α_i den Wert 0 annehmen, da kein Vorzug für die Besetzung der Gitterplätze existiert und $P_{AB} = 0,5$ sein. Der Parameter kann als vorzeichenbehaftete Wahrscheinlichkeit für das Auftreten der jeweils einen oder anderen Ionensorte angesehen werden, für $P_{AB} < 0,5$ ist es wahrscheinlicher, ein A-Kation neben einem anderen anzutreffen und es ist $\alpha_i < 0$ bzw. umgekehrt. Man spricht von negativer und positiver Nahordnung, P_{AB} wird röntgenographisch bestimmt (Smirnov & Zvereva 2001a).

α_i strebt schnell gegen 0 für steigendes i , was bestätigt, dass die Ordnung nur sehr nah um die betrachteten Ionen vorhanden ist. P_{AB} strebt dann gegen 0,5. In Tab. 2-9 sind einige Verbindungen mit Werten für α_1 und α_2 von o. g. Autoren aufgelistet und die zugehörigen Wahrscheinlichkeiten P_{AB1} und P_{AB2} .

Tab. 2-9. Nahordnungsparameter einiger Kalziumaluminat

Material	α_1	α_2	P_{AB1}	P_{AB2}
CaLaAlO ₄	-0,086	+0,003	0,54	0,89
CaGdAlO ₄	-0,041	-0,073	0,52	0,68
CaYAlO ₄	-0,071	-0,045	0,54	0,82
CaNdAlO ₄	-0,053	-0,007	0,53	0,74
CaHoAlO ₄	-0,047	-0,047	0,52	0,71
CaErAlO ₄	-0,049	-0,035	0,52	0,72
CaYbAlO ₄	-0,056	-0,047	0,53	0,75

Bis auf α_2 von CLA sind sämtliche *Cowley-Parameter* immer negativ. Dies deckt sich mit der Einschätzung auf Abb. 2-15, wo von den in Tabelle 2-9 gelisteten Verbindungen nur CLA als instabil eingeschätzt wurde. Die restlichen Materialien können mit einer lokalen Kationenordnung die Verwachsung ihrer P- und S-Schichten stabilisieren. Auch hat CNA nach Tab. 2-9 eine geringere Neigung zur Nahordnung als CLA und CALYO und entspricht damit der Beobachtung von Zvereva et al. (1999), wo α_1 sehr klein $\alpha_2 \approx 0$ ausfällt.

$P_{AB1} = 0,54 \approx 1$ und $P_{AB2} = 0,89 \approx 1$ für CLA bedeuten, dass in der ersten Koordinationssphäre die Kationen fast perfekte statistische Verteilung besitzen und die Situation sich ab der zweiten Koordination wiederholt. Es kann also keine effektive Ionenpaarbildung und Stabilisierung eintreten.

Dennoch weisen die Werte für CALGO und CALYO auch auf eher instabile Vertreter hin, was sich in den Züchtungen nicht bestätigt hat. Die übrigen Substanzen sollten nach Abb.

2-15 intermediäre Stabilität aufweisen, was aus den Werten von Tab. 2-9 auch nicht durchweg geschlossen werden kann. Daher ist die Kompensation etwaiger Raumladungen im Kristallgitter durch die Bildung stabiler Kationenpaare nur als ein (wenn auch deutlich nachweisbarer) Teilaspekt in der Stabilitätsdiskussion anzusehen.

Damit die elektrostatischen Wechselwirkungen überwiegen und der Mechanismus der Kationenpaarbildung ablaufen kann, sind hohe ionische Bindungsanteile erforderlich. Sind wie im Fall von Gd^{3+} sieben ungepaarte 4f-Elektronen vorhanden, so gehen Smirnov & Zvereva (2001a) von einem kovalenteren Bindungscharakter aus, was den Ordnungsprozess behindert, während für die diamagnetischen Ionen La^{3+} und Y^{3+} ein hohes Ausmaß der lokalen Ordnung verwirklicht werden kann. Auch aus diesem Grund sind die *Cowley-Parameter* und der Grad der Kationenordnung nicht als alleinige Stabilitätskennwerte zu gebrauchen. $\alpha_2 > 0$ im Fall von CLA weist auf die Bildung von Ca^{2+} - La^{3+} -Paaren hin, die als Vorstufe für die Auftrennung in CaO- und $LaAlO_3$ -Lamellen gesehen werden. In den stabilen Vertretern hingegen bildet sich die lokale Ordnung mit benachbarten gleichartigen Ionen heraus, was strukturbewahrend wirkt und der Entstehung von Ca- und SE-Domänen entspricht. In P- und S-Lagen kommen also beide Ionentypen vor und die Entmischung wird aus Gründen der Ladungsneutralität zunächst unmöglich. Als Ursache wäre beispielsweise die Kombination einer Häufung A- oder B-Kationen und einer Fehlstelle oder eines Zwischengitterplatzes denkbar. Durch abstoßende Kräfte stabilisiert sich ein gleichartiges Kationenpaar auf der Fehlstelle/dem Zwischengitterplatz und trägt zum Ladungsausgleich im Bereich der Häufung bei.

Im Extremfall von gleichartigen Nachbarn ($\alpha < 0$) kommt es zur Herausbildung zweier getrennter Gitterplätze für A^{2+} und B^{3+} , was z. B. im ansonsten isostrukturellen $NaSe^{3+}TiO_4$ ($Se^{3+} = Gd^{3+}, Eu^{3+}$ und Sm^{3+}) passiert (Tezuka et al. 1998). Die Symmetrie reduziert sich von I4/mmm auf die orthorhombische Raumgruppe Pbcm, das Kristallgitter weist Lagen der Zusammensetzung NaO^- und SeO^+ auf. Grund ist hier der starke Ladungsunterschied zwischen dem Natrium und der Seltenerde (SE).

Gleichartige benachbarte Ionen gehen mit Stauchungen der S-Schichten in der Struktur einher. Die Perowskitsegregation gegenüber AO-Steinsalz ist begünstigt, da die P-Schichten nicht eingeengt sind. Natürlich wäre dann ein nochmaliger Ionenaustausch vor der Trennung der Lagen notwendig, damit in jeder Phase nur eine Ionensorte vorliegt. Bilden sich A^{2+} - B^{3+} -Paare, so werden die P-Schichten mehr beansprucht und AO wird bevorzugt ausgeschieden. Der Entmischungsmechanismus von Abb. 2-9 ist in guten Einklang mit letzterer Art der Kationenordnung zu bringen (Bildung von ungleichartigen Paaren).

Somit sind die in 2.4 angesprochenen Entmischungstypen ($2 ABCO_4 \rightarrow A_2BCO_5 + BCO_3$ und $2 ABCO_4 \rightarrow AB_2C_2O_7 + AO$) Folge der Art und Weise, in der sich lokale Kationenordnungen ausbilden, falls durch sie allein noch keine ausreichende Stabilisierung zu Stande kommt.

Bei positiven Abweichungen von der *Additivitätsregel* (z. B. CALYO) sind die Koordinationsumgebungen der A/B-Ionen aufgeweitet. Die Wahrscheinlichkeit, dass eine Fehlstelle oder ein Zwischengitterplatz vorliegt und im Bereich einer Häufung von A^{2+} oder B^{3+} von einem gleichartigen Ion besetzt werden kann ist groß, es entsteht ein A^{2+} - A^{2+} - oder

B^{3+} - B^{3+} -Paar. Bei negativen Abweichungen (z. B. SLA) sind die A/B-Positionen eingengt. In der Folge steigt die Wahrscheinlichkeit, dass ein B^{3+} -Ion aus seiner Häufungszone ausgeschlossen und einer benachbarten A-reichen Umgebung im Austausch für ein A^{2+} -Ion eingegliedert wird, es entsteht ein gemischtes A^{2+} - B^{3+} -Paar.

$CaYAlO_4$ und $CaGdAlO_4$ stehen nach diesen Überlegungen also dem A_2BCO_5 -Entmischungstyp näher als dem $AB_2C_2O_7$ -Typ.

In Substanzen mit von der *Additivitätsregel* abweichenden Polarisierbarkeiten können die immer vorhandenen Ladungsunterschiede zwischen P- und S-Lagen nach Abschnitt 2.5.1 zusätzlich durch eine Verschiebung des A/B-O-Al-Bindungsabstands kompensiert werden, so dass tatsächlich zwei elektrostatische Ausgleichmechanismen für die Stabilität des Materials eine Rolle spielen.

Smirnov & Zvereva (2001b) zeigen übrigens, dass die Anzahl der stabilisierenden Kationenpaare mit steigender Temperatur erwartungsgemäß wieder abnimmt und A^{2+} und B^{3+} zunehmend statistisch verteilt auftreten. Bei zur Entmischung neigenden Kristallen wie SLA oder CLA ist die statistische Verteilung der Kationen also sozusagen metastabil erhalten. Zu langsames Abkühlen wird sich in der Homogenität des Materials in Form von Entmischungserscheinungen auswirken.

Die Verteilung der Paare selbst schließlich sollte ebenfalls statistisch sein, da sie an die Verteilung der Kationen gekoppelt ist. Ihre Herausbildung ist eine Eigenschaft, die Verbindungen mit heterovalenter Isomorphie sehr signifikant von gewöhnlichen Substitutionsmischkristallen unterscheidet.

Die Abweichung von der statistischen Verteilung der A^{2+} - und B^{3+} -Kationen der $ABCO_4$ -Oxide hat durch Variation der Bindungslängen $\|c$ und eine stark veränderte Ladungsverteilung im Kristall neben der Stabilität auch gravierende Auswirkungen auf elektronische Eigenschaften und die Bandstruktur des Materials. Theoretische Berechnungen an SLA von Balachandran & Rondinelli (2015) für einige Modellfälle der Kationenordnung in benachbarten P- und S-Schichten lassen bei entsprechend kontrollierbarer Herstellung Materialien mit maßgeschneiderten elektronischen Eigenschaften für eine Vielzahl von Anwendungen erwarten. Erste Erfolge hierbei konnten mittels *Molekularstrahlepitaxie* erzielt werden (Lee et al. 2014) und ähnliche Möglichkeiten sollten auch die *Ruddlesden-Popper-Phasen* sowie weitere schichtenartig aufgebaute Oxide bieten, wenn n P-Lagen immer von einer S-Lage unterbrochen werden und statt nur einem B^{3+} -Ion A^{2+} und B^{3+} statistisch verteilt auf demselben Gitterplatz vorliegen.

2.6 Thermomechanische Eigenschaften

Aufgrund des Zusammenhangs zu Struktur und Bindungsstärken schließt eine Diskussion der für den Anwender wichtigen Wärmeleitfähigkeiten das vorliegende Kapitel ab. Die größere Wärmeausdehnung $\|c$ bei CALGO und CALYO und die gegenüber a kleinere Wärmeleitfähigkeit (Tab. 2-8) weisen nochmals auf die geringere Bindungsstärke in dieser Richtung hin. Für λ lassen sich die höheren Werte bei CALGO mit dem größeren Ionenradius

und der höheren Masse von Gd erklären (Li et al. 2011): 1,247 Å bei Gd^{3+} gegenüber 1,215 Å bei Y^{3+} bzw. 127,25 u gegenüber 88,91 u. Bei gleicher Ladung und sehr ähnlichen Gitterkonstanten ist die Raumfüllung des Kristallgitters größer, die Beweglichkeiten der schwereren Gd-Ionen sind stark eingeschränkt. Infolgedessen existieren weniger Freiheitsgrade für Gitterschwingungen und die Wärmeleitung in ausgezeichneten Richtungen gewinnt an Bedeutung. Wie bereits erwähnt, gibt es beim Gd^{3+} -Ion ein halbbesetztes 4f-Energieniveau, was für kovalente Anteile in den Bindungen des Gadoliniums sorgt und zusätzlich zur erhöhten Wärmeleitfähigkeit beitragen sollte. Ein größeres Maß an gerichteter Bindung verringert ebenfalls die Zahl der Schwingungsfreiheitsgrade, während die daraus resultierende „Bündelung“ der thermischen Bewegungen sich erwartungsgemäß in größeren Ausdehnungskoeffizienten äußert.

Gegenteilig wirkt sich jedoch eine veränderte Zusammensetzung des Materials aus, so dass die Wärmeleitfähigkeit z. B. bei steigender Yb-Dotierung zunächst abnimmt. Für Yb:CALGO ist diese Abhängigkeit in Abb. 2-16 gemäß der Dissertation von A. Jaffres (2013) dargestellt. Dabei werden berechnete mittlere Wärmeleitfähigkeiten $(\lambda_a + \lambda_c)/2$ unter der Annahme, dass Yb zu 80 % Gd ersetzt und nur zu 20 % Ca, mit gemittelten gemessenen Werten verglichen. Diese Vermutung scheint tatsächlich zuzutreffen und konnte durch Loiko et al. (2014) an 5 Mol-% dotierten Yb:CALGO-Kristallen bestätigt werden, die im Rahmen dieser Arbeit gezüchtet wurden. Grundsätzlich ist der bevorzugte Ersatz von Gd^{3+} anstelle Ca^{2+} durch Yb^{3+} aufgrund der gleichen Ladung einleuchtend.

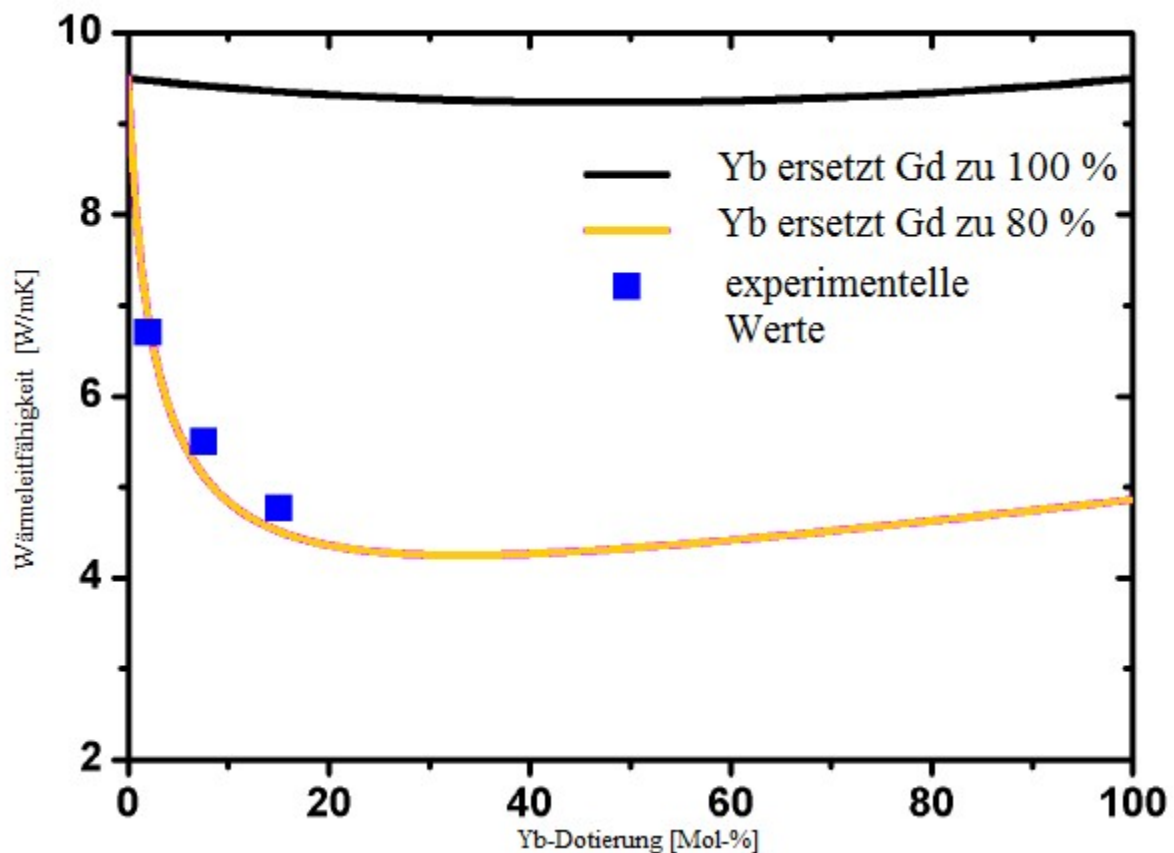


Abb. 2-16. Abhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit von der Yb-Dotierung für Yb:CaGdAlO₄ von Jaffres (2013).

Auffällig ist der starke Unterschied der berechneten Kurven für die Annahmen, Yb ersetze nur Gd oder aber Gd zu 80 % und Ca zu 20 %. Die zusätzliche strukturelle Komplexität durch die Mischbesetzung eines Gitterplatzes mit zwei- und dreiwertigen Kationen sowie die Ersetzung von beiden durch Yb in unterschiedlichen Anteilen lassen die Anzahl der Schwingungsfreiheitsgrade des Gitters stärker zunehmen als wenn nur Gd ersetzt würde.

Im Zuge dieser Arbeit wurden an selbst gezüchtetem, 5 Mol-% Yb-dotiertem CaGdAlO_4 Werte λ_a zwischen 5,67 und 5,73 W/mK bestimmt, was in Einklang mit Abb. 2-16 und den Ergebnissen von Loiko et al. (2014) steht. Details zu dieser Messung werden in Kapitel 8 präsentiert. Für die in der Anwendung üblichen Yb-Gehalte (bis ~ 10 Mol-%) behält CALGO eine Wärmeleitfähigkeit von $> 4,5$ W/mK. Pajaczkowska & Gloubokov (1998) geben für jeweils undotiertes CND $\lambda_a = 5,696$ W/mK und $\lambda_c = 3,743$ W/mK, SLA $\lambda_a = 7,078$ W/mK und $\lambda_c = 1,17$ W/mK und SLG $\lambda_a = 3,297$ W/mK und $\lambda_c = 4,215$ W/mK an. CALGO hat insgesamt die höchsten Werte und einen kleineren Unterschied zwischen λ_a und λ_c als CND , SLA und SLG . Dies spricht bei thermischer Belastung für geringere Anisotropie der Spannungen im Material und demzufolge für eine kleinere Gefahr der Rissbildung. Die größte Diskrepanz bei SLA ist wegen der Instabilität der Verbindung (Abb. 2-15) verständlich und $\lambda_c > \lambda_a$ bei SLG ist mit dessen SLA entgegengesetztem Entmischungsverhalten (Bildung von A_2BCO_5 statt $\text{AB}_2\text{C}_2\text{O}_7$, Abb. 2-12) kohärent bzw. mit dessen Vorzeichen bei Abweichung von der *Additivitätsregel*. Aus den angeführten thermomechanischen Gründen und seiner hinreichenden strukturellen Stabilität ist CALGO (entsprechende Kristallqualität vorausgesetzt) hinsichtlich des Einsatzes im Hochleistungslaserbetrieb gegenüber SLA , SLG , CALYO und sogar dem stabilen CND vorzuziehen.

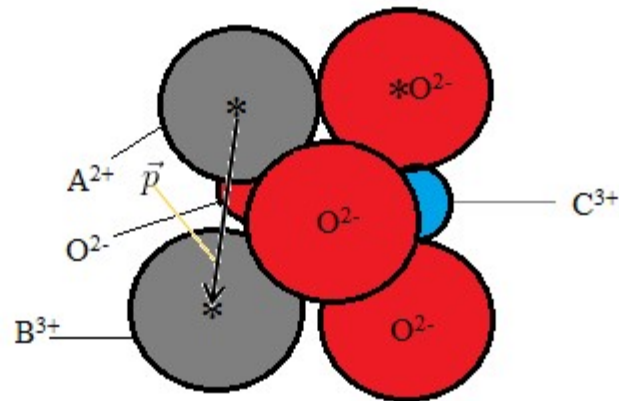
3. Phasenbeziehungen der ABCO₄-Oxide

In diesem Kapitel sollen die Ergebnisse über Stabilität und Entmischungsverhalten der ABCO₄-Oxide den Phasenbeziehungen in den entsprechenden ternären Rahmensystemen AO-B₂O₃-C₂O₃ gegenübergestellt und so die idealen Zusammensetzungen zur Züchtung hochwertiger Einkristalle aufgefunden werden. Besonderes Augenmerk liegt hierbei auf der Diskussion und Unterdrückung möglicher Nebenphasen, die als Einschlüsse die Kristallqualität herabsetzen können.

3.1 Entstehung der Kristallstruktur, Zusammenhang mit Stabilität und Züchtungsprozess

Wie und warum aus den in der Schmelze vorhandenen freien Ionen die K₂NiF₄-Kristallstruktur entsteht und wie deren Stabilität mit der Empfindlichkeit der Züchtung bei Änderung der äußeren Bedingungen zusammenhängt, kann am Beispiel CaNdAlO₄ nachvollzogen werden. Auch hier spielen elektrostatische Argumente die wichtigste Rolle. Die Begründung folgt im Wesentlichen der Arbeit von Pajaczkowska & Byszewski (1993) ergänzt um eigene Überlegungen. Es darf dennoch nicht unerwähnt bleiben, dass dieser Ansatz rein theoretisch ist und ihm keine wachstumskinetischen Untersuchungen zugrunde liegen.

Oktaedrische AlO₆-Komplexe sind aufgrund der kleinen Ionenradien und der hohen Ladung von Al³⁺ ($R(\text{Al}^{3+}) = 0,535 \text{ \AA}$) sehr stabile Gebilde. Die größeren Sauerstoffionen können sich so wirksam um die Al³⁺-Ionen herum anordnen und ihre Position besser beibehalten, als dies bei gleichgroßen Ionen der Fall wäre. Ca²⁺, Nd³⁺ und Sauerstoff besitzen alle ähnliche Radien ($R(\text{Ca}^{2+}) = 1,18 \text{ \AA}$, $R(\text{Nd}^{3+}) = 1,163 \text{ \AA}$, $R(\text{O}^{2-}) = 1,4 \text{ \AA}$; diesmal *effektive Ionenradien* nach Shannon (1976), da für die Beschreibung beweglicher Ionen in der Schmelze angemessener). Die Kationen Ca²⁺ und Nd³⁺ nähern sich aber nur in dem Maß den Al-Ionen, wie dort negative Ladung zur Verfügung steht. Daher gruppieren sich in einem ersten Schritt zunächst vier Sauerstoffe tetraedrisch um ein Aluminiumion, bis aus Gründen der Ladungsneutralität die Spezies CaNdAlO₄ bevorzugt entsteht, die sich durch ein starkes Dipolmoment ausweist. Ca²⁺ und Nd³⁺ werden dabei als Kationen möglichst einen großen Abstand zueinander einhalten und gleichzeitig in maximale Nähe zu den O²⁻-Ionen gelangen. Beide Bedingungen sind auf zwei gegenüberliegenden Tetraederflächen am besten verwirklicht. Die starke Anziehung der Sauerstoffe durch das Kalzium und das Neodym bedingt verformte Tetraeder, O²⁻ gerät zum Teil in den Zwischenraum zwischen Ca²⁺ und Nd³⁺ während Al³⁺ in Richtung der Tetraedergrundfläche abgedrängt wird. Die freie CNA- oder ABCO₄-Spezies in der Schmelze wird daher in folgender Form angenommen:



$$\vec{p} = \sum_{i=1}^4 (-2e)\vec{r}_i(O^{2-}) + 2e\vec{r}(Ca^{2+}) + 3e\vec{r}(Al^{3+}) + 3e\vec{r}(Nd^{3+})$$

Abb. 3-1. Freie $ABCO_4$ -Spezies in der Schmelze. Der schwarze Pfeil weist in Richtung des Dipolmoments \vec{p} , * symbolisiert den Mittelpunkt der Ionen, \vec{r} in der Gleichung ist der jeweilige Ortsvektor dorthin vom Schwerpunkt der Ladungsanordnung aus und e die Elementarladung. Nach Pajaczkowska & Byszewski (1993).

Sind die abgebildeten Spezies einmal geformt, so richten sie sich aufgrund ihres Dipolmoments antiparallel zueinander aus und bilden die Perowskitlagen der K_2NiF_4 -Struktur:

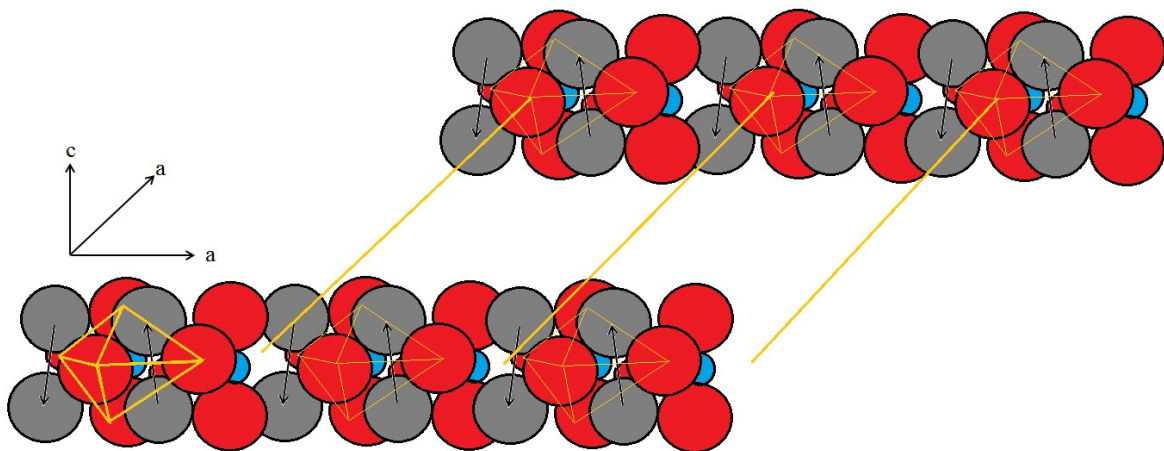


Abb. 3-2. Bildung der P-Schichten aus den $ABCO_4$ -Formeleinheiten. Die Al-Oktäeder sind orange hervorgehoben.

Die Stapelung dieser Schichten $\parallel c$ mit jeweils einem Versatz von $a/\sqrt{2}$ entlang der Diagonalen eines Quadrats mit den a -Achsen von $ABCO_4$ als Seiten ergibt dann die K_2NiF_4 -Struktur. Da die Dipolmomente immer $\sim \parallel c$ ausgerichtet sind, kommt es zu einer Dehnung der Al-O-Bindung in dieser Richtung. Die in Abb. 3-1 noch absolut geordnet vorliegenden A- und B-Ionen nehmen aufgrund der geweiteten Struktur und der starken elektrostatischen Kräfte $\parallel c$ dann ihre statistische Verteilung ein. Neben der Stärke der Al-O-Bindungen in der a - a -Ebene und dem an sich schon geringeren Zusammenhalt der versetzten P-Lagen sind die aufgrund des Dipolmoments erfolgende Dehnung und die wirkenden Coulombkräfte in c -Richtung die Ursachen der geringen Stabilität der Stapelfolge ... -P-S-P-S- Dennoch sind auch die Al-

O-Bindungen in c-Richtung immer noch so stark, dass beim Entmischen stets der Perowskit selbst erhalten bleibt

Die gegenseitige Orientierung der ABCO₄-„Teilchen“ in der Schmelze gelingt bei gleichen Ionenladungen deutlich schlechter, wenn statt A = Ca das schwere Strontium diesen Platz einnimmt, während ein Austausch der Seltenerde B kaum einen Einfluss haben dürfte. Daher ist die Züchtung von SrLaAlO₄ vermutlich viel empfindlicher gegenüber Störungen als die von CNA. Uecker et al. (1997) berichten von stark unterschiedlichen Ergebnissen bei nur leicht verschiedenen Einwaagen, Einschlussbildung und zahlreichen Kristallbaufehlern wie Wachstumsstreifen, Facetten und Rissen, wobei die Ausprägung der Facetten stark abhängig von den thermischen Gradienten und der Züchtungsrichtung ist. Auch für SLG kann eine solche Erklärung für die Instabilität herangezogen werden, da $R(\text{Ga}^{3+}) > R(\text{Al}^{3+})$ und daher die stabile Anordnung der Sauerstoffe um Gallium schwieriger wird. Die die Entmischung ermöglichende Herstellung einer lokalen Ordnung der A- und B-Kationen durch Bildung ungleichartiger Paare (Abschnitt 2.5.2) entstände, wenn große Kationen wie Sr die Beweglichkeit der Teilchen in der Struktur einschränken. Bei gleichbleibenden Ladungen ist dann die Dehnung der Al-O-Bindung in c-Richtung nicht mehr stark genug, um Durchlässigkeit und weite Verteilung zu bewirken.

Auch lässt sich begründen, warum ähnliche Ionenradien $R(\text{A}^{2+})$ und $R(\text{B}^{3+})$ sich negativ auf die Stabilität auswirken können. Die Festigkeit eines Ionenverbunds wie in Abb. 3-1 ist dann geringer. Ebenso gibt es weniger Wegsamkeiten für die Ionenverteilung im Gitter, was das Material auch nach der Kristallisation instabil macht. Die Züchtung von CALGO und CALYO ist erwartungsgemäß weniger störanfällig, da beide Verbindungen hinsichtlich ihrer Stabilität dem CNA nahestehen.

Die Störung der Bildung und Ausrichtung der ABCO₄-Einheiten in der Schmelze begünstigt zudem die Entstehung weiterer, im entsprechenden ternären Rahmensystem stabiler Phasen, die als Einschlüsse in den Kristall gelangen können. Da in CALGO und CALYO in allen Fällen Fremdphasen beobachtet wurden, werden im nächsten Abschnitt Versuche zur Erklärung ihrer Bildung und zur Identifikation unternommen. Im Rahmen von Stöchiometrieänderungen an der Einwaage werden mögliche Schmelzzusammensetzungen zu ihrer Vermeidung herausgestellt.

3.2 Die ternären Systeme vom Typ AO-B₂O₃-C₂O₃

Der Züchtung von oxidischen Kristallen der Zusammensetzung ABCO₄ liegen jeweils die ternären Systeme AO-B₂O₃-C₂O₃ zugrunde. Die Kenntnis der zugehörigen Phasenbeziehungen ist entscheidend für die Auswahl der geeigneten Schmelzzusammensetzung und zur Unterdrückung unerwünschter Nebenphasen. So kommen im System CaO-Nd₂O₃-Al₂O₃ nach Pajaczkowska & Byszewski (1993) neben dem kongruent schmelzenden CNA die inkongruenten Verbindungen CaNd₂Al₂O₇ (also der Typ AB₂C₂O₇, siehe Abschnitte 2.4, 2.5.2) und CaNdAl₃O₇ vor sowie NdAlO₃ (Perowskit) und CaAl₂O₄ (beide kongruent).

Die Phasenbeziehungen in entsprechenden Diagrammen sind zudem für einen Gleichgewichtszustand ermittelt worden und die Entnahme von Kristallmaterial aus der Schmelze bei der Züchtung stört ein eingestelltes Gleichgewicht, da eine lokale Unterkühlung am Ort der Kristallisation hergestellt werden muss. Dies erzeugt neben technisch bedingten Wärmeverlusten (Isolationsaufbau) einen Temperaturgradienten in der Schmelze, die somit kein thermisches Gleichgewicht mehr aufweist und eine ausgleichende Konvektion entwickelt, die das gestörte System zu reequilibrieren sucht. Örtlich treten dann Konzentrationsunterschiede der Systembestandteile auf, so dass an verschiedenen Stellen im Schmelzvolumen unterschiedliche Bereiche des Phasendiagramms die jeweilige Entwicklung charakterisieren und ggf. die Liquidusfläche unterschritten wird.

Auch ändert sich die Schmelzzusammensetzung durch Reaktionen mit der Umgebung (Tiegel- und Isolationsmaterialien), Transport über die Gasphase (Dampfdruck der Komponenten) oder nichtstöchiometrische Kristallisation (z. B. Verteilungskoeffizient $k_D \neq 1$ für eine Dotierung).

Aus diesen Gründen ist die Bildung von weiteren Phasen neben der gewünschten Substanz bei der Züchtung aus der Schmelze oft nur schwer zu vermeiden. Die genaue Einhaltung optimaler Züchtungsbedingungen ist daher erforderlich. Ist das Verhalten der Schmelze bei der Kristallisation bekannt, so können geeignet angepasste Zusammensetzungen die Zweitphasenbildung hemmen oder zumindest abschwächen und helfen, die Kristallqualität zu erhöhen. Beispielsweise wurde in dieser Arbeit festgestellt (Kapitel 5), dass bei der Kristallisation von CALGO nur leicht erhöhte Kalziumgehalte die Bildung von $Ca_3Al_2O_6$ als Einschluss im Kristall fördern. Nach Einwaage eines unterstöchiometrischen Ca-Anteils bei den folgenden Züchtungen wurden die Sekundärbildungen dann nicht mehr beobachtet.

Inkongruente Materialien verändern die Systemzusammensetzung jedoch sogar zwangsläufig solange, wie der Schmelz- oder Kristallisationsvorgang andauert und die Kokristallisation des peritektischen Umwandlungsprodukts ist bei einer stöchiometrischen Einwaage unvermeidbar. Stöchiometrisches Material kann nur aus nicht stöchiometrischen Schmelzen erhalten werden und während der Züchtung muss die Temperatur stetig gesenkt werden, um dem Verlauf der Liquiduskurve zu folgen. Die Ausbeute aus einer Tiegelfüllung ist zudem davon abhängig, wie groß der Abstand zwischen peritektischem Punkt und Eutektikum ist. Hinzu kommt das Problem der *konstitutionellen Unterkühlung* (siehe auch Kap. 4). Dort, wo Kristallmaterial anwächst, muss die Temperatur leicht unter der Liquidustemperatur T_L liegen, damit das Gleichgewicht zwischen Schmelzen und Kristallisieren zu Letzterem verschoben ist. Weil sich die Schmelzzusammensetzung stets in Richtung eines Eutektikums ändert, fällt die Liquidustemperatur mit zunehmender Züchtungsdauer immer schneller ab (siehe z. B. Abb. 3-3: Liquiduskurven werden immer steiler nahe bei Eutektika) und bei zu langsamer Abkühlung geht der Kristall wieder in Lösung. Wird umgekehrt die Temperatur zu schnell gesenkt, treten fast sicher parasitäre Kristallisationen der eutektischen Zusammensetzung auf.

Letztlich verursachen auch durch den Züchtungsaufbau und den wachsenden Kristall modifizierte Temperaturgradienten eine (nie perfekt konstante) Konvektion der Schmelze, wodurch örtlich und zeitlich verschieden die Liquidustemperatur unterschritten wird. Besonders ausgeprägt kommt es dazu an der Erstarrungsfront des Kristalls, da hier der größte Konzentrations- und damit T_L -Gradient vorliegt. Neben der Bildung von Einschlüssen kommt

es so oft auch zu empfindlichen Störungen beim Wachstums des gewünschten Kristalls. Dieses Phänomen ist bei inkongruenten Materialien immer vorhanden und macht deren Züchtung sehr anfällig gegenüber Zusammensetzungs- und Temperaturunterschieden.

Abb. 3-3 verdeutlicht diese Sachverhalte am Beispiel der inkongruent schmelzenden Verbindung SLG: Bei einer stöchiometrischen Tiegefällung kristallisiert unterhalb von 1570°C zunächst ausschließlich das peritektische Umwandlungsprodukt (und nach Kapitel 2 Entmischungsprodukt) $\text{Sr}_2\text{LaGaO}_5$ unter SrO-Anreicherung der Schmelze (roter Bereich der Liquiduslinie). Ab 1516°C beginnt SLG stabil zu werden und beim weiteren Abkühlen bildet sich aus bereits kristallisiertem $\text{Sr}_2\text{LaGaO}_5$ und SrO-reicher Schmelze schließlich SLG, wobei sich die Schmelzzusammensetzung entlang des grünen Bereichs der Liquiduslinie auf das Eutektikum zubewegt. Bei Erreichen der eutektischen Temperatur von 1465°C schließlich Erstarrt die verbleibende Schmelze in eutektischer Zusammensetzung.

Hat die Schmelze die Zusammensetzung des peritektischen Punktes (Grenze des roten und grünen Bereichs der Liquiduskurve), so kristallisiert für $T < 1516^\circ\text{C}$ SLG solange, bis die eutektische Temperatur und Zusammensetzung der Schmelze erreicht ist. Am Eutektikum kristallisieren SLG und ein Gemisch von $\text{SrLa}_2\text{Ga}_2\text{O}_7 + \text{SrLaGa}_3\text{O}_7$ aus. Die Züchtung von SLG ist ohne Nebenprodukte also nur im Bereich der grünen Linie auf Abb. 3-3 möglich und macht eine genaue Kenntnis des Systems und Auswahl der Einwaage unerlässlich.

Umgekehrt verhält es sich beim Aufschmelzen von SLG-Kristallen: Ab 1516°C beginnen sie zu schmelzen unter Bildung einer SrO-ärmeren Schmelze und einer fortschreitenden Umwandlung des residualen Kristallmaterials in $\text{Sr}_2\text{LaGaO}_5$, die Schmelztemperatur liegt also höher als die Liquidustemperatur einer stöchiometrischen SLG-Schmelze.

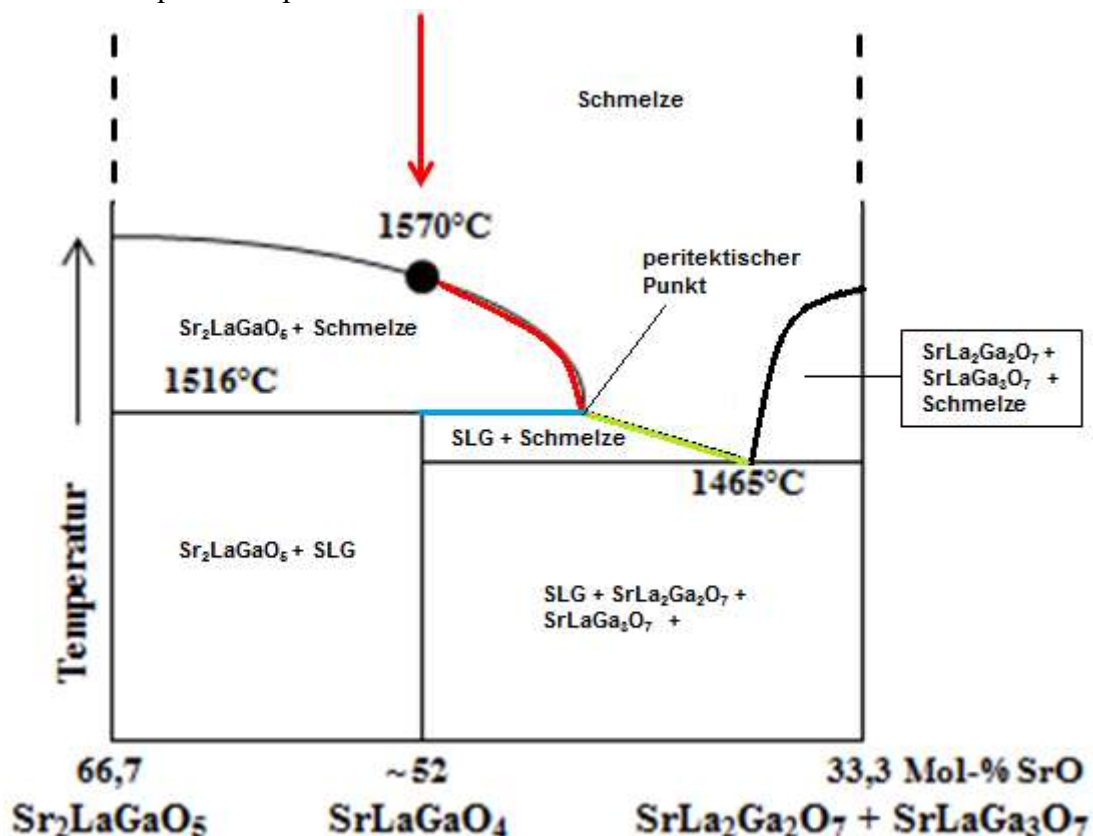


Abb. 3-3. Phasenbeziehungen und inkongruentes Schmelzen von SLG nach Uecker et al. (1997).

Soll eine kongruent schmelzende Verbindung wie Sr_2LaGaO_5 kristallisiert werden, so können in Abb. 3-3 alle Schmelzzusammensetzungen zwischen der Reinphase (linker Bildrand) und dem peritektischen Punkt gewählt werden. Zur Züchtung von Substanzen mit sehr hohen Schmelzpunkten kann ein solches Vorgehen nützlich sein, da man stets niedrigere Arbeitstemperaturen erhält. Allerdings ist die Ausbeute aus einer Tiegelfüllung dann wesentlich geringer als bei stöchiometrischer Einwaage und es muss Material nachgefüllt werden, um die Kristallisation der eutektischen Zusammensetzung oder das Einsetzen der peritektischen Reaktion zu vermeiden.

Für eine kongruent schmelzende Verbindung wie CNA sollte die blaue Linie in Abb. 3-3 nicht vorhanden sein. Liegen Eutektikum und peritektischer Punkt sehr nah zueinander und bildet die gewünschte Verbindung darüberhinaus eine thermische Barriere, dann kann man durch einen Überschuss auf der anderen Seite die Bildung von Nebenphasen unterdrücken (Abb. 3-4).

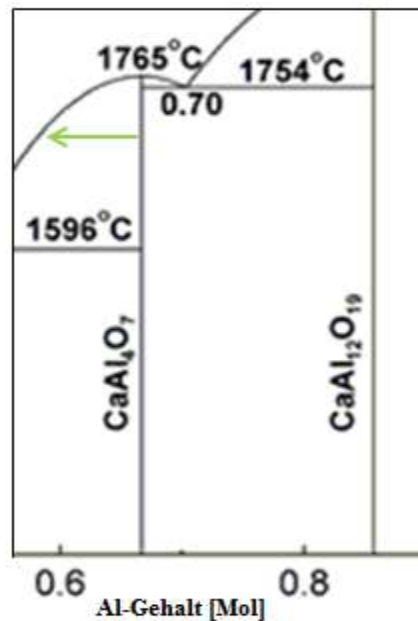


Abb. 3-4. Ausschnitt aus dem Phasendiagramm des Systems $CaO-Al_2O_3$ nach Steel Data (2016). Für die Kristallisation von $CaAl_4O_7$ ist die Gefahr der Bildung von Zweitphasen geringer, wenn ein Überschuss von CaO vorliegt (angedeutet durch den grünen Pfeil) während auf der Al-reicheren Seite schnell ein Eutektikum erreicht wird, an dem zusätzlich $CaAl_{12}O_{19}$ entsteht.

Dennoch werden die erwähnten Temperaturschwankungen und Konzentrationsunterschiede in der Schmelze nie ganz auszuschließen sein. Eine Zusammensetzung in möglichst weiter Entfernung von Phasengrenzen sowie stabile thermische Bedingungen in der Schmelze sind also wichtige Parameter für die Züchtung phasenreiner Kristalle. Für die Züchtung von SLG würde dies etwa in der Mitte der grünen Linie auf Abb. 3-3 zu erwarten sein.

Die von Pajaczkowska & Byszewski (1993) genannten Phasen $CaNdAl_3O_7$, $CaNd_2Al_2O_7$ und $NdAlO_3$ begrenzen gemeinsame Stabilitätsfelder mit CNA. Im Hinblick auf zeitliche Konzentrations- und Temperaturschwankungen in der Schmelze ist die Bildung dieser

Substanzen sowie Ca₃Al₂O₆ bei der Züchtung von CNA daher sehr wahrscheinlich, während CaAl₂O₄ eine untergeordnete Rolle spielen sollte, da es durch zwei Stabilitätsfelder von CNA getrennt ist. Einen Überblick über die Stabilitätsbeziehungen im System CaO-Nd₂O₃-Al₂O₃ gibt folgender isothermer Schnitt bei 1300°C von Jantzen & Neurgaonkar (1981) in Abb. 3-5.

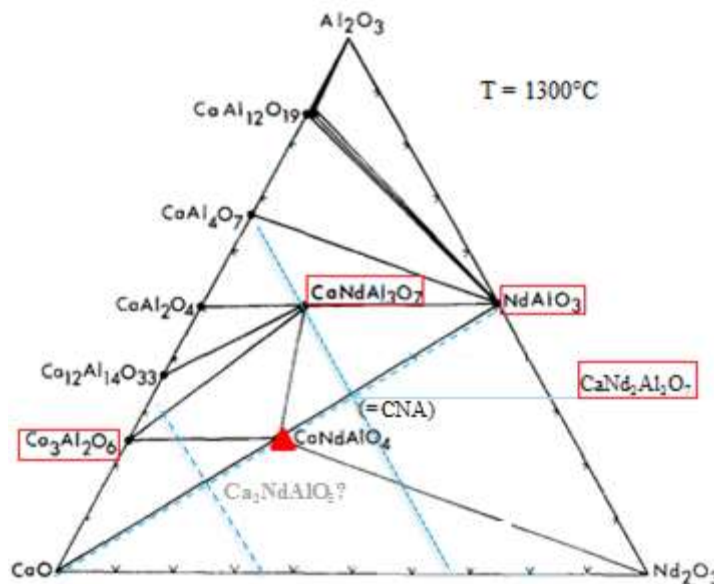


Abb. 3-5. Isothermer Schnitt durch das Zustandsdiagramm des Systems CaO-Nd₂O₃-Al₂O₃ bei 1300°C nach Jantzen & Neurgaonkar (1981).

Vergleicht man den isothermen Schnitt mit Abb. 3-3, so findet man in beiden Diagrammen Phasen der Form ABC₃O₇ und AB₂C₂O₇ neben ABCO₄ und Jantzen & Neurgaonkar (1981) berichten über die Existenz der Phase SrNd₂Al₂O₇, so dass Parallelen zwischen den Systemen SrO-La₂O₃-Ga₂O₃, CaO-Nd₂O₃-Al₂O₃ und SrO-Nd₂O₃-Al₂O₃ existieren dürften.

Für SPG haben Uecker et al. (1997) ein zu SLG (Abb. 3-3) analoges Phasendiagramm ermittelt mit einer peritektischen Reaktion unter Bildung von SrO-reicher Schmelze und der residualen Festphase Sr₂LaGaO₅ ab 1462°C. Bei SLA, das mit negativen Abweichungen von der *Additivitätsregel* zur Bildung von SrLa₂Al₂O₇ + SrO neigt, sollten ein Peritektikum und die Zusammensetzung SrLaAlO₄ selbst auf der La-reichen Seite eines Eutektikums liegen. Nach Popova et al. (2004) ist SLA zumindest sehr nahe am Eutektikum gelegen und das Peritektikum ist im erwarteten Bereich, wie Abb. 3-6 zeigt:

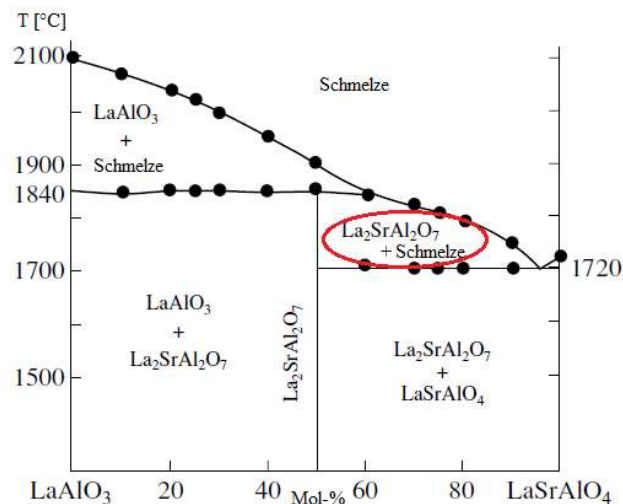


Abb. 3-6. Phasenbeziehungen im System LaAlO₃-SLA: Inkongruentes Verhalten von SLA. Nach Popova et al. (2004). An den schwarzen Punkten wurde die Phasenzusammensetzung der jeweiligen Probe überprüft.

Man erkennt, dass der Schmelzprozess von SLA neben der Reaktion zu SrLa₂Al₂O₇ auch noch die Bildung des Perowskites LaAlO₃ beinhaltet. Dies stimmt mit den Beobachtungen von Becerra-Toledo & Marks (2010) überein, die die Auftrennung der Schichtstruktur von SLA in reine Perowskit- und Steinsalzlagen (SrO) über die Zwischenstufe SrLa₂Al₂O₇ beschreiben (siehe auch Kapitel 2.3). Die beiden verschiedenen Entmischungstypen von inkongruenten ABCO₄-Oxiden (A₂BCO₅/AB₂C₂O₇), wie sie den Stabilitätseinschätzungen dieser Arbeit zugrunde liegen, spiegeln sich also in den Phasendiagrammen wieder.

Kongruente Vertreter wie CNA, CALGO oder CALYO sollten auf beiden Seiten des Eutektikums in Abb. 3-3 keine peritektischen Punkte aufweisen und die zugehörigen A₂BCO₅- und AB₂C₂O₇-Verbindungen kaum bzw. nur bei starken AO- und B₂O₃-Überschüssen/extremen Konzentrationsschwankungen der Schmelze auftreten. Während diese Phasen für inkongruente Kristalle wie SLA oder SLG als Einschlüsse infolge sekundärer Kristallisation in der Schmelze sehr wahrscheinlich auftreten oder aufgrund der hohen Temperaturen bei der Züchtung im bereits gewachsenen Kristallabschnitt sogar gefunden wurden (Uecker et al. 1997), ist für kongruente ABCO₄-Materialien die Bildung von Ca₃Al₂O₆ (bzw. A₃C₂O₆), CaNdAl₃O₇ (bzw. ABC₃O₇) und NdAlO₃ (bzw. BCO₃) wahrscheinlich vorrangig.

Ein Vergleich von Abb. 3-5 mit einem isothermen Schnitt durch das ternäre Phasendiagramm CaO-Y₂O₃-Al₂O₃ bei 1400 °C in Abb. 3-7 zeigt die Koexistenz von CALYO mit CaYAl₃O₇ und dem Perowskit YAlO₃ sowie Ca₃Al₂O₆, Ca₁₂Al₁₄O₃₃ und CaAl₂O₄ während in der Literatur die Existenz von CaY₂Al₂O₇ nirgends beschrieben wird. Dafür kommt zusätzlich die Phase Y₄Al₂O₉ vor und beide Phasendiagramme ähneln sich stark.

Wegen der Ähnlichkeit der isothermen Schnitte in Abb. 3-5 und 3-7 werden daher im Folgenden in den Grundzügen gleiche Phasenbeziehungen für die Systeme CaO-Nd₂O₃-Al₂O₃ und CaO-Y₂O₃-Al₂O₃ im Bereich von CNA und CALYO angenommen. Mit der strukturellen und kristallchemischen engen Verwandtschaft werden die Zusammenhänge auch für CALGO im System CaO-Gd₂O₃-Al₂O₃ in dieser Arbeit als vergleichbar angesehen, zumal gegenwärtig kein Phasendiagramm dafür bekannt ist. Als mögliche Einschlüsse im Kristall durch Bildung

in der Schmelze kommen also in Betracht: CaBAI₃O₇, BAIO₃, Ca₃Al₂O₆, Ca₁₂Al₁₄O₃₃ und CaAl₂O₄ sowie B₄Al₂O₉ (B = Gd³⁺, Nd³⁺, Y³⁺).

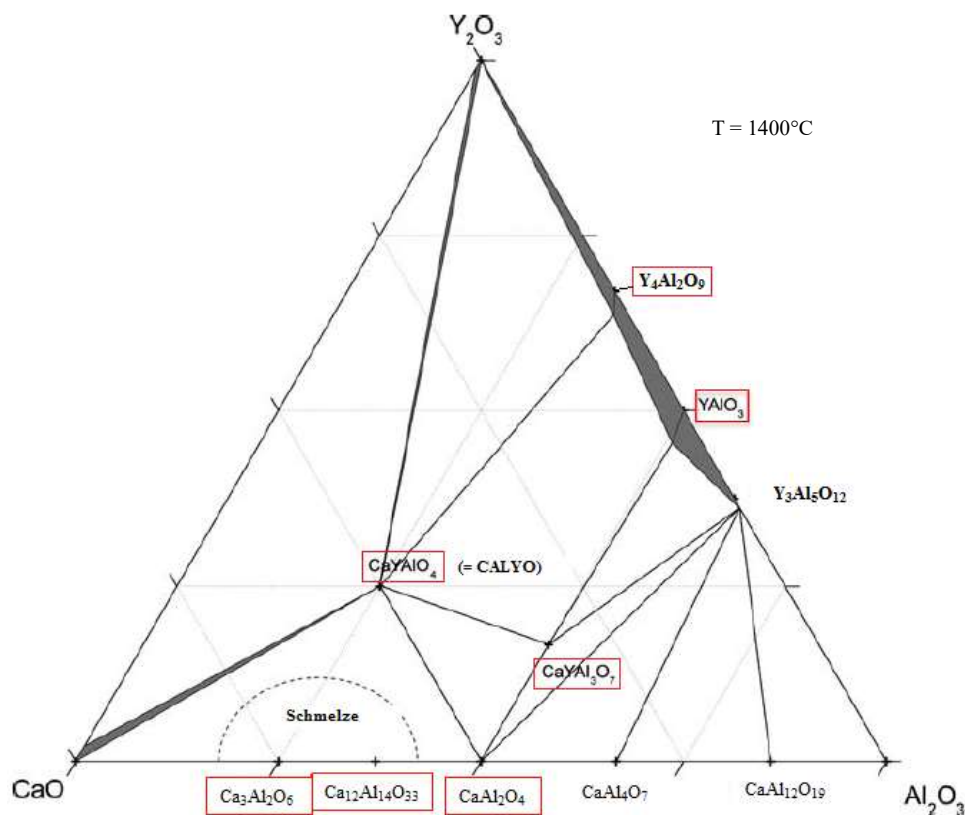


Abb. 3-7. Isothermer Schnitt durch das Zustandsdiagramm des Systems CaO-Y₂O₃-Al₂O₃ bei 1400°C nach Richter & Göbbels (2010). Geschwätzte Bereiche deuten die Mischbarkeit der Komponenten an.

Falls es sich dabei um peritektische Reaktionsprodukte oder eutektische Kristallisate handelt, lässt sich dies auch anhand der Textur der Kristallmatrix einschätzen.

So sollte etwa eine fortschreitende Umwandlung des Materials bei Erhitzung bis knapp unter den Schmelzpunkt feststellbar sein wie bei Zvereva et al. (1999) und Becerra-Toledo & Marks (2010) beschrieben. Als Ergebnis einer peritektischen Umwandlung zeigen Einschlüsse im Kristall zudem Reaktionsränder, die dem Material ein typisches Gefüge verleihen. Bei der verhältnismäßig hohen Geschwindigkeit, mit der ein Kristall abkühlt, läuft die peritektische Reaktion in der Regel nur unvollständig ab, so dass Kerne der vorperitektischen Phase umgeben von einem Saum aus teilweise umgewandeltem Material in der Matrix des finalen Reaktionsprodukts zurückbleiben (daher auch die Bezeichnung: „Peritektikum“ = das Herumgebaute, Abb. 3-8).

Kristallisiert eine eutektische Schmelzzusammensetzung, so ist die Erstarrungstemperatur deutlich niedriger als für alle am eutektischen Punkt stabilen Einzelkomponenten und die Teilchenbeweglichkeit ist in der Schmelze stark herabgesetzt. Da alle Bestandteile der Schmelze gleichzeitig kristallisieren, entsteht in der Folge ein sehr feinkörniges und gleichmäßiges Gefüge. Die Systemkomponenten stehen in kristallographischer Beziehung zueinander und die Richtungen größter Wachstumsgeschwindigkeit der Substanzen werden

durch die Gleichzeitigkeit des Vorgangs stark betont (Bargel 1978), so dass sich ein typisches lamellares bis dendritisches Erscheinungsbild ergibt (Abb. 3-9).

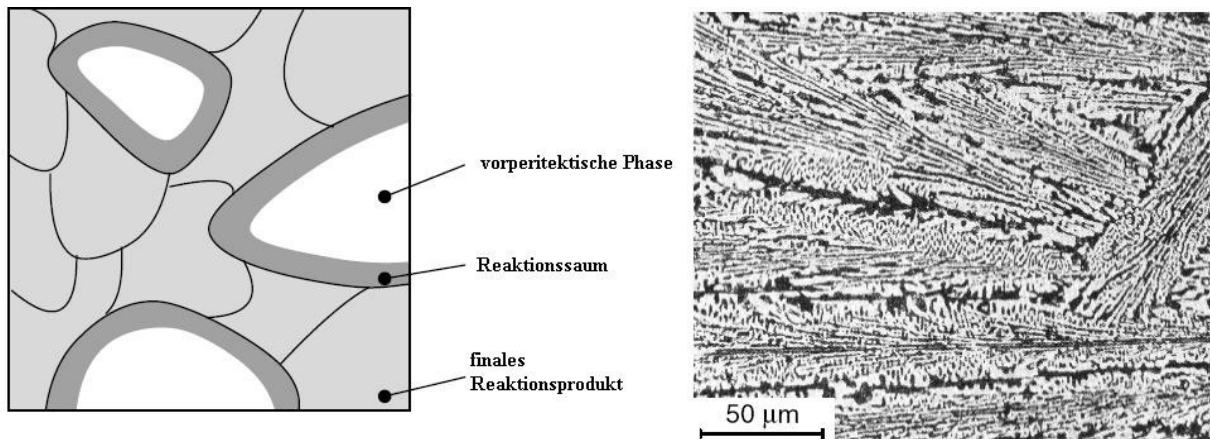


Abb. 3-8. Peritektisches Gefügeschema mit nicht eingestelltem Gleichgewicht (links) und eutektisches Erstarrungsbild von Ledeburit (eutektisches Gemisch Fe-C mit 4,3 Mol-% C) aus Bargel (1978).

Als geowissenschaftliches Beispiel für eutektische Gefüge ist der sog. Schriftgranit zu nennen, der bei der Kristallisation von alkalimetallreichen, stark SiO_2 -haltigen Schmelzen am Ende der Differentiation des Magmas auftreten kann (Pegmatite). Er stellt die orientierte und gleichzeitige Verwachsung von SiO_2 mit einem Alkalifeldspat-Einkristall dar, der aufgrund der peritektischen Reaktion $KAlSi_2O_6$ (Leucit) + $SiO_2 \rightarrow KAlSi_3O_8$ (Orthoklas) zusätzlich Leucit enthalten kann. Die Entstehung ist anhand des Phasendiagramms in Abb. 3-9 nachzuvollziehen (die regelmäßigen Abstände der quarzhaltigen Zonen in Abb. 3-9 beruhen auf der Oszillation der Schmelzzusammensetzung um das Eutektikum bei der Kristallisation).

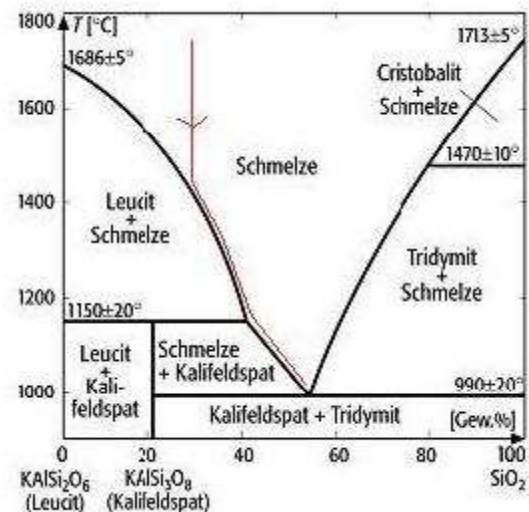


Abb. 3-9. Handstück des Schriftgranits und Phasendiagramm des Systems Leucit- SiO_2 aus Okrusch & Matthes (2009). Der Abkühlpfad einer Schmelze, der zur Entstehung des Schriftgranits führen kann, ist durch die Linie mit dem Pfeil eingezeichnet.

In den CALYO- und CALGO-Kristallen, die im Rahmen dieser Arbeit gezüchtet wurden, konnten keine peritektischen oder eutektischen Strukturen beobachtet werden, so dass die vorhandenen Einschlüsse eventuell Kokristallisationen aus der Schmelze, da nach Kapitel 2 auch keine der bisher beschriebenen Entmischungserscheinungen infrage kommt. Falls es sich um Kokristallisationen handelt, entstehen sie bereits frei in der Schmelze oder aber durch kleinräumige Zusammensetzungsunterschiede erst an der Erstarrungsfront des Kristalls, wo sie sich mit diesem zeitgleich bilden. Für letzteres spricht die streng kristallographische Ausrichtung der Partikel, sie sind mit ihrer größten Längsausdehnung stets senkrecht zu *c* eingeregelt und liegen absolut parallel zueinander (Abb. 3-18). Zudem weist ihre stets ähnliche Größe und Häufigkeit auf homogene Bildungsbedingungen während des Kristallwachstums hin. Kokristallisationen, die bereits in der Schmelze entstehen und dann vom wachsenden Kristall inkorporiert werden, zeigen hingegen nach Brandle et al. (1972) sogar typischerweise eine regellose Verteilung.

3.3 Einschlüsse - Orientierung und Morphologie

Wegen der auffälligen Orientierungsbeziehung zwischen Einschlüssen und Matrix (Abb. 3-18) hat Petit (2010) in seiner Dissertation eine Auslese der möglichen Zusammensetzungen angestellt, die als Einschlüsse in CALGO infrage kommen. Grundannahme für die Gültigkeit der Analyse ist die Kristallinität der Einschlüsse und dass es sich um Phasen aus dem System CaO-B₂O₃-Al₂O₃ handelt (B = Gd, Nd, Y).

Das entscheidende Kriterium liefert jetzt das *Curiesche Prinzip*: Ein Kristall muss unter Einwirkung eines äußeren physikalischen Effekts („Störung“) diejenigen Symmetrieelemente zeigen, die sowohl ihm ohne die Störung als auch der Störung ohne Kristall zu eigen sind. Die Punktsymmetrie des „gestörten“ Kristalls ist also die Schnittmenge der Punktgruppe der Störung und derjenigen des unbeeinflussten Kristalls (Paufler 1986).

Als Störung der Matrix wird die Existenz der Einschlüsse betrachtet, was z. B. für die gerichtete Ausscheidung von Hämatitnadeln (Fe₂O₃, trigonal, R $\bar{3}2/c$) aus eisenhaltigem Rutil (TiO₂, tetragonal, P4₂/mmm) von Boudeulle (1994) erfolgreich angewendet wurde. Da für die gegenseitige Lage von Einschluss und Wirtskristall nur die Punktsymmetrie bedeutend ist und Rutil sowie die Oxide CaBAIO₄ (B = Gd, Nd, Y) in der gemeinsamen Punktgruppe 4/mmm kristallisieren, soll der Ansatz auch in dieser Arbeit zur Charakterisierung der Fremdphasen in den gezüchteten Einkristallen benutzt werden. Dies geschieht anhand der beobachteten Orientierung der Einschlüsse bezüglich der Matrix und beruht auf dem Umstand, dass die Symmetrieelemente, die die Orientierung der Zweitphasen bestimmen können diejenigen sind, die in der Punktgruppe der Matrix G_0 enthalten sind, aber sowohl der Punktgruppe der Einschlussphase G_1 als auch der Schnittmenge von beiden fremd sind (Boudeulle 1994). Das ist einsichtig, da alle Elemente aus G_1 einen Einschluss und alle Elemente von $S = G_0 \cap G_1$ den Verbund Einschluss-Matrix mit sich zur Deckung bringen müssen und die Orientierung eines Fremdkristalls nicht verändern dürfen. Insbesondere beschreibt S also auch die Morphologie der Einschlüsse. Wirken Symmetrieelemente von G_0 , die nicht in $G_0 \cap G_1 = S$ enthalten sind, auf die orientierte Verwachsung der Matrix mit den Einschlüssen, so kommt

der Wirtskristall mit sich selbst zur Deckung, die Einschlüsse können jedoch eine neue Lage annehmen; nur Elemente von $G_0 \setminus S$ können daher die Orientierungsvarianten erzeugen.

Da die Symmetrie jeder Einzelvariante wieder durch S (mit ggf. geänderten Richtungen) beschrieben wird, müssen genau die Untergruppen G_V der Ordnung N (mit N Ordnung von S) aus $G_0 \setminus S$ für die Erzeugung der Alternativen verantwortlich sein. Alle G_V dürfen paarweise keine Elemente gemeinsam haben, so dass also höchstens dem Quotienten (Ordnung von G_0)/ N entsprechend viele Orientierungsvarianten kristallographisch möglich sind.

Je nach Bildungsvorgang der Einschlüsse müssen nicht alle symmetrisch erlaubten Orientierungen verwirklicht sein. Fehlen weitere äußere Beschränkungen, so sollten die Einschlüsse aber in allen symmetrieverträglichen Richtungen mit gleichen Häufigkeiten auftreten. Die Überlegungen erscheinen bei simultaner Kristallisation/Verwachsung schlüssig.

Mit diesem Vorgehen wird nun versucht, mögliche Einschlussphasen anhand ihrer kristallographischen Orientierung relativ zur Matrix zu identifizieren und deren Bildung nachzuvollziehen und durch stöchiometrische Korrekturen im Idealfall zu verhindern. CNA wird hierbei nicht weiter berücksichtigt, da es nach Pajaczkowska & Byszewski (1993) fast frei von Einschlüssen ist und in dieser Arbeit nicht gezüchtet wurde. Die nächste Tabelle listet die Symmetrien der Substanzen auf, die aufgrund der Phasendiagramme in Abb. 3-3 – 3-7 als Einschlüsse durch Kokristallisation in der Schmelze in Betracht kommen (Diskussion dazu in Abschnitt 3.2).

Tab. 3-1. Potenzielle Einschlussphasen

Substanz	Raumgruppe	Punktgruppe G_1
GdAlO ₃ , YAlO ₃	orthorhom. $P2_1/n$ $2_1/m$ $2_1/a$ (Geller & Bala 1956), Diehl & Brandt 1975)	$2/m2/m2/m$
Gd ₄ Al ₂ O ₉ , Y ₄ Al ₂ O ₉	monoklin $P12_1/c1$ (Villars et al. 2015, Hisanori et al. 1998)	$12/m1$
CaGdAl ₃ O ₇ , CaYAl ₃ O ₇	tetragonal $\overline{P4}2_1m$ (Springer Materials 2016a, Hong-Ling 2013)	$\overline{4}2m$
CaAl ₂ O ₄	monoklin $P12_1/c1$ (Ma et al. 2011)	$12/m1$
Ca ₃ Al ₂ O ₆	kubisch $P2_1/a\overline{3}$ (Mondal & Jeffery 1975)	$2/m\overline{3}$
Ca ₁₂ Al ₁₄ O ₃₃	kubisch $\overline{I}4\overline{3}d$ (Springer Materials 2016b)	$\overline{4}3m$

Die Punktgruppe $2/m2/m2/m$

Auf Abb. 2-2 mit dem Symmetriegerüst der Punktgruppe $4/mmm$ erkennt man, dass in der a -Ebene vier zweizählige Drehachsen 2 existieren, jeweils durch eine Seite eines Quadrats, dass von den beiden a -Achsen aufgespannt wird und jeweils durch eine Diagonale. Senkrecht auf der a -Ebene stehen vier Spiegelebenen und senkrecht dazu befindet sich eine einzelne, so dass fünfmal m vorliegt. $\parallel c$ hat man eine vierzählige Drehachse 4 sowie ebendiese Zähligkeit auch für Drehungen in entgegengesetzter Richtung. Mit der Inversion $\overline{1}$ und der Identität 1 sind so 13 Symmetrieelemente festgelegt. Die beiden vierzähligen Drehachsen

implizieren jeweils eine parallel liegende zweizählige Drehachse, da die Drehrichtung für 2 jedoch unerheblich ist, zählt diese nur einfach. Die Kombination der zwei vierzähligen Drehachsen mit dem Inversionszentrum schließlich ergibt zwei vierzählige Drehinversionsachsen $\bar{4}$, so dass in $G_0 = 4/mmm$ 16 Symmetrieelemente enthalten sind. G_0 ist also von der Ordnung 16. Dabei ist zu beachten, dass die zweizähligen Drehachsen in Kombination mit $\bar{1}$ zu zweizähligen Drehinversionsachsen $\bar{2}$ führen. Da stets jedoch $2 \perp m$ gilt, ergibt sich wegen $\bar{2} = m$ in diesem Fall nichts Neues.

Um die möglichen Orientierungsbeziehungen einer Matrix von $4/mmm$ -Punktsymmetrie mit $GdAlO_3$ oder $YAlO_3$ zu untersuchen, ist auf Abb. 3-10 die stereographische Projektion $\parallel c$ der Punktsymmetrieelemente von $G_1 = 2/m2/m2/m$ der von $G_0 = 4/mmm$ gegenübergestellt und einige gemeinsame Symmetrieelemente hervorgehoben.

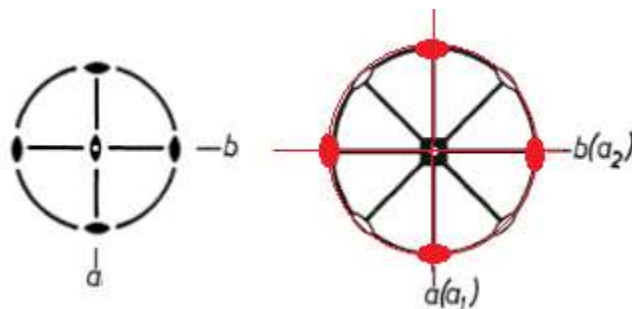


Abb. 3-10. Stereogramm der Punktsymmetrieelemente von $2/m2/m2/m$ (= mmm , links) und $4/mmm$. Projektion $\parallel c$. Einige gemeinsame Deckoperationen (2, m) sind rot gekennzeichnet. International Tables for Crystallography A (2005).

In der Schnittmenge $S = 4/mmm \cap 2/m2/m2/m$ sind also zwei zweizählige Drehachsen entlang der a - und b -Achsen enthalten, eine zweizählige Drehachse $\parallel c$, zwei Spiegelebenen entlang der a - und b -Achse sowie $m \perp c$ enthalten; Identität und Inversion vervollständigen den Durchschnitt. S hat also die Ordnung 8 und es ist $S = 2/mmm = G_1$, da alle Elemente von $2/mmm$ in $4/mmm$ enthalten sind.

Die kristallographische Verwachsung von CALGO/CALYO mit $GdAlO_3/YAlO_3$ weist die Punktsymmetrie $2/m2/m2/m$ der Einschlüsse selbst auf und deren Morphologie ist keinen Einschränkungen unterworfen. S hat die Ordnung 8 und wegen $16/8 = 2$ sind aus Symmetriegründen zwei Orientierungen für die $BAlO_3$ -Einschlüsse möglich.

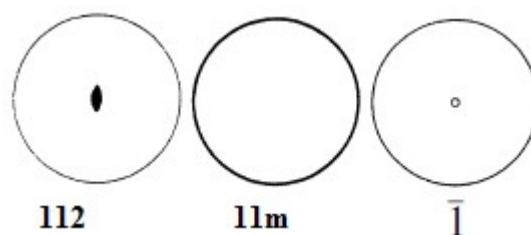


Abb. 3-11. Projektion $\parallel c$ der Punktsymmetrieelemente aller Untergruppen der Ordnung 2 von $4/mmm$. International Tables for Crystallography A (2005).

Durch einen Vergleich der Symmetrieelemente wie oben lassen sich als Untergruppen der Ordnung 2 von $4/mmm$ die Punktgruppen 112 (monoklin), $11m$ (monoklin) und $\bar{1}$ (triklin) bestimmen, wie Abb. 3-11 zeigt (vgl. auch Abb. 3-10).

Diese Punktgruppen bestimmen die möglichen Orientierungsvarianten der Einschlüsse wenn sie keine Symmetrieelemente mit $S = 2/mmm$ gemeinsam haben. Das trifft jedoch auf keine der drei Untergruppen 112 , $11m$ und $\bar{1}$ zu, so dass $GdAlO_3$ bzw. $YAlO_3$ in CALGO bzw. CALYO nicht in orientierter Verwachsung auftreten sollten. Dass die freie P-Phase der Schichtstruktur ... -P-S-P-S-P- ... als geregelt eingebaute Einschlussphase auftritt, ist daher nicht wahrscheinlich.

Die Punktgruppe $12/m1$

Abb. 3-12 stellt die Symmetrieelemente von $G_0 = 4/mmm$ und $G_1 = 12/m1$ zusammen.

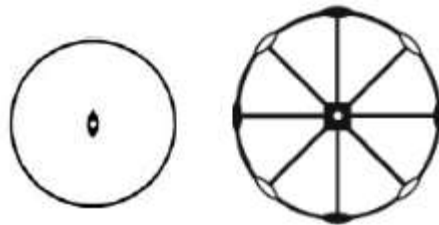


Abb. 3-12. Stereogramm der Punktsymmetrieelemente von $12/m1$ (links) und $4/mmm$. Projektion $\parallel c$.
International Tables for Crystallography A (2005).

S enthält $21m$, ein Inversionszentrum und die Identität, also ist $S = 12/m1$. S ist von der Ordnung 4, also gibt es $16/4 = 4$ mögliche Orientierungsvarianten. Die Untergruppen der Ordnung 4 von $4/mmm$ lassen sich wie für $S = 2/m2/m2/m$ durch Vergleich der Elemente aller Punktgruppen der Ordnung 4 mit denen von $4/mmm$ identifizieren. Es handelt sich neben $12/m1$ selbst um 222 , $mm2$, 4 und $\bar{4}$. Diese vier Gruppen stellen die möglichen Orientierungsvarianten von Einschlüssen der Phasen $Gd_4Al_2O_9$ und $Y_4Al_2O_9$ dar.

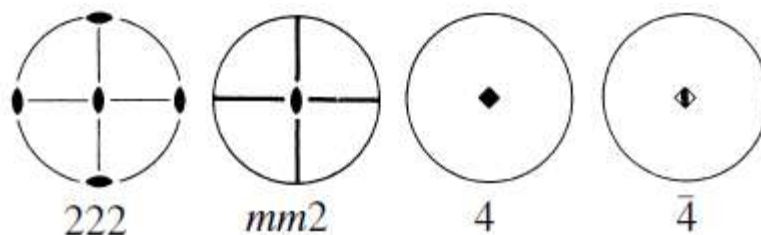


Abb. 3-13. Projektion $\parallel c$ der Punktsymmetrieelemente von 222 , $mm2$, 4 und $\bar{4}$. International Tables for Crystallography A (2005).

222 und $mm2$ scheiden aus, da sie 2 und m mit S gemeinsam haben, 4 und $\bar{4}$ sind Kandidaten für G_V . Die Orientierung einer Verwachsung von $B_4Al_2O_9$ mit CALGO/CALYO sollte also vierzählige Dreh-(Inversions)-Symmetrie besitzen.

Die Punktgruppe $\bar{4}2m$

Die Symmetrieelemente von $G_1 = \bar{4}2m$ und $4/mmm$ sind unten dargestellt:

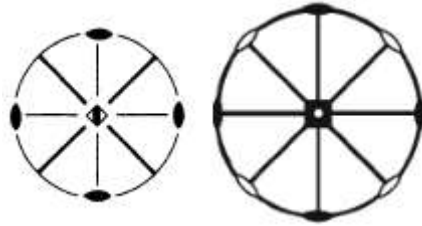


Abb. 3-14. Stereogramm der Punktsymmetrieelemente von $\bar{4}2m$ (links) und $4/mmm$. Projektion $\parallel c$. International Tables for Crystallography A (2005).

Die Schnittmenge S enthält zwei vierzählige Drehinversions- und drei zweizählige Drehachsen, zwei Spiegelebenen und die Identität, es ist also $S = G_1 = \bar{4}2m$ von der Ordnung 8. Maximal können also $16/8 = 2$ Orientierungsvarianten auftreten, die ihrerseits der Symmetrie einer Untergruppe von $4/mmm$ der Ordnung 2 genügen müssen, sofern diese kein Symmetrieelement mit S gemeinsam haben. Wie im Fall von $2/m2/m2/m$ folgt auch für $\bar{4}2m$, dass aus kristallsymmetrischen Gründen kein orientierter Phasenverbund möglich ist.

Die Punktgruppe $2/m\bar{3}$

Der Vergleich der Symmetrieelemente von $G_0 = 4/mmm$ und $G_1 = 2/m\bar{3}$ ist in der folgenden Abb. 3-15 gegeben:

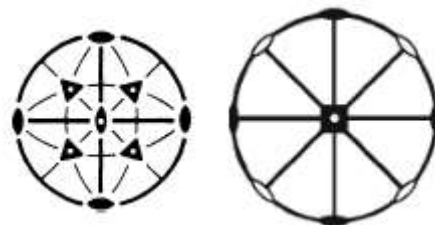


Abb. 3-15. Stereogramm der Punktsymmetrieelemente von $2/m\bar{3}$ (links) und $4/mmm$. Projektion $\parallel c$. International Tables for Crystallography A (2005).

S enthält dreimal m , dreimal 2 , 1 und $\bar{1}$, es ist wieder $S = 2/m2/m2/m$ und für die Ausrichtung von Einschlüssen gibt es theoretisch zwei Varianten. Abb. 3-11 und die anschließende Diskussion zeigen aber, dass es auch keine kristallographisch orientierten Einschlüsse einer Phase mit Punktgruppe $2/m\bar{3}$ in einer $4/mmm$ -Matrix geben kann.

Die Punktgruppe $\bar{4}3m$

Die Schnittmenge S von $\bar{4}3m$ und $4/mmm$ enthält Spiegelebenen auf den Diagonalen eines Quadrats mit den beiden a -Achsen als Seiten, zwei vierzählige Drehinversions- und eine zweizählige Drehachse $\parallel c$ sowie zweimal 2 entlang der a -Achsen. Mit der Identität hat S die Ordnung 8 und stimmt mit der Punktgruppe $\bar{4}2m$ überein (Abb. 3-16, International Tables for Crystallography A 2005).

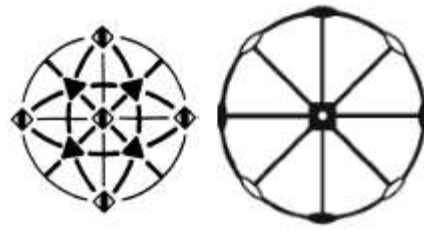


Abb. 3-16. Stereogramm der Punktsymmetrieelemente von $\bar{4}3m$ (links) und $4/mmm$. Projektion $\parallel c$. International Tables for Crystallography A (2005).

Also existieren potenziell $16/8 = 2$ Orientierungsvarianten. Die Untergruppen der Ordnung 2 von $4/mmm$ sind 112 , $11m$ und $\bar{1}$ (Abb. 3-11), von denen $11m$ und $\bar{1}$ keine Symmetrieelemente mit $S = \bar{4}2m$ gemeinsam haben. Daher gibt es zwei mögliche Punktsymmetrien, die der kristallographischen Verbund von $\bar{4}3m$ -Einschlüssen in einer $4/mmm$ -Matrix zeigen kann.

Bemerkung: Bei $\bar{4}2m$ und $\bar{4}3m$ fällt auf, dass $\parallel c$ keine vierzähligen Drehachsen sondern nur die entsprechenden Drehinversionsachsen vorliegen. Grund dafür ist das Fehlen der Spiegelebenen parallel zu den a-Achsen, die bei $4/mmm$ gegeben sind und die die Drehinversion in eine Drehung überführen würden.

Kristalline Einschlüsse mit monokliner Punktsymmetrie $12/m1$ und mit kubischer Punktsymmetrie $\bar{4}3m$ sind als orientiert eingebaute Körner in einer Matrix der Symmetrie $4/mmm$ möglich. Tab. 3-2 fasst die Ergebnisse dieser Überlegungen zusammen. Ihre Gültigkeit hatten sie durch die Annahme der Kristallinität der Einschlüsse bekommen. Für amorphe Materialien oder Hohlräume in der Matrix liegt als einziges Symmetrieelement die Identität vor und alle Untergruppen von $4/mmm$ können mögliche Orientierungsvarianten festlegen.

Tab. 3-2. Einschlussphasen und Orientierung zur Matrix

Substanz	Punktgruppe G_1	$S = 4/mmm \cap G_1$	Einschlüsse möglich	Orientierungsvarianten
GdAlO ₃ , YAlO ₃	$2/m2/m2/m$	$2/m2/m2/m$	nein	-
Gd ₄ Al ₂ O ₉ , Y ₄ Al ₂ O ₉	$12/m1$	$12/m1$	ja	$4, \bar{4}$
CaGdAl ₃ O ₇ , CaYAl ₃ O ₇	$\bar{4}2m$	$\bar{4}2m$	nein	-
CaAl ₂ O ₄	$12/m1$	$12/m1$	ja	$4, \bar{4}$
Ca ₃ Al ₂ O ₆	$2/m\bar{3}$	$2/m2/m2/m$	nein	-
Ca ₁₂ Al ₁₄ O ₃₃	$\bar{4}3m$	$\bar{4}2m$	ja	$11m, \bar{1}$

Ist die Lage der Kristallachsen eines Einschlusses relativ zur Matrix bekannt, so lassen sich alle symmetrisch zulässigen Lagebeziehungen komplett angeben. Boudeulle (1994) zeigt dies für das Beispiel der Hämatitnadeln in Rutil. Nach Putnis (1978) liegt $[001]$ von Hämatit $\parallel [100]$ von Rutil. Symmetrisch erlaubte Orientierungsvarianten müssen nach obigem Vorgehen und der Arbeit von Boudeulle (1994) die Punktsymmetrie 4 oder $\bar{4}$ aufweisen. Die

Beobachtung zeigt jedoch, dass nur 4 in der Natur auftritt, was dem Entstehungsmechanismus geschuldet ist (Putnis 1978).

Damit entstehen vier Orientierungen für die [001]-Richtung des Hämatits relativ zu den a-Achsen des Rutilts und somit vier Ausrichtungen der Hämatitnadeln, die mit der Punktsymmetrie 4 verträglich sind (Abb. 3-17).

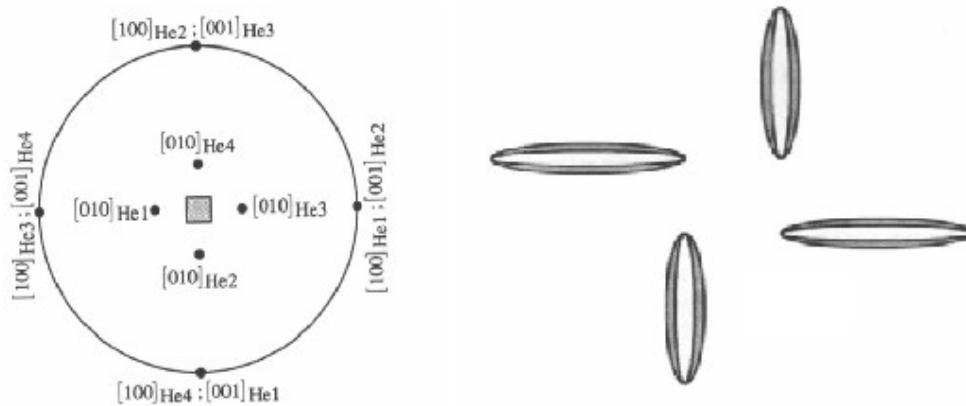


Abb. 3-17. Symmetrisch zulässige Orientierungen der Kristallachsen von Hämatit (He) relativ zu denen von Rutil bei der kristallographisch gesteuerten Verwachsung (links). Rechts: Erscheinungsbild der Hämatiteinschlüsse bei Blickrichtung $\parallel c$ des Rutilts. Bildquelle: Boudeulle (1994).

Da Kristallinität und ggf. Lage der kristallographischen Achsen für die Einschlüsse in CALGO und CALYO unbekannt sind, kann nur anhand des beobachteten Verteilungsbildes (Abb. 3-18) ein Vergleich mit Tab. 3-2 gezogen und ihre mögliche Zusammensetzung auf wenige Phasen eingegrenzt werden.

Abb. 3-18 zeigt die mikroskopische Aufnahme $\parallel a$ einer CALYO-Probe mit den typischen leistenförmigen Einschlüssen, wie sie in allen in dieser Arbeit gezüchteten Kristallen vorhanden sind und auch in der Literatur beschrieben werden (z. B. Petit 2010, Jaffres 2013). Die Einschlüsse liegen wie die Hämatitnadeln in Rutil mit der Richtung ihrer größten Längenausdehnung parallel zu den a-Achsen und immer senkrecht zu c, sie sind also ebenfalls mit der Punktsymmetriegruppe 4 verträglich. Gd₄Al₂O₉, Y₄Al₂O₉, CaAl₂O₄ und Ca₁₂Al₁₄O₃₃ sind nach den Gesichtspunkten der Kristallsymmetrie also mögliche Einschlussphasen (siehe Tab. 3-2). Wegen der Orientierungsvarianten fiel Ca₁₂Al₁₄O₃₃ heraus. Nimmt man die Morphologie der Einschlüsse als runde oder quadratische „Säulen“ an, so genügen sie zudem der Punktsymmetrie $S = 12/m1$ (B₄Al₂O₉) und ihre Orientierung auf Ebenen $\parallel (001)$ ist mit der geringen Stabilität in c-Richtung korreliert.

Die SE-reichen Phasen Gd₄Al₂O₉ und Y₄Al₂O₉ (auch bekannt als GAM/„Gadoliniumaluminat monoklin“ und YAM/„Yttriumaluminat monoklin“) sind also nach diesem Abschnitt 3.3 die wahrscheinlichsten Einschlussphasen, da das reine Kalziumaluminat CaAl₂O₄ wiederum wegen des Gd-Anteils der Schmelze unwahrscheinlich ist.

Die Anwendung des *Curieschen Prinzips* auf den orientierten Verbund von kristallinen Einschlüssen in einer Matrix nennt man *Verwachsungssymmetriepinzip* („intergrowth symmetry principle“, Bown & Gay 1959), die damit meistens einhergehende Symmetrierniedrigung *Desymmetrisierung* („dissymmetrization“, Pond & Vlachavas 1983) und die kristallographische Argumentation, ob ein Zweiphasenverbund aus

Symmetriegründen existiert oder nicht ist Gegenstand der *Bikristallographie* („bicrystallography“, Pond & Vlachavas 1983).

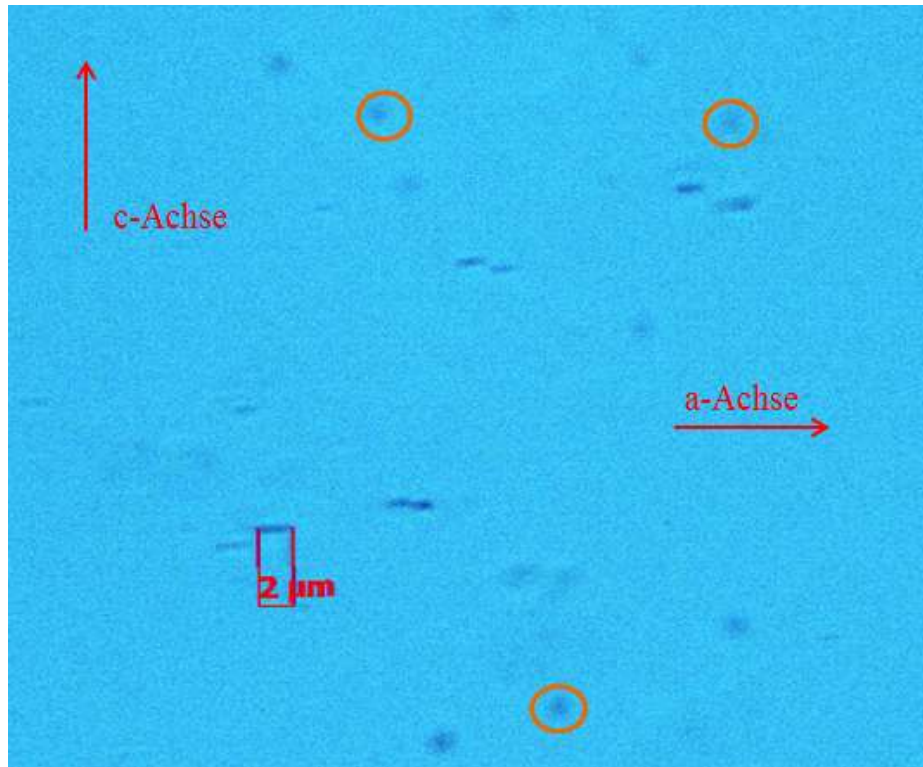


Abb. 3-18. Typische Erscheinung und Verteilungsmuster der Einschlüsse in CALGO und CALYO. Die Körner sind ausschließlich $\parallel a$ und $\parallel b$ (orange Einkreisung) orientiert sowie immer senkrecht zu c eingeregelt. Dunkelfeldmikroskopische Aufnahme $\parallel a$ einer CALYO-Probe aus dieser Arbeit.

3.4 Die Phasenbeziehungen von $CaGdAlO_4$ und $CaYAlO_4$

Die Ergebnisse über die Natur der Einschlüsse legen gezielte Veränderungen der Einwaage zur Verbesserung der Kristallqualität von CALGO und CALYO nahe. Der hohe Seltenergehalt von $Gd_4Al_2O_9$ und $Y_4Al_2O_9$ beispielsweise lässt große Ca-Gehalte sinnvoll erscheinen um die Zweitphasenbildung zu unterdrücken. Für die optimale Auswahl der Stöchiometrie werden daher die Gemeinsamkeiten und Unterschiede inkongruenter und kongruenter $ABCO_4$ -Oxide anhand ihrer Phasenbeziehungen in den jeweiligen ternären Rahmensystemen $AO-B_2O_3-C_2O_3$ verglichen und für CALGO und CALYO etwas genauer erarbeitet.

Von ihrer Grundgestalt her ähneln sich die Phasendiagramme der Systeme $SrO-La_2O_3-Ga_2O_3$ und $CaO-B_2O_3-Al_2O_3$ ($B = Nd, Y$). Es kommen viele Oxidphasen mit denselben stöchiometrischen Koeffizienten, aber ausgetauschten Kationen vor; in einigen Fällen bestehen jedoch auch große Unterschiede. Speziell entlang einer Geraden von AO zum Perowskit BCO_3 durch den Punkt $ABCO_4$ spiegelt sich das Entmischungsverhalten wider.

So unterscheidet sich das System SrO-La₂O₃-Ga₂O₃ in der Existenz der Phase Sr₂LaGaO₅ vom System CaO-Y₂O₃-Al₂O₃, wo keine Entsprechung vorkommt. Das deckt sich mit Inkongruenz und Kongruenz von SLG und CALYO, so dass für SLA (Entmischungstyp AB₂C₂O₇) die entsprechenden Phasenbeziehungen analog zu modellieren versucht wurden, zumal in der Literatur kein ternäres Diagramm SrO-La₂O₃-Al₂O₃ gefunden werden konnte. Man beachte hierzu, dass die AB₂C₂O₇-Oxide für CNA und SLA inkongruent unter Bildung des Perowkists BCO₃ Schmelzen, CNA jedoch kongruent und SLA inkongruent ist (Pajczkowska & Byszewski 1993, Popova et al. 2004).

Abb. 3-19 zeigt die entsprechenden Phasenbeziehungen und hebt die Merkmale hervor, die die einzelnen Entmischungstypen kennzeichnen.

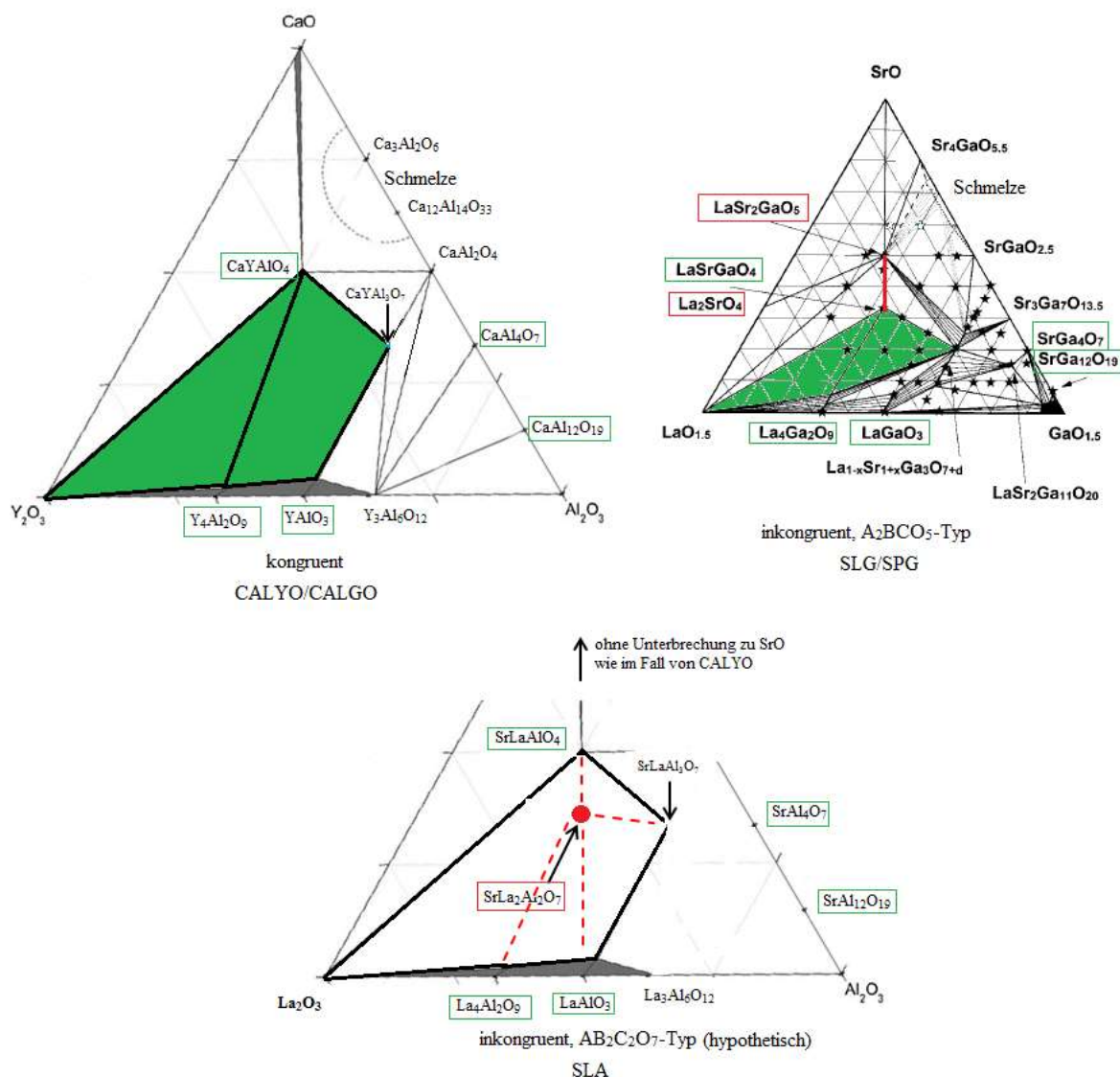


Abb. 3-19. Phasenbeziehungen bei etwa 1400°C in den Systemen CaO-Y₂O₃-Al₂O₃ (CALYO, kongruent, oben links) und SrO-La₂O₃-Ga₂O₃ (inkongruent, A₂BCO₅-Typ, oben rechts, Majewski et al. 2001) sowie Modellierung des Bereichs zwischen SLA und LaAlO₃ (inkongruent, AB₂C₂O₇-Typ, unten) im System SrO-La₂O₃-Al₂O₃. Weitere Erläuterungen im Text unten.

Die binären Schnitte senkrecht zur durchgezogenen bzw. gestrichelten roten Linie im Bild oben sollten in den Abb. 3-3 und 3-6 jeweils links der Zusammensetzung SLG bzw. SLA

wiederzufinden sein. Grüne Flächen markieren grundsätzlich ähnliche Phasenbeziehungen, wie sie im inkongruenten Fall auf der Seite des Eutektikums zu finden sind, die dem Peritektikum gegenüber liegt (vgl. auch Abb. 2-12). Beim kongruent schmelzenden CALYO gleichen sich die Phasenbeziehungen auf beiden Seiten der Zusammensetzung $CaYAlO_4$ entlang der Verbindungslinie von CaO nach $YAlO_3$ und sollten keine peritektische Reaktion zwischen CALYO und einem Eutektikum beinhalten. Grün umrandete Phasen besitzen Entsprechungen in allen drei behandelten Rahmensystemen, rot umrandete Phasen sind je nach Entmischungstyp spezifisch.

Die Form eines binären Phasendiagramms entlang der Verbindungslinie A_2BCO_5 - BCO_3 hat also für einen kongruenten $ABCO_4$ -Vertreter (CNA, CALGO, CALYO) die folgende grundsätzliche Form, wobei die Existenz der Phase A_2BCO_5 nicht für alle Kombinationen A, B und C gegeben und hier als bloße Zusammensetzung anzusehen ist:

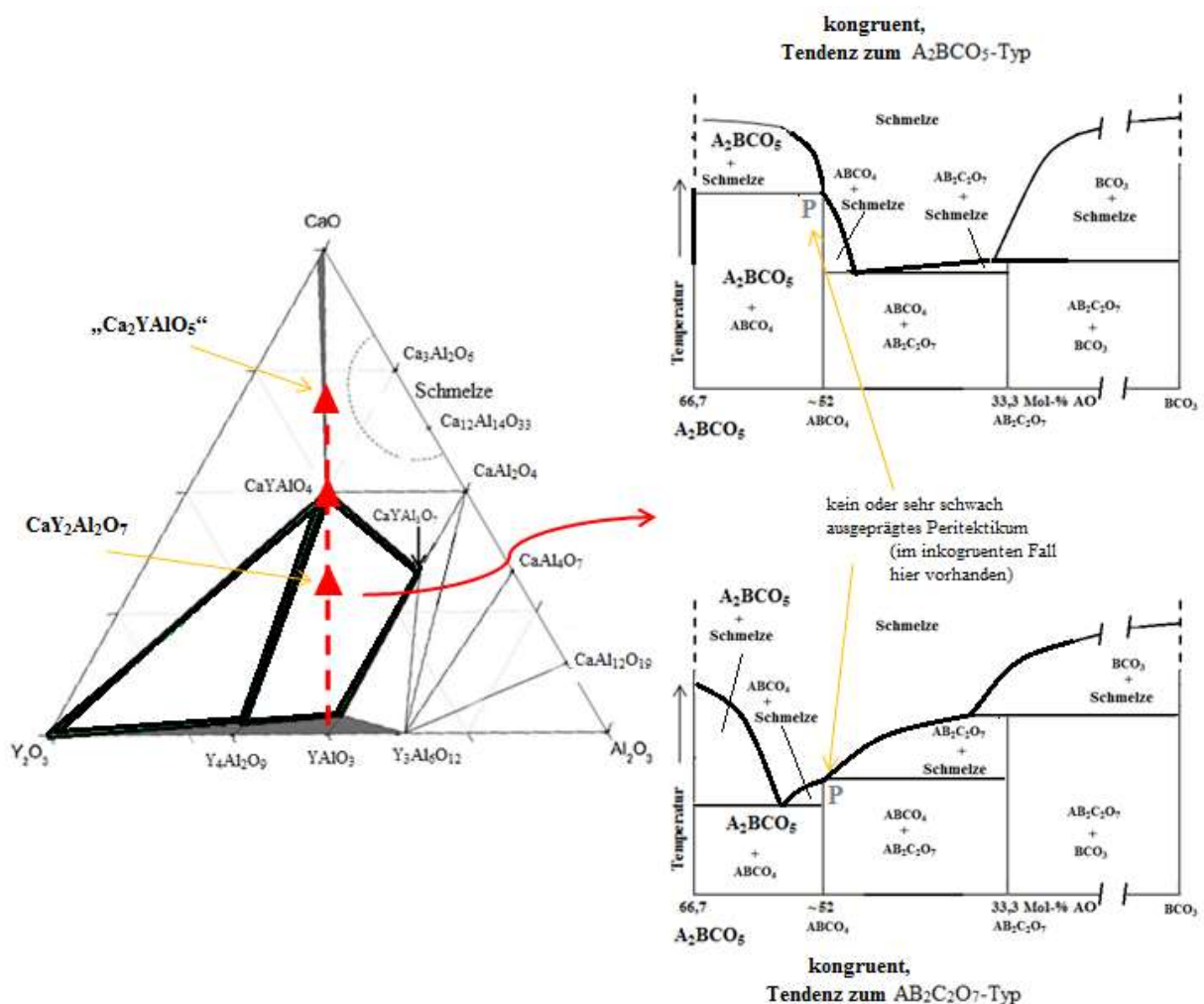


Abb. 3-20. Qualitative Darstellung des Schmelzverhaltens und der Phasenbeziehungen einer kongruenten $ABCO_4$ -Verbindung in Abhängigkeit des Entmischungstyps. Die sonst zur Entmischung führenden peritektischen Reaktionspunkte sind durch den grauen Buchstaben P dargestellt. Beispielrahmensystem: CaO - Y_2O_3 - Al_2O_3 . Binärer Schnitt des Untersystems A_2BCO_5 - BCO_3 entlang der roten Linie.

Je näher eine $ABCO_4$ -Verbindung also an einer der beiden Stabilitätsgrenzen aus Abb. 2-15 liegt, desto eher sollten die Phasenbeziehungen des Untersystems A_2BCO_5 - BCO_3 einem der

beiden oben dargestellten binären Fälle entsprechen („Tendenz zum A₂BCO₅-Typ“ → positive Abweichung von der *Additivitätsregel*, „Tendenz zum AB₂C₂O₇-Typ“ → negative Abweichung). Die in Abb. 3-20 markierten Peritektika sind dann zunehmend stärker ausgebildet.

Ist ABCO₄ stabil und zeigt keinen Vorzug für einen der beiden Entmischungstypen (wie CNA, Lage auf der blauen Linie in Abb. 2-15), dann fällt die Zusammensetzung mit einer thermischen Barriere oder einem Eutektikum zusammen. Das Eutektikum zwischen ABCO₄ und AB₂C₂O₇ bleibt davon unberührt (Abb. 3-20 oben rechts). CALGO und CALYO tendieren gemäß ihrer Position auf Abb. 2-15 unterhalb der blauen Linie eher zum A₂BCO₅-Typ, so dass ein binäres Diagramm vom Typ des oberen der beiden in Abb. 3-20 für das Kristallisationsverhalten ausschlaggebend sein sollte.

Die letztendliche Form des binären Phasendiagramms und der Zusammensetzungsbereich, in dem ABCO₄ kristallisiert werden kann, hängen jedoch zusätzlich noch maßgeblich von der Schmelztemperatur der Verbindung ab. Wie weit von der stöchiometrischen Einwaage abgewichen werden kann ohne eine Stabilitätsgrenze zu schneiden wird zudem die bestimmende Größe dafür sein, ob und welche Kokristallisationen in der Schmelze entstehen können. Korrigierende Einwaagen zur Kompensation von Verteilungskoeffizienten und zum Ladungsausgleich haben sich ebenfalls hiernach zu richten.

Das in Abb. 3-21 rot umrandete Feld ist beispielsweise das Hauptausscheidungsfeld für CALYO, in diesem Bereich kristallisiert für alle Zusammensetzungen stets stöchiometrisches CaYAlO₄ ohne Bildung von Zweitphasen (nur für genügend hohe Temperaturen). CALYO schmilzt mit 1810°C deutlich höher als benachbarte Zusammensetzungen, bildet also eine thermische Barriere. Das ist von großem Vorteil für Stöchiometriekorrekturen zur Beeinflussung der Kristallqualität bei der Züchtung, so dass neben den passenden Ionenradien von A²⁺, B³⁺ und C³⁺ eine Verbindung ABCO₄ mit ausreichend hohem Schmelzpunkt zu wählen ist. Ein Vergleich von Abb. 3-20 und dem folgenden Bild 3-21 verdeutlicht, wie eine besonders hohe Schmelztemperatur von ABCO₄, die zur Ausbildung einer thermischen Barriere führt, die Phasenbeziehungen zwischen A₂BCO₅ und BCO₃ beeinflusst. Insbesondere steigt die Breite des Bereichs, in dem ABCO₄ kristallisiert, stark an, so dass der Spielraum möglicher Einwaagen für die Kristallzüchtung anwächst. Das chemische Rahmensystem für CALYO und wegen ähnlich hohen Schmelzpunktes auch das für CALGO erweisen sich also für die Züchtung als geeignet, da aus einer großen Bandbreite von Schmelzzusammensetzungen stöchiometrisches CaYAlO₄/CaGdAlO₄ gewonnen werden kann und somit durch Variationen der Einwaage etwaige Kokristallisationen beeinflusst werden können.

Abb. 3-7 zeigt anhand der sich bei CALYO schneidenden Konoden, dass trotzdem alle Phasen von Tab. 3-1 sich bei sehr niedrigen Temperaturen in der Schmelze bilden können und ggf. ungeordnete und/oder nicht kristalline Einschlüsse darstellen.

Man erkennt auch, dass im System CaO-Y₂O₃-Al₂O₃ die Zusammensetzung Ca₂YAlO₅ nur eine Orientierung darstellt, da zwischen ihr und CALYO ein Eutektikum existiert, während Ca₂YAlO₅ allenfalls als inkongruente Verbindung stabil ist und nicht als Punkt auf dem

Liquidusdiagramm erscheint. Das Auftreten dieses Eutektikums beruht auf der stabilen Koexistenz einer gegenüber „ Ca_2YAlO_5 “ Ca-reicheren Phase (evtl. erst reines CaO) und CALYO. Nur bei einer vollständigen Mischbarkeit entfielen das Eutektikum und die Liquiduslinie in Abb. 3-21 verlief als durchgehende Kurve zwischen beiden Phasen.

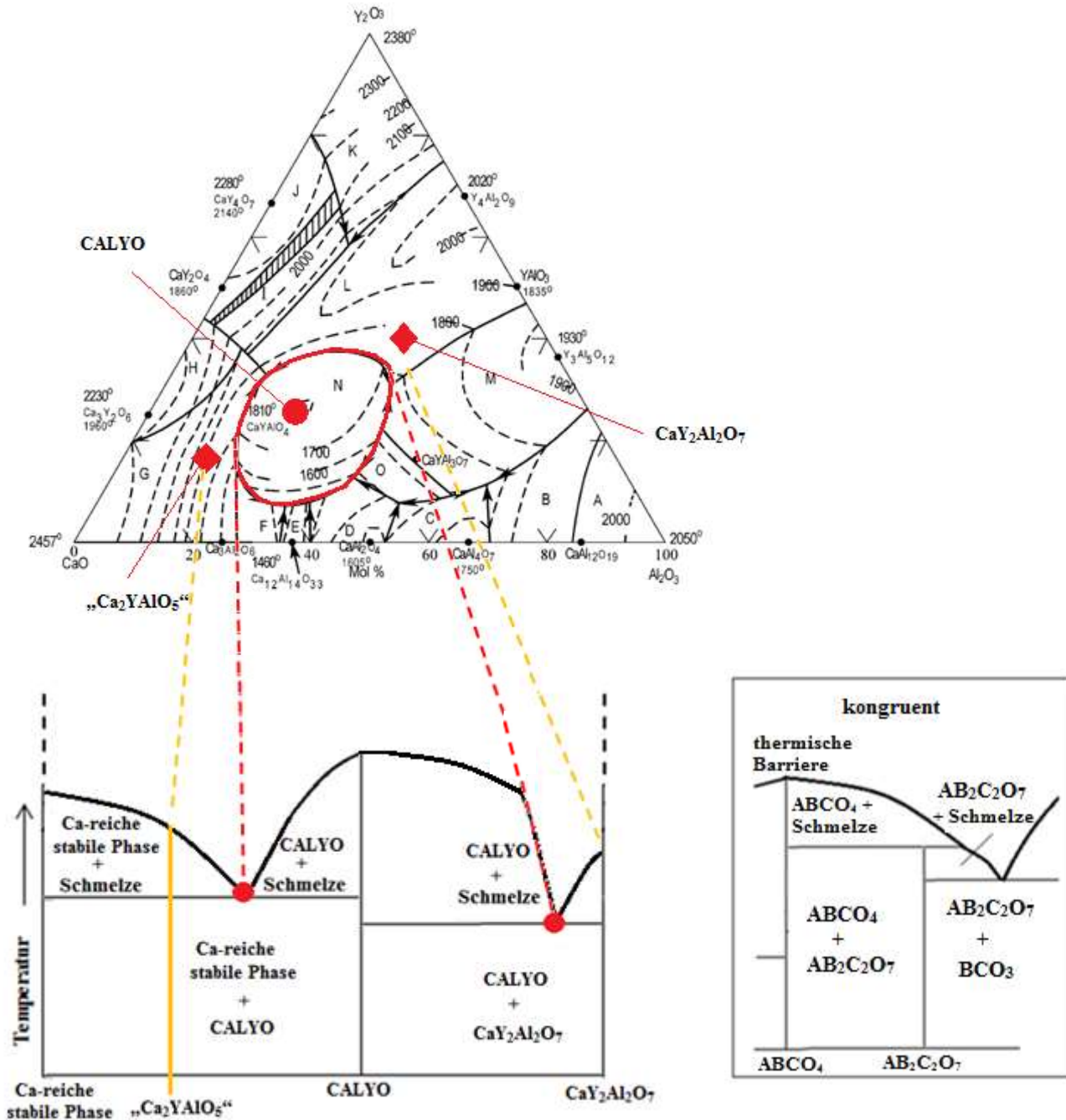


Abb. 3-21. Für die Züchtung von CALYO/CALGO entscheidender binärer Schnitt durch das ternäre Rahmensystem CaO - Y_2O_3 - Al_2O_3 (qualitativ). Thermische Barriere am Beispiel von CALYO (Eutektikum nahe bei „ Ca_2YAlO_5 “) und Extremfall einer kongruent schmelzenden $ABCO_4$ -Verbindung, wo bereits $AB_2C_2O_7$ peritektisch zu $ABCO_4$ reagiert. In dem Bereich zwischen den roten Punkten kann stöchiometrisch CALYO kristallisieren bzw. im rot umrandeten Bereich des ternären Diagramms (sog. Hauptausscheidungs-feld). Ternäres Diagramm von Richter & Göbbels (2010).

CNA, das keine Abweichung von der *Additivitätsregel* zeigt und daher zu keinem der beiden Entmischungstypen tendiert, schmilzt bei 1860°C und bildet eine besonders ausgeprägte thermische Barriere zwischen Ca₂NdAlO₅ und CaNd₂Al₂O₇. Das Eutektikum zwischen CNA und CaNd₂Al₂O₇ bzw. der Zusammensetzung „Ca₂NdAlO₅“ verschwindet und die Bandbreite der Zusammensetzungen für die Züchtung von CNA ist gegenüber CALYO vergrößert. Sie kann den kompletten Bereich zwischen „Ca₂NdAlO₅“ und CaNd₂Al₂O₇ ausfüllen oder sogar darüber hinausgehen. Die Wahrscheinlichkeit, dass sich Zweitphasen und Einschlüsse bilden, ist noch geringer. Dies stimmt mit den Beobachtungen von Pajaczkowska & Byszewski (1993) überein, die nahezu einschlussfreies CNA gezüchtet haben.

Allgemein äußert sich für eine kongruent schmelzende ABCO₄-Verbindung der Hang zu einem der beiden Entmischungstypen darin, ob die zugehörige thermische Barriere ein Eutektikum näher bei A₂BCO₅ oder AB₂C₂O₇ bildet, wobei sich das Eutektikum zwischen dieser und der Zusammensetzung ABCO₄ befindet. Die Breite der thermischen Barriere hat damit nichts zu tun, sie hängt in erster Linie von der Empfindlichkeit des Materials bei Änderungen der Zusammensetzung ab (vgl. Abschnitt 3.1). Sehr hochschmelzende, stabile Vertreter können eine thermische Barriere ausbilden, die den Bereich A₂BCO₅-AB₂C₂O₇ sogar überschreitet. Dieser Fall ist in dem Kasten in Abb. 3-21 für die B/C-reichere Hälfte des binären Schnitts gezeigt, A₂BCO₅ bzw. AB₂C₂O₇ wandeln sich dann peritektisch in ABCO₄ um. Abb. 3-21 zeigt auch klar, dass CALYO dem A₂BCO₅-Typ nähersteht.

Anhand der Ergebnisse dieses Abschnitts lassen sich auch die Ergebnisse von Uecker et al. (1997) zur Züchtung von SPG und SLG besser verstehen. Es wurden Züchtungsversuche mit verschiedenen Schmelzzusammensetzungen in den Systemen SrO-Pr₂O₃-Ga₂O₃ und SrO-La₂O₃-Ga₂O₃ durchgeführt. Dabei gab es auf der Sr-reichen Seite eine breite Zone, in der neben SPG/SLG das peritektische Reaktionsprodukt Sr₂PrGaO₅/Sr₂LaGaO₅ gebildet wurde. Auf der Pr- und Ga-reichen Seite wiederum entstehen neben SPG auch SrPrGa₃O₇ und Pr₄Ga₂O₉ in den Anteilen, die dem Eutektikum zwischen SPG und „SrPr₂Ga₂O₇“ (Abb. 3-22) entsprechen und nur in einem schmalen Bereich konnte stöchiometrisches SPG erzeugt werden. Die Phase SrPr₂Ga₂O₇ konnte jedoch nicht nachgewiesen werden. Zur Illustration stellt die nachfolgende Abbildung die Ergebnisse der SPG-Züchtung von Uecker et al. (1997) dem entsprechenden binären Phasendiagramm gegenüber. In Ermangelung eines ternären Diagramms für das System SrO-Pr₂O₃-Ga₂O₃ wird zum Vergleich das System SrO-La₂O₃-Ga₂O₃ von Majewski et al. (2001) verwendet, da zumindest entlang der roten Linie im Bild 3-22 ähnliche Phasenbeziehungen bestehen sollten.

Es stellt sich heraus, dass die Zusammensetzungen, mit denen stöchiometrisches SPG kristallisiert werden kann (offene Kreise), in etwa mit der grün markierten Liquiduskurve zwischen SPG und dem Eutektikum zusammenfallen. Neben SPG entstehen Pr₄Ga₂O₉ und SrPrGa₃O₇ als eutektisches Gemisch für Zusammensetzungen mit weniger als 46 Mol-% SrO (rote Dreiecke). Einwaagen mit mehr als 50 Mol-% SrO führen zur Entstehung der peritektischen Phase Sr₂PrGaO₅ neben SPG (mit wachsenden SPG-Anteilen für höhere SrO-Gehalte, blaue Dreiecke). Die optimale Zusammensetzung am peritektischen Punkt, die zur fast ausschließlichen Bildung von SPG führt, ist als schwarz ausgefüllter Kreis markiert.

Es besteht also bei SPG eine gute Übereinstimmung zwischen Phasendiagramm und Züchtungsergebnissen und für CALGO/CALYO existiert ein Kenntnisstand der es erlaubt, Kokristallisationen in der Schmelze bei bestimmten Stöchiometrieänderungen qualitativ vorausszusehen. So kann gezielt die Einschlussbildung bei der Züchtung beeinflusst werden. Die größten Spielräume (Hauptausscheidungsfelder auf der Liquidusfläche) ergeben sich für kongruente, hochschmelzende ABCO₄-Verbindungen.

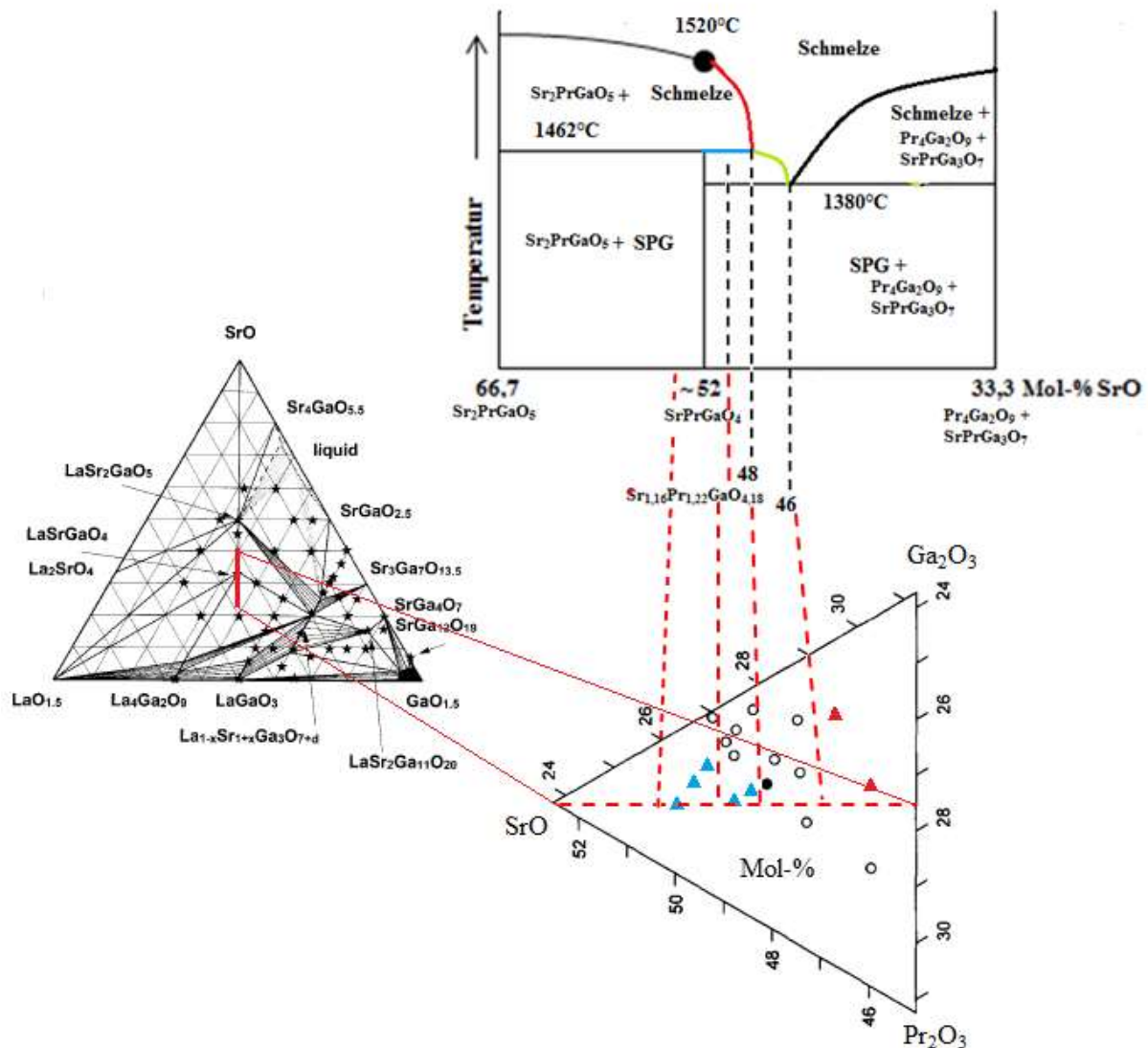


Abb. 3-22. Experimentelle Überprüfung der Phasenbeziehungen im binären System $\text{Sr}_2\text{PrGaO}_5$ - $(\text{Pr}_4\text{Ga}_2\text{O}_9 + \text{SrPrGa}_3\text{O}_7)$ nach Uecker et al. (1997). Zur Einordnung in den ternären Rahmen ist das Phasendiagramm von SrO - La_2O_3 - Ga_2O_3 nach Majewski et al. (2001) beigegefügt, entlang der roten Strecke gleichen sich die Phasenbeziehungen mit SrO - P_2O_5 - Ga_2O_3 (Uecker 2000). Offene Kreise: SPG. Rote Dreiecke: $\text{SPG} + \text{Pr}_4\text{Ga}_2\text{O}_9 + \text{SrPrGa}_3\text{O}_7$ (Eutektikum). Blaue Dreiecke: $\text{SPG} + \text{Sr}_2\text{PrGaO}_5$ (peritektische Reaktion). Schwarzer Kreis: Optimale Zusammensetzung (SPG ohne Nebenphasen, peritektischer Punkt).

An diesem Punkt soll nochmals auf den signifikanten Unterschied zwischen SPG und SLG eingegangen werden. Die in Abb. 2-12 gezeigte Erweiterung der Phasenbreite von SLG links des peritektischen Punkts beruht nach Uecker (2000) auf einem metastabilen Gleichgewicht zwischen Schmelze und SLG. Bei Zeitdauern, die üblicherweise während der

Kristallzüchtung von Belang sind, wird die peritektische Produktphase so langsam gebildet, dass eine Unterkühlung der Schmelze unter die Schmelztemperatur von SLG immer noch zu keiner nennenswerten Bildung von Sr₂LaGaO₅ führt. Stattdessen entsteht SLG auch auf der Sr-reichen Seite (links) der Zusammensetzung SrLaAlO₄ im binären System zwischen Sr₂LaGaO₄ und SrLa₂Ga₂O₇ und der Bereich, in dem SLG gezüchtet werden kann, ist gegenüber SPG verbreitert.

Da die Schmelzpunkte der ABCO₄-Verbindungen (bei fester Ladung) von den Ionenradien abhängen, ist das optimale Radienverhältnis also neben der Stabilität auch für die Phasenbeziehungen und damit für das Kristallisationsverhalten verantwortlich.

Die Züchtung hochschmelzender Vertreter ist relativ unempfindlich gegenüber Störungen und ist in einem großen Zusammensetzungsbereich möglich. Die Kristalle sind dann strukturell stabil. Für niedrigschmelzende Vertreter gilt in den meisten Fällen das Gegenteil. Abweichungen können sich dennoch durch kovalente Bindungsanteile ergeben, die bei Ionen mit vielen ungepaarten Elektronen wie Gd³⁺ (4f⁷) eine Rolle spielen.

Das kongruente Schmelzen von CALYO und CALGO ist anhand der Beobachtungen in dieser Arbeit nachgewiesen worden und konnte von A. Jaffres (2013) mittels Differentialthermoanalyse (DTA) bestätigt werden. Eine einzelne, scharf begrenzte exotherme Bande am Schmelzpunkt zeugt von der Abwesenheit anderer Reaktionen als der Schmelzreaktion. Damit sind die Voraussetzungen für die Züchtung von Einkristallen mit stöchiometrischer Tiegelfüllung gegeben. Zudem existiert eine große Phasenbreite, so dass Stöchiometrieänderungen zur Optimierung der Kristallqualität in großem Umfang möglich sind. Die Gefahr, das Hauptausscheidungsfeld zu verlassen oder Stabilitätsgrenzen gefährlich nahe zu kommen, ist gering. Einschlüssen und anderen Kristalldefekten kann so effektiv begegnet werden.

Wie oben bereits erwähnt, stehen CALYO und CALGO mit ihrer positiven Abweichung von der *Additivitätsregel* ABCO₄-Kristallen mit A₂BCO₅-Entmischung näher als solchen, die in AO und AB₂C₂O₇ zerfallen. Wären CALYO/CALGO ganz schwach inkongruent (wäre ein gering ausgeprägtes Peritektikum bei dem grauen P in Abb. 3-20), so würde bei einer stöchiometrischen Einwaage überstöchiometrisch Ca in den Kristall gelangen während die Schmelze reicher an Y/Gd und Al wird und ihre Zusammensetzung sich dem Eutektikum nähert (siehe Abb. 3-21). *Konstitutionelle Unterkühlung* (4.4) kann dann zum Einbau von Kokristallisationen der eutektischen Zusammensetzung führen. Um dies zu vermeiden, würde also ein erhöhter Ca-Gehalt der Schmelze das Wachstum stabilisieren und die Ausbeute einer Tiegelfüllung verbessern. Auch die Phasen SE₄Al₂O₉ aus Abschnitt 3.3, die dort als mögliche Einschlussbildner ermittelt wurden, würden sich bei einem Ca-Überschuss vermutlich in geringerem Maße bilden. Besonders stabiles Kristallwachstum von CNA bei Ca-Überschuss berichten in der Tat Pajaczkowska & Byszewski (1993).

Ca-reiche Einschlüsse wiederum sollten sich mit erhöhten SE-Gehalten beherrschen lassen und dank der großen Phasenbreite ist es sehr wahrscheinlich, dass eine stöchiometrische Kompensationsmöglichkeit existiert.

Voraussetzung dafür ist jedoch, dass man ihre Zusammensetzung und idealerweise auch ihren Bildungsprozess versteht. Da 3.3 sich auf geregelt eingebaute Kokristallisationen bezieht, ist nämlich die Einschätzung, es handle sich um SE₄Al₂O₉, nicht bindend.

So führen strukturelle Überlegungen beispielsweise zu dem Ergebnis, dass erhöhte Seltenerdgehalte sich positiv auf die Kristallqualität auswirken (vgl. auch Abschnitt 5.1.1), auch wenn die Einschlüsse keine der bisher beschriebenen Entmischungserscheinungen sind. Vielmehr könnten sie auch Folge eines Abbaus übergroßer positiver Ladungsdichten aufgrund der statistischen Kationenverteilung sein und treten daher auch in den ansonsten stabilen Verbindungen CaGdAlO₄ und CaYAlO₄ auf.

Auch in diesem Fall wäre eine gewisse Inkongruenz vom A₂BCO₅-Typ vorhanden, allerdings aus dem Grund, dass die Kristalle Gd³⁺/Y³⁺ als höher geladenes Ion in Form von Einschlüssen aus ihrem Kristallgitter entfernen. Der Ca-Gehalt ist dann relativ erhöht, während die eigentliche Matrix mit Fehlstellen erhalten bleibt.

Der Beschreibung der Züchtungsergebnisse wird daher der bisher ausstehende Brückenschlag zwischen geometrischen und elektrostatischen Stabilitätskriterien vorangestellt und mit den strukturellen Kompensationsmöglichkeiten des Materials in Beziehung gesetzt. Es wird sich zeigen, dass SE³⁺ in der Oxidform aus der Matrix ausgeschieden werden kann und das Material sich auf diese Weise selbst stabilisieren muss, auch wenn es längst nicht zur vollständigen Entmischung neigt. Dieser Vorgang läuft vermutlich in allen ABCO₄-Verbindungen und weiteren Oxiden mit statistischer Kationenverteilung ab, lässt sich jedoch stark in seinem Ausmaß beeinflussen.

Nicht alle Ursachen der Einschlussbildung lassen sich also aus den Phasenbeziehungen ablesen. Die Kenntnis der ternären Rahmensysteme gestattet jedoch abzuschätzen, in welchem Bereich Stöchiometrieänderungen gefahrlos möglich und im Idealfall der Kristallqualität am dienlichsten sind.

3.5 Zusammenfassung der Stabilisierungsmechanismen und der Begriff der Überschussanisotropie

Die geometrischen und elektrostatischen Ursachen der Kristallstabilität sind nicht unabhängig voneinander, sondern im Wesentlichen durch die Größen der A/B-Kationen bestimmt. Die detaillierten Zusammenhänge sowie die Begründung der Stabilisierungsmechanismen werden in diesem Abschnitt herausgearbeitet und die mögliche Verbindung zu Einschluss- und Farbzentrenbildung betont. Die zur Stabilisierung des Kristallgitters abzubauenen Potenziale werden unter dem Begriff *Überschussanisotropie* zusammengefasst.

3.5.1 Eine weitere Interpretation des Toleranzfaktors t Glg. (2-3)

Um die bisher angeführten geometrischen und elektrostatischen Argumente zur Stabilisierung der schichtartig aufgebauten K₂NiF₄-Struktur zu einem Gesamtbild zu fügen, ist der Ursprung der vorhandenen Anisotropie herauszustellen. Die Abfolge der Perowskit- und Steinsalzlagen

ist, wie bereits erwähnt, aufgrund unterschiedlicher Gitterkonstanten des AO-Steinsalzes und des BCO₃-Perowskites nicht völlig problemlos zu realisieren. Die entstehende Kristallstruktur weist strukturelle Merkmale beider Phasen auf, was zu Deformationen und Ladungsverschiebungen führt, die im Extremfall die Auflösung des Schichtverbunds bedingen. Auf Abb. 3-23 ist zudem erkenntlich, dass das Perowskituntergitter gegenüber dem Steinsalzgitter um die c-Achse mit 45° verdreht ist. Damit kann der Toleranzfaktor t aus Gleichung (2-3) noch in einer anderen Weise interpretiert werden:

Die Ebenen im Kristallgitter senkrecht zur c-Achse, die alle Spitzensauerstoffe O (1) der Al-Oktaeder in der Zellmitte enthalten, sind die einzigen Netzebenen, die sowohl Elemente des AO- als auch des BCO₃-Gitters gemeinsam haben (Abb. 3-23). Sie werden hier als P-S-Ebenen bezeichnet. Daher erscheinen sie besonders geeignet, die strukturellen Zwänge des Schichtenstapels ... -P-S-P-S-P- ... insgesamt zu erfassen, während bei der Einführung von Glg. (2-3) nur die Perowskit-schichten berücksichtigt wurden. Bei unverzerrten Ionenradien sollte daher der Ausdruck $\sqrt{2}((R(A^{2+}) + R(B^{3+}))/2 + R(O^{2-}))$ dem Abstand A/B – O (1) ($d_{A/B-O(1)}$) entsprechen und die Summe $R(C^{3+}) + R(O^{2-})$ dem Abstand C – O (2) ($d_{C-O(2)}$). Je näher $t = d_{A/B-O(1)}/\sqrt{2}d_{C-O(2)}$ der Eins kommt, desto stabiler weil unverzerrter ist die Kristallstruktur dann (Choisnet 1999). Der Autor gibt durchweg Werte $t < 1$ an, wie auch in Tab. 2-6 für die entsprechende Perowskitphase aus den *Kristallionradien* nach Shannon (1976) berechnet, erwähnt jedoch, dass experimentell $t > 1$ gefunden wird (z. B. SLA, Zvereva et al. 1995). Daraus ergibt sich, dass die vorhandenen Bindungen nur partiell ionischen Charakter haben und die obige Interpretation von t gestattet die Folgerung, dass die Bindung C – O (2) gestaucht ist wohingegen A/B – O (1) gelängt sein muss. Für diesen Unterschied führen wir folgende Begriffe ein: In den P-S-Netzebenen kann von „*Unterbindigkeit*“ gesprochen werden gegenüber „*Überbindigkeit*“ in den Netzebenen, die die C³⁺-Ionen enthalten (C-Ebenen). Für ein Kräftegleichgewicht muss eine Reaktion des Kristallgitters auf diesen Unterschied erfolgen, der die Anisotropie der Kristallstruktur gegenüber dem idealen Ionenkristall dann jedoch erhöht. Man spricht von einer *Überschussanisotropie* („*excess anisotropy*“), die es abzubauen gilt (Choisnet 1999).

3.5.2 Überschussanisotropie

Zunächst führt die „*Unterbindigkeit*“ in den P-S-Ebenen zur Verringerung der negativen Ladungsdichte um ein A/B-Kation, so dass sich die Spitzensauerstoffe O (1) von Al³⁺ entfernen und das zentrale Al-Oktaeder (Abb. 3-23) gestreckt wird. In c-Richtung wird dann $d_{A/B-O(1),c}$ kleiner (im Unterschied dazu ist der bisherige Abstand $d_{A/B-O(1)}$ in der P-S-Ebene $d_{A/B-O(1),P-S}$) und die zunehmende Entfernung der positiven sowie eine genäherte negative Ladung erhöhen die „*Unterbindigkeit*“ in den P-S-Ebenen genauso wie die „*Überbindigkeit*“ in den C-Ebenen. Es handelt sich dabei also erst einmal um eine primäre Folge der *Überschussanisotropie* und keinen Kompensationsmechanismus. Es wird $d_{A/B-O(1),P-S} > d_{A/B-O(1),c}$, während $d_{A/B-O(2)}$ kaum vom $\sqrt{2}$ -fachen der Summe der Ionenradien abweicht (Choisnet 1999).

Die Kompensation muss darauf abzielen, die überschüssige positive Ladung der P-S-Ebenen bzw. die überschüssige negative Ladung der C-Ebenen zu verringern:

Als erster Schritt in diese Richtung kommt im Fall $A = B$ ein heterovalenter Ersatz für B infrage. In La_2NiO_4 kann beispielsweise ein Teil der La^{3+} -Ionen durch Sr^{2+} ersetzt werden (Kakol et al. 1989) und die Existenz der gemischtwertigen ABCO₄-Oxide ist die Vollendung dieses Stabilisierungsmechanismus. Dies ist konform mit der Beobachtung, dass der Toleranzfaktor t für La_2NiO_4 weiter von 1 abweicht als derjenige für SrLaAlO_4 (Choisnet 1999), allerdings trägt hier auch die höhere Ladung von Al^{3+} gegenüber Ni^{2+} bei, da die eben erwähnte Streckung der Al-Oktaeder in c-Richtung dadurch verringert wird (also die Selbstverstärkung der *Überschussanisotropie*).

Eine zweite Möglichkeit ist die gekoppelte Entfernung von B^{3+} und O^{2-} aus benachbarten P-S-Ebenen (Zvereva et al. 1995), also O (1) in Abb. 3-23. Die Entfernung von O (2) aus den C-Ebenen könnte den zusätzlich benötigten Sauerstoff liefern (Nguyen et al. 1981), um $2 \text{BO}^+ + \text{O}^{2-} = \text{B}_2\text{O}_3$ für den Ladungsausgleich zu bilden. Dies müsste dann bei einem stöchiometrischen Kristall in charakteristischer Weise zur Fehlstellenbildung führen, und zwar lägen $2/3$ der Sauerstofffehlstellen auf O (1)- und $1/3$ auf O (2)-Positionen. B^{3+} stammt ausschließlich von A/B (1)-Lagen (Abb. 2-6). Ein gewisser Ersatz von B^{3+} durch A^{2+} kann diesen Prozess unterstützen.

Im Fall, dass $C = \text{Ni}^{2+}$ oder Cu^{2+} ist, kann sogar eine Oxidation zu Ni^{3+} oder Cu^{3+} erfolgen, was die Mobilität des B^{3+} stark beeinflusst (Choisnet 1999). In Aluminaten besteht diese Möglichkeit jedoch nicht aufgrund der Edelgaskonfiguration des Al^{3+} .

3.5.3 Ursachen der Überschussanisotropie

Die anziehenden und abstoßenden Wechselwirkungen der A/B-Kationen mit ihren nächsten Sauerstoffnachbarn bzw. ihren nächsten kationischen Nachbarn sind entscheidend und aufgrund ihrer gleichartigen Koordinationsumgebung (Abb. 2-6) in ihrer Wirkung eng verwandt. Die neunfache Sauerstoffkoordination (Abb. 2-6, 3-23) stellt wie bereits erwähnt eine „Mischkoordination“ der zwölffachen Koordination im Perowskit und der sechsfachen im Steinsalz dar (Abschnitt 2.5.1). Dies ergibt sich einfach daraus, dass die die A/B-Kationen enthaltenden Netzebenen gleichzeitig Netzebenen des P- und S-Untergitters sind (\rightarrow P-S-Ebenen). Da einer P-Lage eine S-Lage folgt, fehlen der vollen Perowskitkoordination von 12 vier Sauerstoffe, was zu einer achtfachen Koordination von A/B in der P-Schicht führt (Abb. 3-23). Das apikale O (1) in der S-Schicht komplettiert die neunfache Koordination und da das S-Untergitter gegenüber dem P-Untergitter um 45° verdreht vorliegt, gehören die vier O (1) der P-S-Ebenen zu beiden Untergittern. So erklärt sich, dass immer acht O^{2-} -Ionen der Neuerkoordination von A/B zur Perowskitstruktur und fünf zur Steinsalzstruktur gehören. Die nächste Abbildung verdeutlicht die gegenseitige Lage der Untergitter und die Überlegungen zur Koordination:

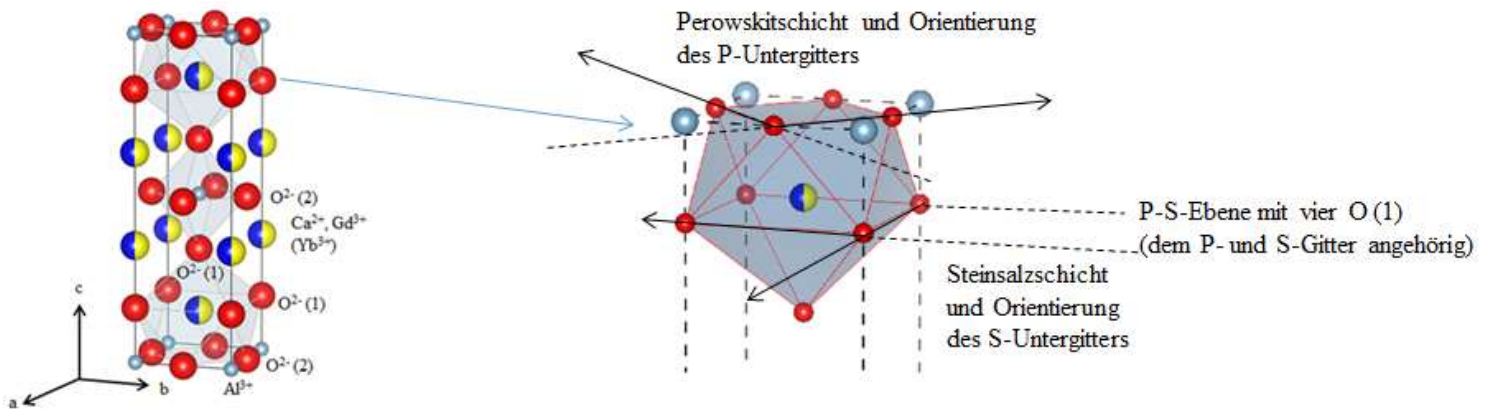


Abb. 3-23. K₂NiF₄-Struktur am Beispiel von CaGdAlO₄, A/B-Neunfachkoordination mit P- und S-Anteil sowie gemeinsamer P-S-Ebene.

Es ist $d_{A/B-O(1), P-S} > \sqrt{2}((R(A^{2+}) + R(B^{3+}))/2 + R(O^{2-})) \approx d_{A/B-O(2)} > d_{A/B-O(1)}$, $c \approx (R(A^{2+}) + R(B^{3+}))/2 + R(O^{2-})$, doch trotz dieser Unterschiede ist jeweils der Mittelwert der Bindungslängen des P- und S-Anteils der Koordination (also $(d_{A/B-O(1), c} + d_{A/B-O(2)})/2$) gegenüber dem nur auf Ionenradien basierenden Wert fast unverändert (Choisnet 1999).

Damit ist die *Überschussanisotropie* durch Variationen der A/B-O-Bindungslängen ausgleichbar, da der konstante Mittelwert die Abwesenheit sonstiger Längenänderungen in der Struktur nahelegt.

Diese Variation der Bindungslängen lässt sich verschiedenen Effekten zuordnen und macht die getrennte Betrachtung der Sauerstoff- und A/B-kationischen Koordination eines A/B-Ions erforderlich. Die C-Kationen erfahren aus +z- und -z-Richtung dieselbe Kraft, so dass sie nichts zu den folgenden Überlegungen beitragen. Wichtig ist die Gestalt des A/B-kationischen Untergitters der Kristallstruktur. Es besteht aus einer Abfolge ... 1 – 2 – 2 – 1 ... von Netzebenen, in denen A/B jeweils vierfach koordiniert ist und wo 1 um 45° verdreht zu 2 vorliegt. Die Ebene 1 enthält nur A/B (1), die Netzebene 2 nur A/B (2) (Abb. 2-6). Es ergibt sich folgendes Bild:

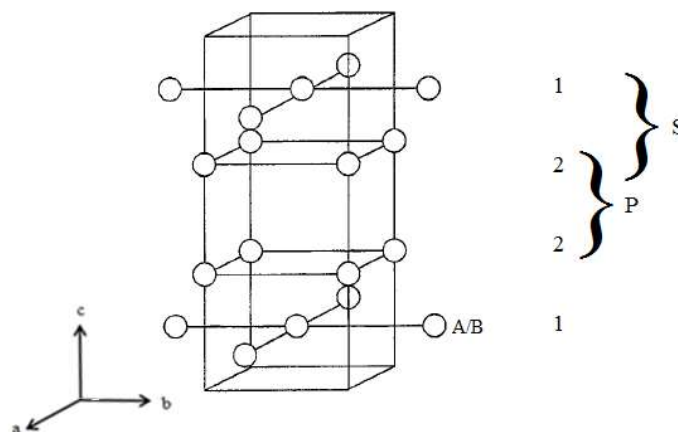


Abb. 3-24. A/B-kationisches Untergitter der K₂NiF₄-Struktur. Nach Choisnet (1999).

Zwei benachbarte 1- oder 2-Ebenen entsprechen einer P-Lage der Struktur, 1- und 2-Ebene zusammen bilden eine S-Lage. In einer Dichtestpackung von A/B bei rein ionischer Bindung sollte für die Abstände gelten:

$d_{\text{A/B (1)-A/B (1)}} = d_{\text{A/B (2)-A/B (2)}} = \sqrt{2}d_{\text{A/B (1)-A/B (2)}} = 2d_{\text{C-O (2)}}$. Diese Bedingung müsste also umso eher erfüllt sein, je besser die abstoßenden Kräfte der A/B-Kationen untereinander in der Kristallstruktur kompensiert sind. Allerdings ergeben sich auch hier für die drei Ionenabstände $d_{\text{A/B-A/B (1), c}}$ (apikal), $d_{\text{A/B-A/B (1)}}$ (in der Ebene) und $d_{\text{A/B-A/B (2)}}$ mit A/B-als Zentralion mit obiger Gleichung unverträgliche Werte (Choisnet 1999).

Das kationische Koordinationspolyeder um ein A/B-Ion hat die gleiche Gestalt wie das der Sauerstoffionen, ist jedoch umgekehrt orientiert (Abb. 2-6). Dementsprechend ist der Steinsalzanteil an der Koordination diesmal achtfach und der Perowskitanteil nur fünffach vertreten. Wie im Fall der Sauerstoffkoordination zeigt sich, dass der apikale Abstand

$d_{\text{A/B-A/B (1), c}}$ der kleinste ist.

Dieser kann auch als Dicke einer P-Schicht der Struktur interpretiert werden und ähnlich zu den d-Werten aus Tab. 2-5 für die a-a-Ebene des Kristallgitters gibt J. Choisnet (1999) die Differenz Δ_{PS} der Schichtdicken der P- und S-Lagen $\parallel c$ an. Nichtverschwindende Werte weisen auch auf diesem Weg auf das Kräfteungleichgewicht der Struktur hin, Tab. 2-5 benutzt jedoch die Differenz der a-Gitterkonstanten der freien P- und S-Phase.

$\Delta_{\text{PS}} > 0$ zeigt sogar, dass die abstoßende Wirkung der jeweils vier A/B (2)-Ionen zweier Neunerkoordinationen aufeinander die P-Schichten weitet und die S-Lagen einengt, was die Kürze des Abstands $d_{\text{A/B-A/B (1), c}}$ erklärt. Innerhalb ein und derselben Koordinationsumgebung von A/B erhöht sich dann die positive Ladungsdichte, was die vorhandene „*Unterbindigkeit*“ der P-S-Ebenen sowie die „*Überbindigkeit*“ der C-Ebenen abschwächt.

Da die Sauerstoffkoordination die gleiche Gestalt wie die A/B-Koordination, jedoch umgekehrte Ausrichtung hat, sind dort „*Über-* und „*Unterbindigkeit*“ gerade vertauscht und ihre Ursache ist die abstoßende Wirkung der jeweils vier O (1)- und O (2)-Ionen aufeinander innerhalb ein und derselben Sauerstoffumgebung. So lassen sich drei Mechanismen und ihre jeweils kationische und anionische Wirkungsweise ableiten (Choisnet 1999):

- i) Die kationische Abstoßung in der P-Schicht sowie die entsprechende anionische Abstoßung verringern beide den apikalen Abstand $d_{\text{A/B-O (1), c}}$ und sorgen für die „*Überbindigkeit*“ A/B-O (1) in c-Richtung.
- ii) Die „*Unterbindigkeit*“ der P-S-Ebenen wird durch die kationische Abstoßung zweier Vierergruppen A/B (2) verringert, durch die anionische Abstoßung von vier O (1) und vier O (2) jedoch verstärkt.
- iii) Da sich die Abstoßungswirkung $\parallel c$ äußert, haben anionische und kationische Effekte gleichermaßen keinen Einfluss auf die Bindungslängen $d_{\text{A/B-A/B (2)}}$ und $d_{\text{A/B-O (2)}}$ an der Basis der Koordinationspolyeder.

Da unter i) anionischer und kationischer Anteil verstärkend wirken, kann man mithin Wirkung (i) > Wirkung (ii) annehmen.

Punkt i) sorgt allerdings auch für die entsprechende „*Unterbindigkeit*“ von C-O (1) und im Extremfall sehr starker A/B-A/B-Abstoßung kann diese Bindungsschwächung die stabilisierende Wirkung durch Abbau der *Überschussanisotropie* übertreffen. Je nachdem, ob der stabilisierende oder schwächende Effekt überwiegt, werden sich entsprechend anisotrope physikalische Eigenschaften in c-Richtung verändern.

3.5.4 Zusammenhang von Ionengröße und Überschussanisotropie - Kompensationsmöglichkeiten

Die hier erläuterten Auswirkungen von „*Überbindigkeit*“ und „*Unterbindigkeit*“, nämlich die *Überschussanisotropie* und Variation des A/B-O-Abstands $d_{\text{A/B-O}}$ (1), c, sind schließlich die Ursache für die in Abschnitt 2.3.2, 2.4 und 2.5 diskutierten Abweichungen von der *Additivitätsregel*, und die einzelnen Kompenstaionsmechanismen führen zu den stabilisierenden Ladungsverschiebungen in P- und S-Schicht. Der vorliegende Abschnitt schafft also die primäre Begründung für Ursache und Kompensation der strukturellen Instabilität der ABCO_4 -Oxide. Dabei spielen die neunfachen anionischen und kationischen Koordinationsumgebungen um A/B die wichtigste Rolle während die rigiden AlO_6 -Oktaeder allenfalls $\parallel c$ deformieren und kaum zur De-/Stabilisierung beitragen.

Die blaue Linie in Abb. 2-15, an der eine genaue Einhaltung der *Additivitätsregel* vorliegt und jenseits der auf beiden Seiten ein anderes Vorzeichen für die Abweichung gilt, beschreibt eine Zone kritischer Radienverhältnisse der Kationen. Unterhalb bedingt die geringe Größe der A- und B-Kationen gerade das umgekehrte strukturelle Verhalten als oberhalb, „*Überbindigkeit*“ und „*Unterbindigkeit*“ sowie Längung und Verkürzung der Bindungslängen vertauschen jeweils miteinander. An dieser Grenze ändert sich auch die Dominanzrichtung physikalischer Eigenschaften wie der Wärmeleitfähigkeit oder der Brechzahl des Lichts (*optischer Charakter*).

Die Ionengrößen sind mit den Erläuterungen zu Abb. 2-15 der initiale Auslöser für *Überschussanisotropie* und Ansatzpunkt zu ihrem Abbau.

Alles zusammenfassend existieren für die ABCO_4 -Oxide vier Kompensationsmöglichkeiten:

- 1) Variation der Bindungslängen A/B-O und A/B-A/B (abhängig von der initialen Ionenkombination A/B oder z. B. durch Kodotierungen).
- 2) Heterovalenter Ersatz von B^{3+} durch A^{2+} .
- 3) Gekoppelte Entfernung von benachbarten Kationen A^{3+} (1) und apikalem O (1) (speziell in B^{3+} -reichen Zonen bei statistischer A/B-Verteilung).
- 4) Lokale Aufhebung der statistischen A/B-Verteilung und Ausbildung einer Ordnung.

3) könnte 2) und 4) befördern, da eine Kationenleerstelle einen Ersatz oder die Bildung eines geordneten Paares (siehe Abschnitt 2.5.2) wesentlich erleichtern sollte. Erst wenn diese vier Mechanismen nicht mehr zur Stabilisierung der Kristallstruktur ausreichen, kommt es zur endgültigen Aufspaltung des Materials in die freie P- und S-Phase.

3.5.5 Einschlussphasen und Farbzentren bei CaGdAlO₄/CaYAlO₄ – Zeugnis der Überschussanisotropie

Kristallchemische Untersuchungen belegen das Wirken der o. g. Effekte in CaYAlO₄ (Archaimbault et al. 1993, Zvereva et al. 1997). Eigene Messungen der chemischen Zusammensetzung (Kap. 5) weisen ebenfalls auf den bereits im Zusammenhang mit den Phasendiagrammen angesprochenen überstöchiometrischen Ca-Einbau in CALGO und CALYO hin, so dass Mechanismus 2) aus 3.5.4 nachweislich wirkt. Eine gewisse Inkongruenz wird dabei hervorgerufen. Sollte 3) wirken, müssten irgendwo Gd₂O₃/Y₂O₃-Ausscheidungen zu finden sein und Fehlstellen im Gitter wären auch eine Folge. Die Fehlstellen könnten als Farbzentren aktiv werden (Abb. 1-4) und eine leichte Inkongruenz wäre wiederum Begleiterscheinung. Fehlstellen auf O (1)-Positionen („*Unterbindigkeit*“) würden, falls sie Farbzentren induzierten, zu einer sehr intensiven Absorption bei höheren Wellenlängen führen als Fehlstellen auf O (2)-Positionen („*Überbindigkeit*“). Auch würde man den O (1)-Farbzentren eher eine reversible Existenz zuschreiben als den O (2)-Farbzentren. Wirken 2) und 3), erscheint ein Y³⁺- bzw. Gd³⁺-Überschuss in der Schmelze günstig, die Inkongruenz aufgrund SE³⁺-Segregation und somit Einschlüsse und Farbe zu unterdrücken.

Diese Argumentation wird bei der Diskussion der Kristallfarbe und der Spektroskopieergebnisse wieder aufgenommen und vertieft (Kap. 6). Ebenso bei der Diskussion der Streuzentren die Möglichkeit der Entstehung von Y₂O₃- bzw. Gd₂O₃-Einschlüssen, falls das Kristallgitter mittels gekoppelter Entfernung von A (1) und O (1) Stabilisierung erfährt. Einschlüsse und Farbzentren wären dann zumindest via 3) aneinander gebunden und eine intrinsische Eigenschaft der ABCO₄-Oxide mit K₂NiF₄-Struktur. Es ist dies dann das Resultat aus mechanischer Verspannung und unausgeglichenen elektrostatischen Kräften (gefördert durch die statistische Kationenverteilung) zwischen den ineinander gefügten Perowskit- und Steinsalzschieben. Zusammenfassend werden diese „Zwangsbedingungen“ als *Überschussanisotropie* bezeichnet.

Das Konzept der *Überschussanisotropie* wird von J. Choisnet (1999) erfolgreich zur Erklärung von Stabilität und Bindungsanisotropie einiger weiterer schichtartig aufgebauter Oxidverbindungen angewandt. Erstmals haben Ganguly & Rao (1984) den Versuch unternommen, die Vielzahl von Stabilisierungsmechanismen bei Materialien mit K₂NiF₄-Struktur zu beschreiben. Ein allgemeiner Begriff wie die *Überschussanisotropie* fehlt dort jedoch noch.

Je nachdem, um welche Phase es sich bei den Einschlüssen also handelt, erscheint ein Ca- oder Gd-Überschuss zu ihrer Vermeidung aussichtsreich. Als wahrscheinlichste Phase hat sich SE₄Al₂O₉ als geordnet eingebaute Kokristallisation aus der Schmelze, Phasen eines SE-reichen Eutektikums oder das Oxid SE₂O₃ (SE = Gd³⁺, Y³⁺) aus dem Abbau der *Überschussanisotropie* erwiesen. Dies ist das Ergebnis der Stabilitätsüberlegungen der Kapitel **2** und **3** sowie der Betrachtung der Phasenbeziehungen.

Unabhängig davon ist eine geringe Inkongruenz vom A₂BCO₅-Typ für CALGO und CALYO festzustellen und die große Phasenbreite erlaubt es zahlreiche unterschiedliche Schmelzzusammensetzung auszuprobieren. Deren Auswirkung hängt jedoch vom Entstehungsprozess der Einschlüsse ab und ist kaum vorhersehbar. Alle weiteren Erkenntnisse können nur durch konkrete Züchtungen gewonnen werden.

4. Kristallisation und Einkristallzüchtung nach dem Czochralski-Verfahren

Die in dieser Arbeit verwendeten Verfahren und Aufbauten der Einkristallzüchtung werden in diesem Kapitel näher erläutert, wofür einige Grundlagen zur Kristallisation aus Schmelzen vorausgeschickt seien. Die thermodynamischen Betrachtungen beziehen sich auf den Bereich der Phasengrenze Kristall/Schmelze. Im Anschluss (Kapitel 5) findet sich die Diskussion der durchgeführten Züchtungsexperimente.

4.1 Kristallisation

Das Wachstum eines Kristalls aus der Schmelze stellt den Übergang von Bestandteilen einer flüssigen Phase in eine feste und geordnete dar. Das System Schmelze hat eine bestimmte innere Energie U , die sich aus den Bewegungsenergien der enthaltenen Teilchen und potenziellen Energiebeiträgen ergibt. Da in einer oxidischen Schmelze stets geladenen Spezies vorliegen, sind die Träger der inneren Energie also Ionen bzw. ionische Baugruppen. Letztere können zur kinetischen Energie des Systems mit Schwingungs- und Rotationsbewegungen zusätzliche Beiträge liefern. Die Schwingungen und die elektrostatische Wechselwirkung zwischen den geladenen Teilchen erhöhen auch die potenzielle Energie des Systems.

Die kinetische Energie der Teilchen hat einen „gerichteten“ Anteil (Bewegung des Systemschwerpunkts, interpretierbar als Arbeit W) und einen „ungerichteten“ (relativ zum Schwerpunkt, interpretierbar als Wärme Q). Die potenzielle Energie kann neben der Umwandlung in einen der ersten beiden Anteile zur elektrostatischen Bindung zweier Ionen aneinander führen. Die Fähigkeit jeder Komponente K_i , Bindungen einzugehen oder auch bei einer ablaufenden Phasenumwandlung einbezogen zu werden, ist über ihr chemisches Potenzial μ_i quantifiziert und ist proportional zur vorhandenen Stoffmenge n_i . W ist die gerichtete kinetische Energie einer Anzahl Teilchen in einem betrachteten Volumen, die einen Druck ausüben. Demnach handelt es sich um eine Volumenarbeit $-pV$. Der ungerichtete Anteil Q verursacht die gemessene Temperatur T und ist dieser proportional (verständlich, da alle Freiheitsgrade der Bewegung proportional zu T) über die temperaturabhängige Entropie S , d. h. $Q = TS$. Also kann die innere Energie im Gleichgewicht angeschrieben werden als:

$$U = TS - pV + \sum_{i=1}^k \mu_i n_i \quad (4-1)$$

Bevor sich ein Gleichgewicht einstellt, erfolgt eine Umverteilung der Energieanteile im System; U bleibt konstant, da zunächst kein Energieaustausch mit der Umgebung stattfinden soll. Die kinetische Energie eines Teilchens ändert sich nicht spontan. Jedoch kann die

Bindung mit und auch Trennung von anderen Teilchen beim Übergang in den Gleichgewichtszustand eintreten (chemische Reaktionen) und dadurch die leistbare Arbeit $-pV$ als auch der Wärmeinhalt TS verändert werden. Da die innere Energie U , das Volumen (z. B. Tiegel) und die chemischen Potentiale μ_i konstant bleiben, muss wegen (4-1)

$$\Delta pV - \Delta(TS) = \mu_1 \Delta n_1 + \dots + \mu_{k^*} \Delta n_{k^*} \text{ gelten.}$$

Dabei ist zu beachten, dass nach Erreichen des Gleichgewichts i weiter laufen als k (neue Komponenten entstehen) oder auch kleiner als k werden kann (vollständiges Ausreagieren von Komponenten). k wird dabei zu k^* in obiger Gleichung. $\mu_1 n_1 + \dots + \mu_k n_k = U + pV - TS = G$ ist also die für die Reaktion entscheidende thermodynamische Größe, die man als *freie Enthalpie* bezeichnet und die Änderung der im System gespeicherten Arbeits- und Wärmemengen ist direkt und ausschließlich an die stofflichen Umwandlungen geknüpft.

Der Energieumsatz bei einer chemischen Reaktion ist demnach gegeben durch die Differenz der *freien Enthalpien* vor und nach ihrem Ablauf:

$$\Delta G = \Delta pV - \Delta(TS) = \sum_{i=1}^{k^*} \mu_i \Delta n_i \quad (4-2)$$

Läuft also eine chemische Reaktion ab, muss $\Delta G \neq 0$ sein und es gilt die Gleichgewichtsbedingung $\Delta G = 0$, falls keine Reaktion eintritt.

Ein Gleichgewichtszustand ist aber der stabilste mögliche Zustand und das System besitzt dann von sich aus kein Reaktionsvermögen mehr. Das heißt, dass G in Abhängigkeit der Veränderlichen P , V , T und der Stoffmengen n_i ein Minimum annimmt. Die chemischen Potentiale μ_i und die Entropie S sind von diesen Größen abhängig, bilden also keine eigenständigen Variablen. Je größer der Stoffumsatz, umso größer ist überdies auch ΔG , in G drückt sich dies durch große Werte der μ_i aus.

Bei der Kristallzüchtung ist der Druck p der Züchtungsatmosphäre über der Schmelze meistens konstant ($\rightarrow \Delta pV = 0$). Je weiter man die Schmelze unter ihre Schmelztemperatur T_S abkühlt, umso größer wird dann wegen $\Delta G = -\Delta(TS)$ die Änderung der *freien Enthalpie*. Die Wahrscheinlichkeit reaktiver Teilchenbegegnungen erhöht sich stark. Bei der Schmelztemperatur T_S des Tiegelinhalts stimmen die *freien Enthalpien* der Schmelze G_S und der Festphase G_F überein und für $T < T_S$ ist $G_F < G_S$ und $G_S < G_F$ für $T > T_S$. Die Reaktivität der Festphase ist also unterhalb des Schmelzpunkts geringer als die der Schmelze, da diese kristallisieren will und oberhalb des Schmelzpunkts ist der Kristall reaktiver als die Schmelze, da der feste Zustand instabil und der schmelzflüssige bevorzugt ist. Ferner ist die Steigung der Kurve $G_F(T)$ schwächer als die von $G_S(T)$, da für gebundene Teilchen im Festkörper eine Änderung der Reaktivität erst mit einer größeren Temperaturänderung erlangt werden kann als für bewegliche Teilchen in der Schmelze. Es ergibt sich qualitativ das folgende Bild für die Temperaturabhängigkeit:

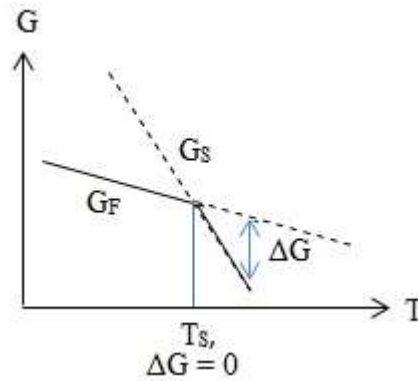


Abb. 4-1. Temperaturabhängigkeit der *freien Enthalpien* G_S einer Schmelze und G_F eines zugehörigen Festkörpers. Der Schnittpunkt beider Kurven liegt bei der Schmelztemperatur T_S , dort findet sich wegen $\Delta G = 0$ ein Gleichgewicht zwischen Schmelze und Festkörper.

Für zunehmende Unterkühlungen der Schmelze wächst also ΔG und die Kristallisation wird zum dominierenden Prozess. Die vorher hohe kinetische Energie der Teilchen wird beim Übergang in die feste Phase größtenteils frei und trägt so zur Aufheizung an der Grenzfläche fest/flüssig bei. Die Kristallisation ist daher ein exothermer Prozess. Für eine fortwährende Kristallzüchtung muss also beständig Wärme abgeführt werden.

4.1.1 Homogene Keimbildung

Ist einmal $T < T_S$, kommt es an vielen Orten innerhalb der Schmelze zur Zusammenlagerung der Teilchen und der Ausbildung erster kleiner Bereiche mit kristalliner Ordnung, den *Keimen*. Die Stöße zwischen den Schmelzbestandteilen führen jedoch lokal auch wieder zur Auflösung bereits gebildeter *Keime*, und für einen wachsenden Kristallkeim besteht aufgrund seiner zunehmenden Oberfläche eine immer größere Wahrscheinlichkeit, solchen reaktiven Stößen ausgesetzt zu sein. Das beschreibt man mit der Zuweisung einer spezifischen Oberflächenenergie γ des Materials, die proportional zur Oberfläche anwächst und der freiwerdenden Energie ΔG in Abb. 4-1 entgegengesetzt wirkt. In der Frühphase der Kristallisation sind kugelförmige *Keime* eine gute Näherung, so dass die Gesamtenergiebilanz ΔG_K in folgende Beiträge zerfällt:

$$\Delta G_K = -\frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G + 4\pi r^2 \gamma \quad (4-3)$$

Für $T > T_S$ ist $\Delta G < 0$ (Abb. 4-1), mit Gleichung (4-3) ΔG_K also immer positiv und jede Kristallisation wäre mit einem Energieaufwand verbunden, was nicht spontan geschieht. Liegt T unter T_S , so wächst der Term $4\pi r^2 \gamma$ bei fester Temperatur und festem ΔG zunächst trotzdem schneller als $4/3\pi r^3 \Delta G$ bis zu einem Maximalwert r^* , ab dem dann $4/3\pi r^3 \Delta G$ schneller wächst und ΔG_K fällt. Zwischen $r = 0$ und einem $r' > r^*$ ist also ΔG_K trotz $T < T_S$ positiv (für $r < r^*$ sogar wachsend) und erst ab einem temperaturabhängigen *kritischen Keimradius* r^* fallend. Dies liegt daran, dass für jede Kugel mit steigendem Radius die Oberfläche zunächst schneller zunimmt als das Volumen und erst ab einer gewissen Größe die Volumenzunahme überwiegt.

r^* ergibt sich als Maximalstelle von ΔG_K wie folgt: $d(\Delta G_K)/dr = -4\pi r^2 \Delta G + 8\pi r \gamma$. Nullsetzen führt auf $r^* = 2\gamma/\Delta G$. Für *Keime* mit Radius r^* ist erstmals ein Gleichgewicht zwischen Auflösung und Vergrößerung und damit selbstständiges Wachstum möglich, während bei r^* schließlich das Wachstum den Schrumpfungsprozess grundsätzlich überholt und *Keime* entsprechender Größe nicht mehr kleiner werden können. Diese Überlegungen werden in Abb. 4-2 verdeutlicht, wo die einzelnen Energiebeiträge von Gleichung (4-3) verglichen und ihrer Summe ΔG_K gegenübergestellt werden.

Der Wert $\Delta G_K(r^*)$ ist daher als Aktivierungsenergie für das selbstständige Kristallwachstum anzusehen und wird als *Keimbildungsarbeit* bezeichnet. Sie wird durch die in der Schmelze enthaltene kinetische Energie spontan aufgebracht, da immer örtlich begrenzte Temperaturschwankungen auftreten. Insofern ist die notwendige *Keimbildungsarbeit* auch in Form einer Temperaturdifferenz ausdrückbar, der *kritischen Unterkühlung* ΔT_{krit} . Sinkt die Temperatur der Schmelze immer weiter, dann wird zudem r^* kleiner und ΔG größer und schon wesentlich geringere spontane Temperaturunterschiede in der Schmelze als ΔT_{krit} .

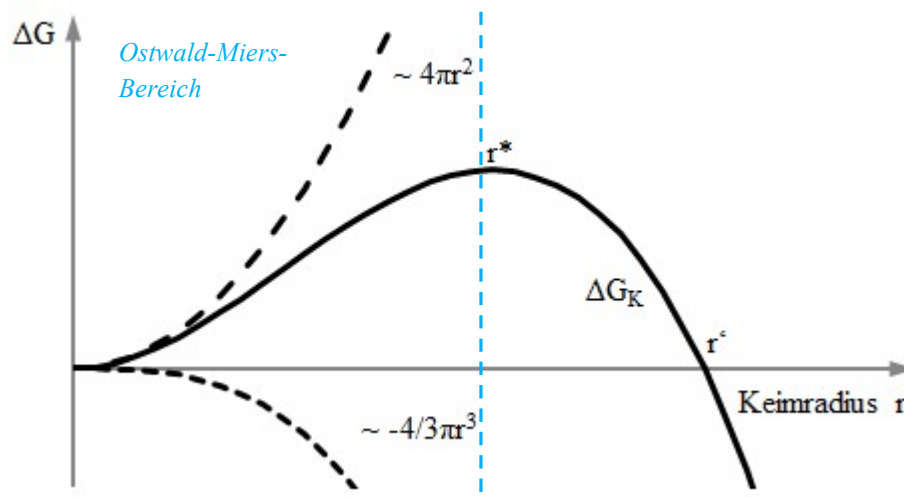


Abb. 4-2. Zur Herleitung des *kritischen Keimradius* r^* . Abhängigkeit der Oberflächenenergie $4\pi r^2 \gamma$ und der Volumenenergie $-4/3\pi r^3 \Delta G$ vom Keimradius r . Sich ändernde Steigungen beider Beiträge bedingen den Verlauf von ΔG_K und beruhen auf der unterschiedlich schnellen Zunahme von Oberfläche ($4\pi r^2$) und Volumen ($4/3\pi r^3$) einer Kugel mit wachsendem Radius r .

führen zur Keimbildung. Demnach ist ΔT_{krit} eigentlich genau wie r^* temperaturabhängig und beide Größen erreichen ihren Maximalwert bei der Schmelztemperatur T_S des Tiegelinhalts. Eine deutliche Unterkühlung der Schmelze wirkt sich also vorteilhaft auf das eigenständige Wachstum der *Keime* und die Keimbildungsrate dN/dt aus. Im Bereich zwischen Schmelztemperatur T_S des Materials und der zugehörigen Temperatur, bei der die kritische Unterkühlung erreicht wird, ist noch kein *Keim* stabil während die Schmelze metastabil ist. Man nennt diese Zone ohne spontanes Kristallwachstum *Ostwald-Miers-Bereich* (vgl. Abb. 4-2). Erreicht die Schmelze die *kritische Unterkühlung*, so kommt es überall zu spontaner Kristallisation. Das entstehende Kristallmaterial wird nicht mehr vollständig rückgelöst. Für die Kristallzüchtung ist diese Voraussetzung entscheidend.

Unter den beschriebenen Umständen, ohne weitere äußere Einflüsse und unter der Annahme, dass zwischen den Teilchen in der Schmelze keine Wechselwirkungen bestehen außer denen, die zur Keimbildung und -auflösung führen, ist $dN/dt \sim \exp(\Delta G_K(r^*)/k_B T)$ (Arrhenius-Ansatz). Man spricht von *homogener Keimbildung*.

4.1.2 Heterogene Keimbildung

Die bisher beschriebene spontane Kristallisation, die statistisch verteilt überall in der Schmelze auftreten kann, ist bei der Einkristallherstellung unerwünscht, da doch nur in einem räumlich begrenzten Bereich der Schmelze Material entzogen werden soll.

Steht jedoch ein Fremdkörper in Kontakt zur Schmelze (Metallkorn, Kristallpartikel einer Fremdphase, Tiegelwand, Impfkristall usw.), so kann dessen Oberfläche durch Anlagerung von Teilchen aus der Schmelze wie ein vergrößerter *Keim* wirken und die *Keimbildungsarbeit* ist gegenüber der *homogenen Keimbildung* herabgesetzt. Der *kritische Keimradius* r^* ist kleiner bzw. bereits geringere Unterkühlungen gestatten an diesen Punkten eine selbstständige Kristallisation. Ein Impfkristall kann als solche Grenzfläche zur *heterogenen Keimbildung* eingesetzt werden und die Kristallisation findet dann vorrangig dort statt. Entsprechende Abfuhr der Kristallisationswärme vorausgesetzt (z. B. durch eine wärmeleitende Aufhängung), wird die *kritische Unterkühlung* am Eintauchort des Impfkristalls gewährleistet und es kann dort Keimbildung auftreten. Hat der Impfkristall zudem die gleiche Zusammensetzung wie die Schmelze, so wächst er einfach weiter und durch Auswahl einer Züchtungsrichtung kann man Material in der gewünschten Orientierung erhalten.

Dabei ist zu beachten, dass die *Czochralski-Züchtung* bei kleineren Unterkühlungen als der *kritischen Unterkühlung* stattfindet, so dass der *Oswald-Miers-Bereich* nicht verlassen wird. Die spontane Keimbildung am Impfkristall wird so verhindert. Das ist wichtig, da das gerichtete Erstarren erst durch Anheben des *Schmelzmeniskus* einsetzt (Abschnitt 4.6.4) und nur dann ungestörtes Einkristallwachstum möglich ist.

Bildet sich ein *Keim* an der ebenen Grundfläche eines in die Schmelze eingehängten oder gelegten Impfkristalls oder an der Tiegelwand, so wird er im Anfangsstadium als mehr oder weniger stark gekrümmter Tropfen von dort in die Schmelze wachsen. Je nach Größe der *Grenzflächenspannungen* $\sigma_{S/K}$ zwischen Schmelze und *Keim* ($= \gamma$ in (4-3)), $\sigma_{S/U}$ zwischen Schmelze und Unterlage (z. B. Grundfläche des Impfkristalls) und $\sigma_{K/U}$ zwischen *Keim* und Unterlage stellt sich ein bestimmter Benetzungswinkel θ ein, der die Wölbung des *Keims* definiert (Abb. 4-3). Damit der *Keim* stabil ist, muss für ein Gleichgewicht der Tangentialkräfte auf der Unterlage $\cos(\theta)\sigma_{S/K} = \sigma_{S/U} - \sigma_{K/U}$ erfüllt sein, andernfalls zieht sich der *Keim* zusammen oder die Benetzung nimmt zu.

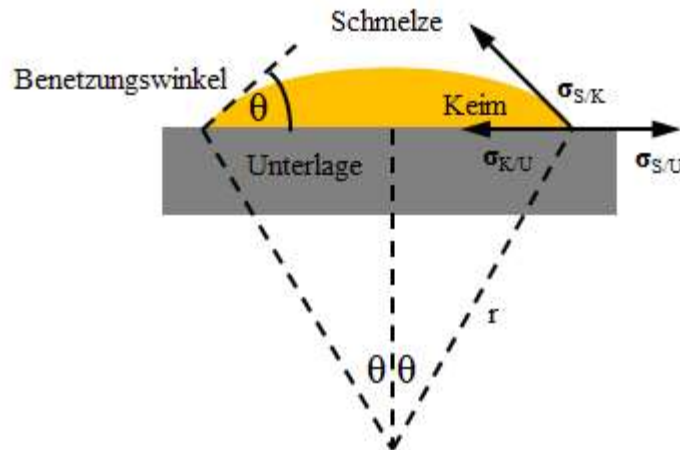


Abb. 4-3. *Heterogene Keimbildung* auf einer Unterlage. Die Grenzfläche zwischen *Keim* und *Schmelze* entspricht der Fläche einer Kugelkappe, die zu einer Kugel mit Radius r gehört.

Die Energiebilanz aus (4-3) muss für diesen neuen Fall modifiziert werden. Der Volumenterm $-4/3\pi r^3$ verändert sich, da das Keimvolumen einer Kugelkappe gleichkommt und lautet mit den Bezeichnungen von Abb. 4-3:

$$-\frac{r(1-\cos(\theta))\pi}{6}(3r^2\sin^2(\theta)+r^2(1-\cos(\theta))^2)\Delta G = -\frac{4}{3}\pi r^3\frac{(2+\cos(\theta))(1-\cos(\theta))^2}{4}\Delta G$$

Die Vorfaktoren von $-\Delta G$ sind dabei zwei gleichwertige Schreibweisen für das Volumen der Kugelkappe. Der Oberflächenterm $4\pi r^2\gamma$ muss aufgeteilt werden in einen Beitrag, der die Oberfläche der Kugelkappe zusammen mit der *Grenzflächenspannung* $\sigma_{S/K}$ berücksichtigt und einen Anteil, der die kreisförmige Berührungsfläche von *Keim* und Unterlage mit der Differenzspannung $\sigma_{K/U} - \sigma_{S/U} = -\cos(\theta)\sigma_{S/K}$ einbezieht. Es ergibt sich:

$$\begin{aligned} & 2\pi r^2(1-\cos(\theta))\sigma_{S/K} + \pi r^2\sin^2(\theta)(\sigma_{K/U} - \sigma_{S/U}) = \\ & = \frac{2\pi r^2(1-\cos(\theta))\sigma_{S/K}}{\text{Grenzfläche Schmelze/Keim}} - \frac{\pi r^2\sin^2(\theta)\cos(\theta)\sigma_{S/K}}{\text{Grenzfläche Keim/Unterlage}} \end{aligned}$$

Durch Ausklammern von πr^2 und einige trigonometrische Umformungen kommt man wie im Fall des Volumenbeitrags zu folgendem Ausdruck für den Oberflächenterm:

$$4\pi r^2\frac{(2+\cos(\theta))(1-\cos(\theta))^2}{4}\sigma_{S/K}$$

Addiert man Volumen- und Oberflächenbeitrag der *heterogenen Keimbildung* für einen Modellfall gemäß Abb. 4-3, so folgt für die Änderung der freien Enthalpie:

$$\Delta G_{K,heter.} = \left(-\frac{4}{3}\pi r^3\Delta G + 4\pi r^2\gamma\right)\frac{(2+\cos(\theta))(1-\cos(\theta))^2}{4} = \Delta G_K f(\theta) \quad (4-4)$$

Die Energiebilanz entspricht also derjenigen bei der *homogenen Keimbildung* multipliziert mit einem allein vom Benetzungswinkel θ abhängigen Faktor f . Wegen $0^\circ \leq \theta \leq 180^\circ$ muss f zwischen 0 und 1 liegen, was den gegenüber der *homogenen Keimbildung* geringeren Energieaufwand bzw. die kleinere *kritische Unterkühlung* der Schmelze zum Ausdruck bringt. Für $\theta = 180^\circ$ ist $f = 1$ und die Fläche benetzt nicht, es kann nur *homogene Keimbildung* einsetzen. Für $\theta = 0^\circ$ ist $f = 0$ und die gesamte verfügbare Unterlage dient zur Keimbildung ohne Änderung der *freien Enthalpie* G .

4.2 Kristallwachstum und Morphologie

Hat sich ein stabiler *Keim* gebildet, so wächst dieser durch Anlagerung von immer neuen Bausteinen aus der Schmelze und die treibende Kraft dahinter ist die Energieminimierung der Teilchen durch Freisetzen ihrer Kristallisationswärme. Besonders groß ist dieser Energieumsatz, wenn ein Kristallbaustein nach seinem Einbau eine möglichst geringe Oberflächenenergie besitzt, der Volumenterm in (4-3) und (4-4) also den Oberflächenterm deutlich überwiegt. Das ist dort der Fall, wo ein möglichst geringer Kontakt zur umgebenden Schmelze besteht und demnach die Chance, aus dem Kristall wieder herausgelöst zu werden, am kleinsten ist. Insbesondere auf unbesetzten Plätzen im Innern des Kristallgitters besteht also eine hohe Wahrscheinlichkeit des dauerhaften Einbaus, ferner in „Gräben“ und in Winkeln zwischen zwei Kanten. Weniger wahrscheinlich geschieht der Einbau mitten auf Flächen oder auf Kanten und am seltensten wird ein Atom direkt auf einer Spitze oder Ecke des Kristalls fest gebunden. Umgekehrt kann man dies auch durch die Anzahl an nächsten Nachbarn beschreiben, von denen ein Kristallbaustein auf einer Spitze am wenigsten und jener in einer Lücke des Gitters am meisten hat. Daher ergibt sich dann auf diesem Weg, die Reihenfolge der einzelnen Positionen bei der Anlagerungswahrscheinlichkeit.

Diese Idee, die auf Kossel (1927) zurückgeht, berücksichtigt keine Anisotropie der Wachstumsgeschwindigkeit und muss daher in nichtkubischen Kristallen für jeden Flächentyp $\{hkl\}$ neu formuliert werden. So sind Fälle denkbar, in denen z. B. Kantenpositionen einer Fläche instabiler sind als die Mitte einer anderen Fläche. Diese Unterschiede ergeben sich aus der Besetzungsdichte (siehe weiter unten). Dennoch ist das Modell für die Frühphase nach der Keimbildung von Bedeutung, da dann noch keine großen Flächeneinheiten am Kristall ausgebildet sind, wohl aber Kanten, Spitzen und Vertiefungen im *Keim* vorliegen können. Es liegt also ein \sim isotroper *Keim* vor und die Anisotropie der Struktur fällt beim Wachstum noch kaum ins Gewicht. Abb. 4-4 zeigt die verschiedenen Anwachspositionen.

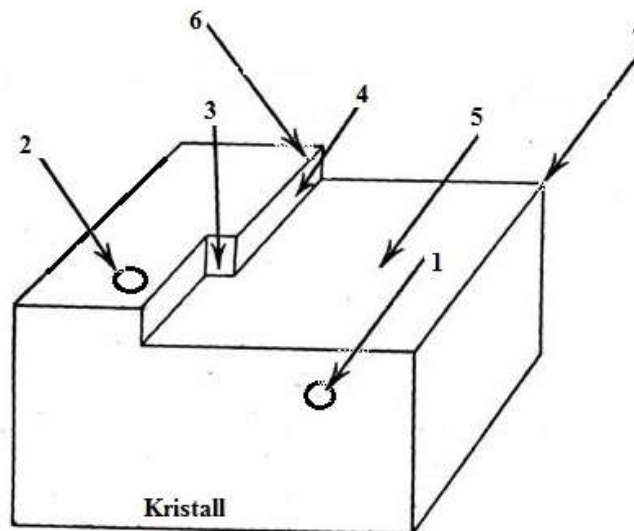


Abb. 4-4. Modell des Kristallwachstums nach Kossel (1927). Neue Bausteine werden am häufigsten in Lücken des Kristallvolumens stabil angelagert (1). Im Volumen, aber nahe einer Kante (2) ist die zweitstabilste Position.

Die weitere Reihenfolge verläuft über Winkel (3), Kanten (4) und Flächenmitten (5) bis zu Graten (6) und Spitzen (7), wo die Anlagerung mit der geringsten Wahrscheinlichkeit von Dauer ist.

Sind einmal größere Bereiche mit Flächen ausgebildet, so beginnt die Anlagerung bei Ausbildung einer neuen Lage am häufigsten auf der Flächenmitte, da dann neben der Fläche selbst nur Kanten und Ecken als Anlagerungsplätze zur Verfügung stehen. Von den Mitten breitet sich die neue Lage pyramidenartig an die Kanten aus und Position 3 wird der Platz der häufigsten Anlagerung. Er wird als *Halbkristalllage* bezeichnet, da dort die Bindungsstärke halb so hoch wie im Kristallinnern ist. Die Gestalt der dargebotenen Oberfläche verändert sich bei Anlagerung dort nicht. Insgesamt entstehen so im Idealfall lückenlose, atomar glatte Kristallflächen.

Wenn die Wachstumsgeschwindigkeiten anisotrop sind, so kann man dies wie folgt verstehen. In kubischen Materialien ist die Besetzungsdichte der Netzebenen entlang der kristallographischen Achsrichtungen gleich, während sich für nichtkubische Kristalle Unterschiede ergeben. Daraus resultiert eine starke Richtungsabhängigkeit der Oberflächenenergien, die von der Dichte der Bausteine und vorhandenen Bindungen verursacht wird. Dicht besetzte Netzebenen (hkl) mit starken Bindungskräften zwischen den Teilchen wachsen aus zweierlei Gründen langsam: Erstens ist für den Einbau eines neuen Teilchens eine hohe Arbeit aufzubringen, da Bindungen lokal aufzubrechen und neu zu knüpfen sind, was aber für das Wachstum notwendig ist. Zweitens wird eine Vielzahl an Teilchen gebraucht, um eine neue Lage Kristallmaterial zu bilden. Da Ebenen mit kleinen Indizes h, k und l besonders dicht besetzt sind, werden diese am langsamsten wachsen und schließlich am Kristall in Erscheinung treten. Die schneller wachsenden Flächen wachsen aus dem Kristall „heraus“ und sind morphologisch ohne Bedeutung (die Anlagerungseigenschaften in Richtung der entsprechenden Flächennormalen spielen beim makroskopischen Kristall keine Rolle mehr). Abb. 4-5 zeigt, warum niedrig indizierte Netzebenen i. d. R. eine besonders hohe Besetzungsdichte aufweisen und wie sich die Anisotropie der Wachstumsgeschwindigkeit auf die Flächenbildung auswirkt. Man beachte, dass das rechte Bild eine kubisch primitive Anordnung von Gitterpunkten besitzt und die

Wachstumsgeschwindigkeiten entlang der Diagonalen sich von denen entlang der Seiten des Quadrats unterscheidet. Bei nichtkubischen Materialien ist jedoch die Wachstumsgeschwindigkeit auch in Richtung der Kristallachsen verschieden.

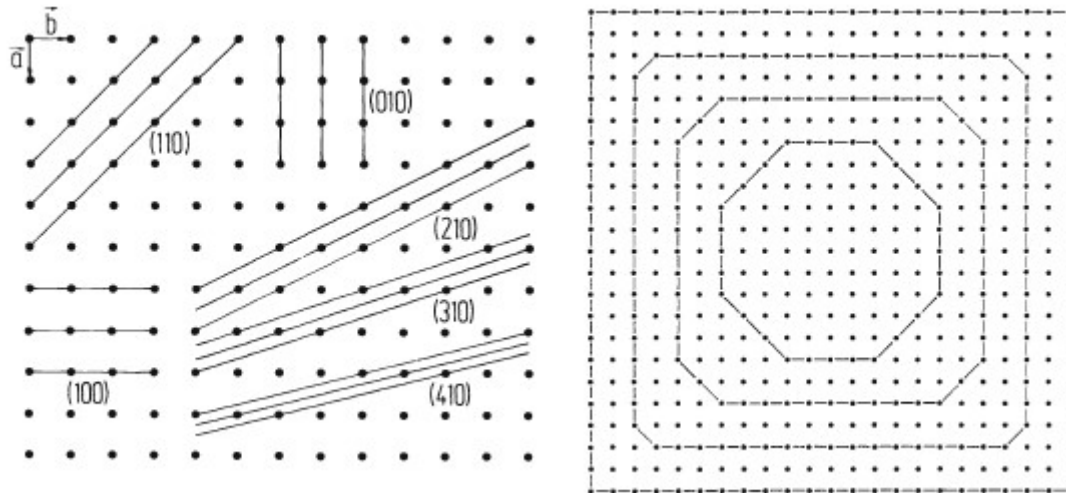


Abb. 4-5. Zusammenhang der Besetzungsdichte von Netzebenenscharen (hkl) mit der Größe der Indizes (links) und Übergang eines \sim isotropen Keims in einen quadratischen Kristall durch unterschiedliche Wachstumsgeschwindigkeiten aufgrund verschiedener Besetzungsdichten der Netzebenen parallel und diagonal zu den Kanten (rechts). Bildquelle: Borchardt-Ott & Sowa (2013).

Durch die verschiedenen Wachstumsgeschwindigkeiten ergeben sich übrigens auch richtungsabhängige Einbaukoeffizienten für die einzelnen Bausteine, was zu Abweichungen von der stöchiometrischen Kristallisation führen kann auch wenn die Phase kongruent schmilzt. Jedoch ist dieser Effekt besonders für Dotierstoffe bzw. Verunreinigungen von Bedeutung, da deren Einbaukoeffizienten meistens stark von eins abweichen.

4.2.1 Die atomare Struktur der Wachstumsfront

Die Flächen eines nah am Gleichgewicht gewachsenen Kristalls sind nur für $T = 0$ K atomar vollkommen glatt (Bauer 2010). Thermische Bewegung führt bei höheren Temperaturen immer zu einer atomar rauhen Oberfläche mit gegenüber dem Temperaturnullpunkt heraufgesetzter Reaktivität (*freie Enthalpie*). Ist der Kristall z. B. durch sehr schnelles Abkühlen oder eine hohe Ziehgeschwindigkeit weitab des Gleichgewichts gewachsen, so können sich keine glatten Flächen ausbilden und es entstehen zahlreiche Lücken, Stufen oder mikroskopische Hohlräume, die die Oberfläche auf atomarer Ebene sehr ungleichmäßig erscheinen lassen. Die *freie Enthalpie* der Oberflächen ist stark erhöht, man spricht von *atomar rauhem Wachstum* und beobachtet starke Auswirkungen auf die Wachstumskinetik. Insbesondere ist wieder der Einbau von Dotierstoffen und Verunreinigungen stark abhängig von der Rauigkeit der Wachstumsfront.

Die Änderung der *freien Enthalpie* bei der Bildung einer weiteren atomaren Lage auf einer Fläche (hkl) in Abhängigkeit der atomaren Rauigkeit kann durch ein Modell von Jackson (1958) erfasst werden. Dafür wird ΔG bei zufälligem, aber ebenfalls einlagigem Einbau weiterer Teilchen auf einer vorhandenen atomar glatten Fläche betrachtet. Nur nächste

Nachbarn werden berücksichtigt und der bevorzugte Einbau auf *Halbkristalllagen* spielt nicht von vornherein eine Rolle. Die folgende Herleitung hält sich an Woodruff (1973).

Innerhalb der neuen Schicht ist die innere Energie U bei der Anlagerung nicht konstant, so dass nun statt (4-2) $\Delta G = \Delta U + \Delta pV - T\Delta S$ geschrieben wird. Diese Bilanz kann weiter aufgegliedert werden: $\Delta G = -\Delta U_0 - \Delta U_1 + T\Delta S_0 - T\Delta S_1 - p\Delta V$.

ΔU_0 ist die Änderung der inneren Energie der Schicht, die beim Einbau der Teilchen frei wird und ΔU_1 der Anteil, der die Wechselwirkungen zwischen den Teilchen der Einzellage beschreibt. Da diese überwiegend als Bindungskräfte, also stabilisierend wirken, haben sowohl ΔU_0 als auch ΔU_1 negatives Vorzeichen. Da die Temperatur des Systems während des Schichtaufbaus \sim konstant ist, schreibt man $T\Delta S$ anstelle $\Delta(TS)$ in (4-2). ΔS_0 ist die Entropieänderung, die mit der Anlagerung zusätzlicher Teilchen einhergeht während ΔS_1 die *Konfigurationsentropie* ist, die die verschiedenen Möglichkeiten des Einbaus (Gitterplätze) berücksichtigt. ΔS_0 geht positiv ein, da eine immer dichter besetzte Schicht stabiler ist und deswegen weniger ungerichtete Bewegungen der Teilchen ermöglicht, ΔS_1 zählt negativ, da eine hohe Anzahl Einbaumöglichkeiten einer großen Leerstellenzahl entspricht und die ungerichtete Bewegung von Teilchen bzw. deren Unordnung begünstigt. Schließlich nimmt das Volumen der Schmelze ab, weswegen für den Kristall $\Delta V > 0$ ist. Die Volumenarbeit $p\Delta V$ wird frei und zählt negativ. Ein Teilchen im Kristallvolumen besitzt in der unterliegenden Schicht η_0 nächste Nachbarn und ebensoviele in der darüber folgenden Schicht, während η_1 direkte Nachbarn innerhalb der wachsenden Schicht vorliegen. Die Gesamtzahl von benachbarten Teilchen beträgt demnach $\nu = 2\eta_0 + \eta_1$. Ist L_0 die Änderung der inneren Energie eines Teilchens, die umgesetzt wird, wenn es aus der Schmelze durch fortwährenden Schichtaufbau in das Kristallinnere gelangt, so ergibt sich der Beitrag $L_0(\eta_0/\nu)$ zu ΔU_0 . Für die η_0 nächsten Nachbarn der unteren Schicht ergibt sich dieselbe Änderung ihrer inneren Energie und bei Anlagerung von N_{an} Teilchen einer Schicht lautet

$\Delta U_0 = 2L_0(\eta_0/\nu)N_{an}$. Ist N die Anzahl Bausteine einer kompletten Schicht, dann hat jedes der N_{an} Teilchen zudem durchschnittlich N_{an}/N nächste Nachbarn innerhalb seiner Lage und es ist $\Delta U_1 = L_0(\eta_1/\nu)(N_{an}/N)N_{an}$. Der Faktor zwei entfällt hier, da die Hälfte der Änderung der inneren Energie eines Teilchens, die aus der Wechselwirkung mit einem Nachbarn innerhalb der Schicht resultiert, durch die gegenseitige Bindung kompensiert wird. ΔS_0 beträgt $(L/T_{\bar{U}})N_{an}$, wobei L die Enthalpieänderung bei Anlagerung eines einzelnen Teilchens ist (also L_0 ohne Volumenarbeitsanteil) und $T_{\bar{U}}$ die Temperatur des Phasenübergangs, die im gesamten System herrschen soll. ΔS_1 ist schließlich gegeben durch $k_B \ln(W)$, wobei

$W = N!/N_{an}!(N - N_{an})!$ die Anzahl an Möglichkeiten ist, die N_{an} angelagerten Teilchen auf die N verfügbaren Gitterplätze aufzuteilen. Mit der Näherung

$\ln(N!) \approx N \ln(N) - N$ für sehr große natürliche N ist

$\Delta S_1 = k_B N \ln(N/(N - N_{an})) + k_B N_{an} \ln((N - N_{an})/N)$ und unter der Annahme, dass sich die Teilchen der Schmelze wie ein ideales Gas verhalten, gilt für die Volumenarbeit

$p\Delta V = k_B T_{\bar{U}} N_{an}$. Damit ist $L = L_0 + k_B T_{\bar{U}}$ für jedes adsorbierte Teilchen und beim Aufbau einer jeden Schicht wird die eingangs aufgestellte Energiebilanz zu:

$$\frac{\Delta G}{Nk_B T \ddot{U}} = \alpha N_{an.} \frac{N - N_{an.}}{N^2} - \ln\left(\frac{N}{N - N_{an.}}\right) - \frac{N_{an.}}{N} \ln\left(\frac{N - N_{an.}}{N_{an.}}\right), \quad (4-5)$$

$$\alpha = \frac{L_0}{k_B T \ddot{U}} \frac{\eta_1}{\nu}$$

Man kann mit (4-5) also die Änderung der freien Enthalpie der wachsenden Schicht je angelagerten Teilchens in Abhängigkeit der Besetzungsdichte $N_{an.}/N$ betrachten und α als Funktion der Wachstumsrichtung oder auch der Kristallform $\{hkl\}$. Der Verlauf ist vom Wert des Parameters α abhängig und auf Abb. 4-6 gezeigt.

$N_{an.}/N = 0,5$ beschreibt eine halbbesetzte Schicht, kann also als maximale atomare Rauigkeit interpretiert werden während $N_{an.}/N = 0$ oder 1 eine vollbesetzte, atomar glatte Schicht bedeutet. Ist die Anzahl der nächsten Nachbarn innerhalb der Schicht (η_1) klein und insgesamt (ν) groß, die Übergangstemperatur $T \ddot{U}$ hoch oder die Änderung der inneren Energie eines Teilchens beim Übergang in das Kristallvolumen (L_0 , Anstieg von 0 auf Höchstzahl ν nächste Nachbarn) gering, dann ist α klein. Für $\alpha < 3$ wird ΔG bei atomar rauher Erstarrungsfront ($N_{an.}/N = 0,5$) minimal, Züchtungsbedingungen mit einer gewissen Entfernung zum Gleichgewicht führen also zum stabilsten Wachstum. Dann sind *Halbkristalllagen* und Kantenplätze (vgl. Pos. 3, 4 auf Abb. 4-4) häufig und die Anlagerung findet dort bevorzugt statt. So werden neue Bausteine relativ schnell mit nächsten Nachbarn umgeben, was bei dünner Besetzung der Netzebenen und hohen Temperaturen von Vorteil ist. Es findet sogar ein Energiegewinn für alle Werte von $N_{an.}/N$ statt, Wachstum kann also bei allen atomaren Rauigkeiten geschehen und reagiert unempfindlich auf Störungen wie zu schnelles Ziehen. Dicht besetzte Netzebenen (h, k und l klein), tiefe Schmelztemperaturen und eine hohe Änderung der freien Enthalpie bei der Anlagerung bedingen das Gegenteil ($\alpha > 3$). Es kommt zu *atomar glattem Wachstum*, weil für dicht besetzte Schichten der Einbau auf den Positionen 1 – 4 in Abb. 4-4 das Brechen und neue Knüpfen von Bindungen einen sehr hohen Energieaufwand erfordert. Daher ist Position 5 bevorzugt und die Phasenfront wird atomar glatt. Das Wachstum erfolgt stufenweise und langsam, da vor Beginn einer neuen Materialschicht erst die darunterliegende vervollständigt wird. Position 5 ist jedoch energetisch ungünstig und die Verläufe von $\Delta G/(Nk_B T \ddot{U})$ mit $\alpha > 3$ geben dies wider. Der mögliche Energiegewinn ist viel kleiner als für $\alpha < 3$ und auch nur geringfügige atomare Rauheit hemmt bereits das Wachstum. Die Züchtung muss somit nah am Gleichgewicht und mit geringer Ziehgeschwindigkeit erfolgen.

Am Kristall auftretende Flächen (niedrig indiziert, langsam wachsend) entsprechen ihrem makroskopisch glatten Eindruck auch auf atomarer Ebene, für unfacetierte raue Bereiche gilt dasselbe. Das kann neben der Flächengröße helfen, die Verteilung der Wachstumsgeschwindigkeiten zu verstehen.

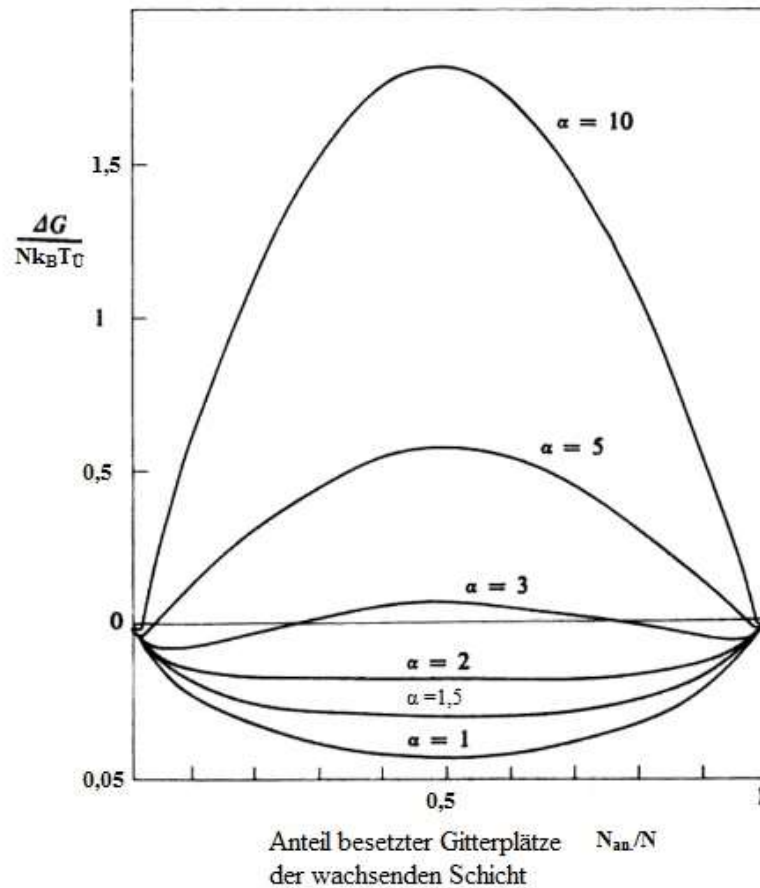


Abb. 4-6. Zusammenhang zwischen Anteil besetzter Gitterplätze einer Kristallschicht von der Dicke eines Atoms und der Änderung der freien Enthalpie dieser Schicht bei Anlagerung eines weiteren Teilchens. $\alpha > 3$: *Atomar glattes Wachstum*. $\alpha < 3$: *Atomar rauhes Wachstum*. Bildquelle: Woodruff (1973).

Da sich über die Kristallisationsdauer die Schmelzzusammensetzung ändern kann, gilt das auch für die Liquidustemperatur und es kann ein Übergang von atomar glattem zu rauhem Wachstum auftreten.

4.2.2 Wachstumskinetik

Im Fall *atomar rauhen Wachstums* findet der Einbau vor allem in *Halbkristalllagen* statt. Da sich diese bei Anlagerung stets reproduzieren (auch „wiederholbarer Schritt“ genannt, siehe 3 in Abb. 4-4), bleiben die geometrische Struktur und Rauigkeit der Wachstumsfront qualitativ erhalten und die Wachstumsgeschwindigkeit v_{rauh} ist bei fester Temperatur konstant. L_0 war in Abschnitt 4.2.1 als proportional zur Temperatur T angenommen worden (die Schmelzteilchen wechselwirken vernachlässigbar und verhalten sich daher wie ein ideales Gas), so dass insgesamt $v_{\text{rauh}} \sim c\Delta T$ gelten sollte (lineares Wachstum). Weitere Überlegungen hierzu finden sich bei Wilson (1900) und Frenkel (1932).

Das *atomar glatte Wachstum* verhält sich grundsätzlich anders, da immer zweidimensionales Wachstum mit dreidimensionalem abwechselt. Zunächst entstehen zweidimensionale (Flächen-)Keime, von denen ausgehend sich eine Lage Kristallmaterial bildet. Dies lässt zwei

Schlüsse zu. Erstens stehen umso öfter stabile Anlagerungspositionen vom Typ 4 zur Verfügung je näher eine Schicht der Vollständigkeit kommt, während 5 seltener wird (Abb. 4-4). Das Wachstum beschleunigt also zusehends und fällt mit Beginn einer neuen Schicht wieder auf den Anfangswert ab. Die Zahl der energetisch günstigen Anlagerungsplätze ist insgesamt geringer als beim rauhen Wachstum und es ist $v_{\text{glatt}} < v_{\text{rauh}}$. Zweitens setzt sich die Wachstumsgeschwindigkeit v_{glatt} zusammen aus einem Anteil, der die Bildungsrate der *Flächenkeime* enthält und einem, der deren Wachstum beschreibt. Da die Keimneubildung exponentiell erfolgt (4.1.1, *homogene Keimbildung*), überwiegt sie das rauhe, lineare Wachstum der Einzelkeime und ist beim Aufbau der Kristallfläche der wichtigere Prozess. Somit verläuft das Schichtwachstum näherungsweise ebenfalls exponentiell und da es zusätzlich von der Unterkühlung abhängt, ist $v_{\text{glatt}} \sim \exp(-k/\Delta T)$. Für große Unterkühlungen ΔT nähert sich v_{glatt} einer konstanten Rate an und geht in instabiles rauhes Wachstum über. Details haben Christian (1965), Hillig (1966), und Calvert & Uhlmann (1972) sowie Kirkpatrick (1975) eine Zusammenfassung veröffentlicht.

Da viele Oxide hohe Packungsdichten aufweisen, ist vorrangig mit *atomar glattem Wachstum* zu rechnen. Die gezüchteten Verbindungen CaGdAlO_4 und CaYAlO_4 besitzen tatsächlich nur wenige rauhe Bereiche, der Großteil der Oberfläche ist glatt und facettiert (Abb. 2-4).

4.2.3 Theorie periodischer Bindungsketten

Es existiert ein Modell für die Vorhersage der Kristallmorphologie, das die Schwierigkeit, die freie Oberflächenenergie einer Form $\{hkl\}$ bestimmen zu müssen umgeht und diese Größe aus den Eigenschaften der Kristallstruktur erschließt.

Da aus der Morphologie der in dieser Arbeit hergestellten Einkristalle wichtige Erkenntnisse über Sauerstofffehlstellen im Kristallgitter gewonnen werden können (Kap. 6.5.3, Woensdregt et al. 1997), die im Verdacht stehen, Farbzentren zu erzeugen (vgl. Abschnitte 3.5, 5.1.2), wird eine Theorie zur besseren Vorhersage der am Kristall auftretenden Flächen vorgestellt.

Die nach ihren Urhebern auch *Hartman-Perdok-Theorie* (Hartman & Perdok 1955a, b, c) genannten Überlegungen berücksichtigen einerseits das *Kossel-Modell* und die Besetzungsdichte von Flächen einer Form $\{hkl\}$, die oben bereits als wichtige Gesichtspunkte für die Kristallgestalt herausgestellt wurden (Abb. 4-4, 4-5). Andererseits werden hierbei Gittervektoren gesucht, in deren Richtung besonders starke Bindungen zwischen den Kristallbausteinen herrschen (daher auch: *Theorie periodischer Bindungsketten*, *TPBk*, „periodic bond chain theory“, „PBC-Theorie“). Auf solchen Netzebenen, die eine oder mehrere dieser Bindungsketten enthalten, ist der Energieaufwand beim Einbau weiterer Bausteine besonders groß, da nicht nur viele, sondern auch sehr feste Bindungen gebrochen und neu erstellt werden müssen. Dementsprechend langsam ist das Wachstum und umso höher die morphologische Relevanz. Die Theorie gestattet die Berechnung der Anlagerungsenergien $\varepsilon_{\{hkl\}}$ mit dem Ziel einer Rangfolge der ausgebildeten Flächen. Seine Rechtfertigung erlangt dieser Ansatz durch die kinetischen Betrachtungen der vorangehenden

Abschnitte, die zeigen dass die Wachstumsgeschwindigkeit proportional zur freiwerdenden Energie beim Einbau eines Teilchens in den Kristall ist.

Netzebenen, die zwei oder mehr solcher starken Bindungsketten enthalten, werden als F-Netzebenen bzw. –Flächen bezeichnet. Ist nur eine starke Bindungskette enthalten, spricht man von S-Flächen und die morphologisch kaum relevanten Flächen, die keine starke Bindungskette enthalten, sind die K-Flächen. F steht für flach („flat“), S für stufig („stepped“) und K für geknickt („kinked“). Die Bezeichnungen werden durch die folgende Abbildung verständlich.

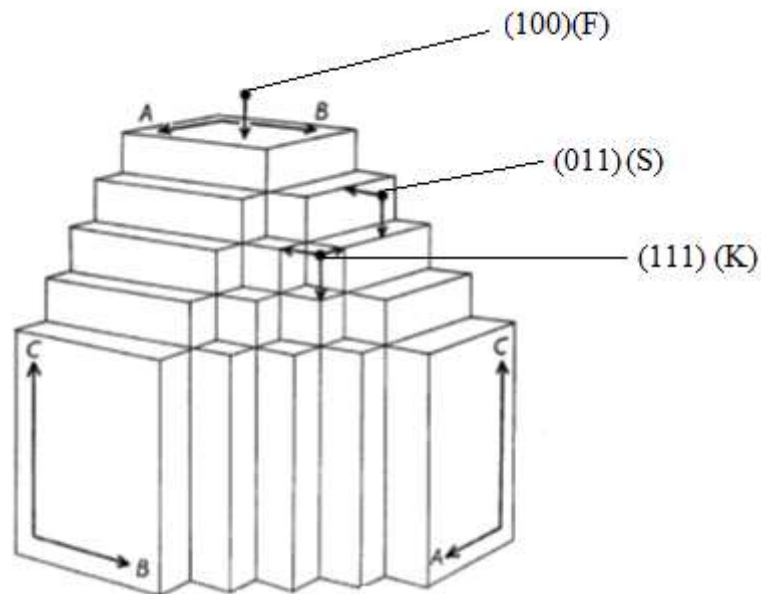


Abb. 4-7. Kristallmodell mit drei starken Bindungsketten in A-, B- und C-Richtung. Bildquelle: Hartman & Perdok (1955a).

Angenommen, ein Kristall weist drei Richtungen besonders starker Bindungen auf, nämlich $A \parallel [100]$, $B \parallel [010]$ und $C \parallel [001]$. Die Ebenen in Abb. 4-7, die von zwei starken Bindungsketten aufgespannt werden ((001) , $(00\bar{1})$, (010) , $(0\bar{1}0)$, (100) und $(\bar{1}00)$), wachsen am langsamsten, bilden die größten Flächen am Kristall und erscheinen demnach flach. Die Fläche (011) enthält nur A als starke Bindungskette und erscheint daher als stufiger Bereich (ebenso (110) und (101)). Die Fläche (111) schließlich enthält weder A oder B noch C und bildet einen Bereich, der nur aus *Halbkristalllagen* besteht und schnell wächst.

Hierbei wird wie bisher auch ein schichtartiges Kristallwachstum zugrunde gelegt und man erkennt dieselbe morphologische Rangfolge wie im *Kossel-Modell* (Abb. 4-4, 3 ist K, 4 ist S und 5 ist F). Übrigens ergibt sich daraus auch, dass wichtige Zonenachsen parallel zu Richtungen starker Bindungen sein müssen.

Zur Auswahl der starken Bindungsketten müssen zwei wichtige Einschränkungen getroffen werden:

- i) Bei der Betrachtung der Bindungsstärke in einer Richtung ist die schwächste Bindung in der Kette die bestimmende Größe.

- ii) Eine Richtung wird nur dann berücksichtigt, wenn sie keine Anteile anderer Bindungsketten enthält.
- iii) Es werden nur Wechselwirkungen zwischen den nächsten Nachbarn berücksichtigt.

Die Stärke der Bindung zwischen zwei Bausteinen kann für ionische Verbindungen leicht nach dem Coulomb-Gesetz berechnet werden oder ist aus der chemischen Literatur zu entnehmen.

Punkt ii) reduziert die Anzahl der möglichen Richtungen ganz erheblich, da grundsätzlich jeder Gittervektor zunächst infrage kommt. Zudem genügt es oft, die niedrig indizierten Richtungen zu betrachten, da meistens nur diese zu dicht besetzten Netzebenen kombinierbar sind.

Durch Wählen zweier Richtungen starker Bindungen können Netzebenen definiert werden, die ggf. zusätzliche koplanare Bindungsvektoren enthalten. Die morphologische Rangfolge der Ebenen ergibt sich durch Vergleich von Anzahl und Stärke der enthaltenen Bindungsketten. Einzelne Richtungen können als Zonenachsen interpretiert und die tautozonalen Flächen entsprechend durch Gegenüberstellung der einzelnen Bindungsvektoren klassifiziert werden.

Die am Kristall aufwachsenden Materialschichten sind für sich immer

- i) stöchiometrisch und
- ii) elektrisch neutral,

so dass sich hieraus zwei weitere Beschränkungen bei der Auswahl möglicher Kristallflächen ergeben. Um die Zahl der zu betrachtenden Fälle noch weiter zu reduzieren, berücksichtigt man zudem meistens nur F- und S-Flächen, was in vielen Fällen mit den Morphologien realer Kristalle gut übereinstimmt (Hartman & Perdok 1955b). Erst bei Abweichungen werden höher indizierte Richtungen/Flächen und wenn nötig K-Flächen mit einbezogen.

4.3 Transporterscheinungen an der Phasengrenze

Die in 4.2 beschriebene Kinetik des Kristallwachstums ist allein durch die Einbaugeschwindigkeit neuer Bausteine in das Gitter bestimmt, es liegt ein sog. *kinetisches Wachstumsregime* vor. Jedoch muss für einen fortwährenden Prozess die freiwerdende Kristallisationwärme stets genügend schnell abgeführt werden und/oder die Heranführung neuen Kristallmaterials aus der Schmelze in ausreichendem Maß erfolgen. Die Wärmeabfuhr über eine Ziehstange und die Konvektionsbewegung im Tiegel sorgen i. d. R. dafür, dass dies der Fall ist.

Ein Hemmnis in einem von beiden Vorgängen kann diesen zum langsamsten und daher geschwindigkeitsbestimmenden Schritt machen, so dass die Wachstumsgeschwindigkeit nicht

mehr von einem konvektiven, sondern diffusiven Transport geprägt ist. In so einem Fall spricht man von einem *Diffusionsregime*. Für Abweichungen vom *kinetischen Wachstum* kann u. a. auch die Viskosität der Schmelze (\rightarrow Wärmeleitfähigkeit) oder die thermische Isolation des Züchtungsaufbaus ursächlich sein.

Die Materialzufuhr aus der Schmelze an den Kristall kann zudem unterteilt werden in den Vorgang, durch den die Teilchen den Weg zum wachsenden Kristall zurücklegen und die Bewegung an der Phasengrenze, bis sie ihre Anlagerungsposition erreichen. Bei *atomar rauhem Wachstum* ist letzterer Anteil bedeutender als bei *glattem Wachstum*.

Unterscheidet sich die Einbaukinetik nur einer oder weniger Schmelzkomponenten von denen der anderen Bestandteile, so wird ihr Verhalten durch ihren Verteilungskoeffizienten $k_D \neq 1$ erfasst. Als Folge ist die Konzentration dieser Komponenten an der Wachstumsfront gegenüber der Konzentration im Kristall stark verschieden, für $k_D < 1$ ist sie im Kristall beispielsweise kleiner als in der Schmelze. Deshalb kommt es vor der Phasengrenze zur Anreicherung und die Konzentration erreicht erst mit zunehmender Entfernung wieder einen konstanten Wert (sog. *Gleichgewichtskonzentration* bzw. Anfangskonzentration vor Beginn des Kristallwachstums).

Im Bereich eines starken Konzentrationsgefälles sollte diffusiver Transport zu dessen Ausgleich vorherrschen, nicht zuletzt da die Ausdehnung dieser Zone gegenüber dem Restsystem eher gering ist und die thermische Konvektion kaum ins Gewicht fällt.

Um den Konzentrationsverlauf $c(x, z)$ einer Schmelzkomponente x in Abhängigkeit zur Entfernung $+/-z$ von der Wachstumsfront bei $z = 0$ zu beschreiben, nimmt man die Schmelzteilchen bis auf Stöße als wechselwirkungsfrei an. Zu einer festen Zeit gilt für die diffusive Konzentrationsänderung von x in $+z$ -Richtung dann das *erste Ficksche Gesetz*:

$J = -D\partial c(x, z)/\partial z$ (D : Diffusionskoeffizient [m^2s^{-1}], J : Teilchenstromdichte [$\text{mol m}^{-2}\text{s}^{-1}$]). Die Verschiebung der Phasengrenze in negativer z -Richtung durch Ziehen des Kristalls mit der Geschwindigkeit v wirkt als entgegengesetzter Vorgang zur Diffusion der Komponente x von der Phasengrenze weg. Der Konzentrationsunterschied zwischen einem Punkt z und der Wachstumsfront des Kristalls beträgt $\Delta c(x, z) = c(x, z \neq 0) - k_D(x)c_s(x, z = 0)$ ($k_D(x)$: Verteilungskoeffizient von x , c_s Schmelzkonzentration). Die Ziehgeschwindigkeit v bestimmt, wie schnell dieser Konzentrationsunterschied ausgeglichen wird, welche Strecke von einem Mol x -Teilchen also in einer Zeiteinheit zurückgelegt wird. Der Teilchenstrom in $-z$ -Richtung zwischen z und 0 ergibt sich daher näherungsweise und für kleine z -Werte als Produkt aus der Ziehgeschwindigkeit v und der Differenz $\Delta c(x, z)$. Da an der Wachstumsfront zu einer festen Zeit kein Material erzeugt oder vernichtet wird, müssen Diffusion und Konzentrationsänderung durch Ziehen einander dort die Waage halten und daher sollte für $z \rightarrow 0$ $v\Delta c(x, z) = v(c(x, z) - k_D(x)c_s(x, 0)) = -D(\partial c(x, z)/\partial z)_{z=0}$ sein. Speziell zu Beginn der Züchtung muss damit $v(c(x, z) - k_D(x)c_s(x, \infty)) = -D(\partial c(x, z)/\partial z)_{z=0}$ gelten.

Aus dieser Stoffbilanz lässt sich der Konzentrationsverlauf $c(x, z)$ für alle z berechnen. Umformen ergibt zunächst $-(v/D)dz = dc/((c - k_D(x)c_s(x, \infty)) (c(x, z) =: c))$.

Die Integration der linken Seite zwischen 0 und $z < 0$ sowie der rechten zwischen $k_D(x)c(x, z)$ und $c_s(x, \infty)$ (*Gleichgewichtskonzentration* von x in der Schmelze, später weitab der

Phasengrenze) liefert zunächst den Verlauf im Kristall, der sich aber von demjenigen in der Schmelze nur um den Faktor $k_D(x)$ und den Austausch von $-z$ gegen $+z$ unterscheidet. Die Integrationsgrenzen der Variablen c berücksichtigen als Anfangsbedingung den initialen Konzentrationsunterschied zwischen Kristall und Schmelze $c_S(x, \infty) - k_D(x)c_S(x, \infty)$ sowie die Differenz zwischen dem zuerst gewachsenen Teil des Kristalls und dem aktuell kristallisierenden. Die Gleichung

$$-\int_0^z \frac{v}{D} dz' = \int_{c_S(x, \infty)}^{k_D(x)c(x, z)} \frac{1}{c - k_D(x)c_S(x, \infty)} dc$$

führt auf folgenden Verlauf in der Schmelze (vgl. auch Tiller et al. 1953):

$$c(x, z) = c_S(x, \infty) \left(1 + \frac{(1 - k_D(x))}{k_D(x)} \exp\left(-\frac{vz}{D}\right) \right) \quad (4-6)$$

Abb. 4-8 stellt die exponentielle Abnahme der Komponente x für zunehmende Entfernung von der Phasengrenze im Fall $k_D(x) < 1$ und den korrespondierenden Verlauf im Kristall dar:

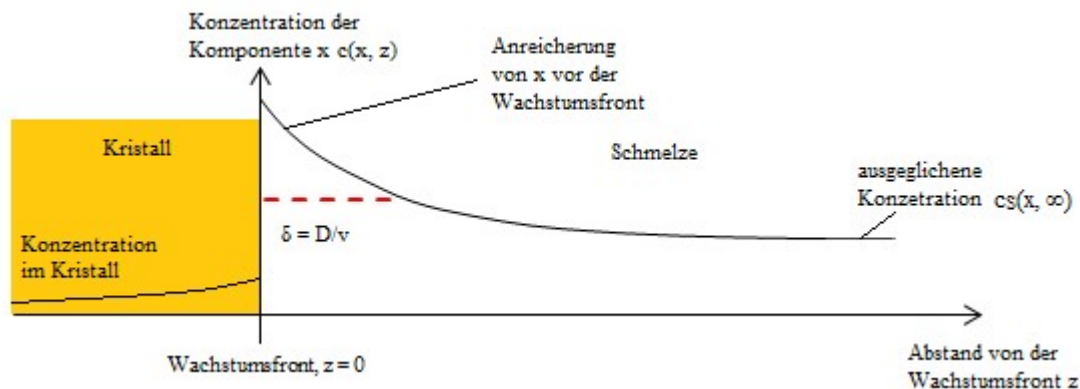


Abb. 4-8. Ortsabhängiger Konzentrationsverlauf einer Schmelzkomponente x im Kristall, an der Wachstumsfront und in der Schmelze ($k_D < 1$).

$\delta = D/v$ ist die Wegstrecke in z -Richtung, über die ein Konzentrationsausgleich um $100/e \% \approx 63 \%$ der Anreicherung gegenüber $c_S(x, \infty)$ stattfindet. Der entsprechende Bereich der Schmelze bis zum Abstand δ von der Phasengrenze heißt *Diffusionsgrenzschicht*. Hohe Ziehgeschwindigkeiten sorgen für eine bessere Durchmischung an der Wachstumsfront und die benötigte Entfernung zum Ausgleich wird klein, große Diffusionsraten wirken dem entgegen und verhindern einen schnellen Abbau der Konzentrationsunterschiede (Tiller et al. 1953). Auch die beständige Rotation eines wachsenden Kristalls trägt maßgeblich zur Schmälerung der *Diffusionsgrenzschicht* bzw. Homogenisierung der Schmelze bei. Je dünner die Schicht ist, desto eher wird das Kristallwachstum also von einem *kinetischen* und keinem *diffusiven Wachstumsregime* beherrscht. D. h. der wachsende Kristall befindet sich dann größtenteils in einer Umgebung, in der die Schmelzzusammensetzung auch der Einwaage entspricht. Dominieren diffusive Prozesse aufgrund von Anreicherungseffekten, ist mit zunehmenden Störungen des Wachstums zu rechnen. Unmittelbar an der Phasenfront ist jedoch immer diffusiver Stofftransport vorhanden.

Abhängig von der Dicke der Diffusionsgrenzschicht δ lässt sich auch ein effektiver Verteilungskoeffizient $k_{D, \text{eff.}}(x) = k_D(x)c(x, 0)/c_S(x, \infty)$ definieren. Setzt man näherungsweise $c_S(x, \infty) \approx c(x, \delta)$, so folgt mit (4-6):

$$k_{D, \text{eff.}}(x) = \frac{k_D(x)}{k_D(x) + (1 - k_D(x))\exp\left(\frac{-v\delta}{D}\right)} \quad (4-7)$$

Je ausgeprägter das *diffusive Wachstumsregime* ist, desto größer wird δ und (4-7) strebt gegen 1 für $\delta \rightarrow \infty$. Herrscht ein *kinetisches Wachstumsregime* vor, z. B. durch schnelle Rotation oder eine hohe Ziehgeschwindigkeit v , desto kleiner wird δ und das *diffusive Regime* bleibt zunehmend auf den Bereich an der Phasengrenzfläche begrenzt. (4-7) geht für $\delta \rightarrow 0$ in den kinetischen Verteilungskoeffizienten $k_D(x)$ über.

Man erkennt, wie stark ein *diffusives Regime* das Kristallwachstum also beeinträchtigen kann, in dem Einbaukoeffizienten und somit die Schmelzzusammensetzung an der Wachstumsfront stark verändert werden.

Gleichung (4-7) ist eine der *BPS-Beziehungen*, die nach ihren Aufstellern Burton, Prim und Slichter benannt ist. Eine Herleitung, die ohne die krasse Näherung $c_S(x, \infty) \approx c(x, \delta)$ zum selben Ergebnis führt, kann bei Burton et al. (1953) nachgelesen werden.

4.4 Konstitutionelle Unterkühlung

Die bereits im Zusammenhang mit inkongruentem Schmelzen erwähnte *konstitutionelle Unterkühlung* (Abschnitt 3.2) kann mit den Ausführungen des letzten Abschnitts noch etwas näher beschrieben werden.

Im Bereich des Konzentrationsgefälles kommt es dazu, dass die Zusammensetzungsunterschiede der Schmelze die Liquidustemperatur T_L beeinflussen. Es stellt sich eine Schmelzpunktniedrigung oder –erhöhung ein und der tatsächlich vorhandene Temperaturverlauf T_S in der Schmelze kann sich vom Gang der Liquidustemperatur T_L unterscheiden. Für eine Komponente x mit $k_D(x) < 1$ kommt es vor der Erstarrungsfront zur Anreicherung. Sinkt dabei der Schmelzpunkt, so verläuft die Schmelztemperatur bis zu einer gewissen Entfernung von der Phasengrenzfläche unterhalb der Liquidustemperatur T_L . Abb. 4-9 zeigt diese Situation qualitativ.

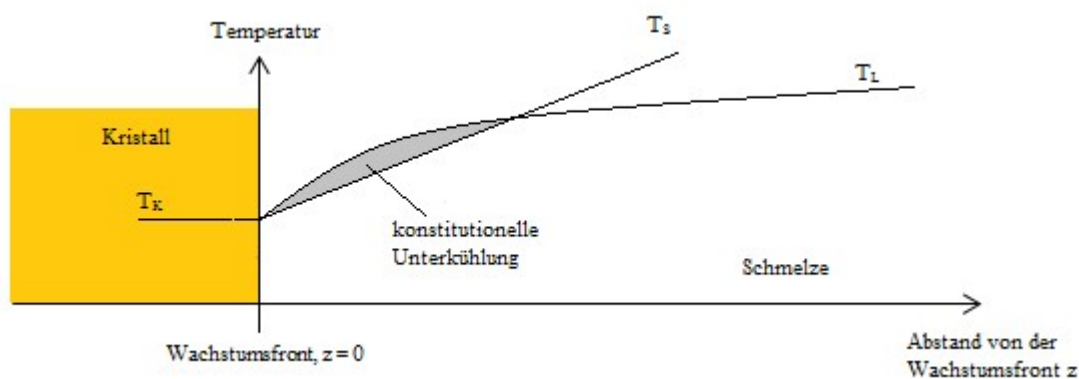


Abb. 4-9. Verlauf der Liquidustemperatur T_L bei einem Konzentrationsprofil wie in Abb. 4-8 und tatsächlicher Temperaturverlauf T_S in der Schmelze. In dem grauen Bereich ist $T_S < T_L$, die Wachstumsfront hat die Kristallisationstemperatur $T_K \leq T_L$.

Man nennt diesen Zustand *konstitutionelle* („zusammensetzungsmäßige“) *Unterkühlung*, es kann zur Keimbildung vor der Erstarrungsfront und unkontrolliertem Wachstum kommen. Bilden sich einzelne *Keime* auf der Phasengrenze bei $z = 0$, so haben diese eine Ausdehnung in positive z -Bereiche und können dort wiederum als Anwachsstelle neuer *Keime* wirken. So fortgesetzt kommt es zu einer immer weiteren Verzweigung des Kristallmaterials vor der ehemals stabilen Wachstumsfront, was als *dendritisches Wachstum* bezeichnet wird. Ebenso können Nebenphasen entstehen, deren Stabilitätsfelder im Phasendiagramm an die Zusammensetzung der kristallisierenden Substanz angrenzen. Abb. 3-7 zeigt, dass bei *konstitutioneller Unterkühlung* z. B. $Y_4Al_2O_9$ (YAM) bei der Züchtung von CALYO gebildet werden und als Einschluss auftreten kann.

Erhöht man jedoch den Temperaturgradienten in der Schmelze genügend (z. B. durch Modifikationen des Isolationsaufbaus), so wird irgendwann $T_S > T_L$ für alle z sein und das Wachstum stabilisiert sich bzw. es bildet sich nur die gewünschte Phase. Am Ort des Wachstums muss natürlich weiterhin die Temperatur $\leq T_L$ sein.

Verlaufen T_S und T_L in Abb. 4-9 auf der gleichen Kurve, so entspricht dies gerade dem Übergang von *konstitutioneller Unterkühlung* zu stabilem Wachstum. Beide Temperaturgradienten sind dann gleich: $\partial T_S(z)/\partial z = \partial T_L(z)/\partial z$. Da T_L mit der Konzentration $c(x, z)$ variiert, muss man $\partial T_L(z)/\partial z = (\partial T_L(z)/\partial c)(\partial c(x, z)/\partial z)$ formulieren. Die Steigung der Liquiduskurve verläuft für kleine Konzentrationsänderungen annähernd linear, wie es in typischen binären Phasendiagrammen der Fall ist (siehe z. B. Abb. 3-6). Damit ist $(\partial T_L(z)/\partial c) \approx m$ und genauso soll der Konzentrationsverlauf für Bereiche nahe der Phasengrenze linear genähert werden, so dass dort $(\partial c(x, z)/\partial z) \approx G_C$ ($G = \text{Gradient}$). Eine Betrachtung von Abb. 4-8 und 4-9 zeigt, dass der Verlauf von T_L und $c(x, z)$ nahe bei $z = 0$ durchaus einer Geraden ähnelt. Insgesamt ergibt sich also für kleine z $G = \partial T_S(z)/\partial z = \partial T_L(z)/\partial z = (\partial T_L(z)/\partial c)(\partial c(x, z)/\partial z) = mG_C$ und es ist $G/mG_C = 1$ beim Übergang von *konstitutioneller Unterkühlung* zu stabilem Wachstum.

Andererseits beschreibt Gleichung (4-6) den Konzentrationsverlauf der Komponente x vor der Phasenfront. G_C kann also durch die Ableitung von (4-6) bei $z = 0$ ersetzt werden, es ist $(\partial c(x, z)/\partial z)_{z=0} = (k_D(x) - 1)v c_S(x, \infty)/(k_D(x)D)$. Damit folgt für die Stabilitätsbedingung in Bereichen nahe der Wachstumsfront, die den größten Teil des Gefälles aus Abb. 4-9 enthalten:

$$\frac{G}{v} = \frac{m c_S(x, \infty) (k_D(x) - 1)}{D k_D(x)} \quad (4-8)$$

Auf der rechten Seite stehen ausschließlich Materialkennwerte (z. B. kann $m \approx (\partial T_L(z)/\partial c)$ aus entsprechenden Phasendiagrammen entnommen werden) und die bekannte *Gleichgewichtskonzentration* $c_S(x, \infty)$. So kann man bei Kenntnis dieser Größen und einem gegebenen Temperaturgradienten G in der Schmelze die Ziehgeschwindigkeit so anpassen, dass (4-8) erfüllt ist und stabiles Wachstum auftritt.

Tritt aber *konstitutionelle Unterkühlung* auf, dann ist $(\partial T_S(z)/\partial z)_{z=0} < (\partial T_L(z)/\partial z)_{z=0}$ und $G < mG_C$, woraus $G/v < mG_C/v$ folgt. Ist also die linke Seite in (4-8) kleiner als die rechte,

so kann man an bei einem bevorstehenden Züchtungsversuch abschätzen, ob *konstitutionelle Unterkühlung* droht und wie sie verhindert werden kann (Isolation \rightarrow G, Konzentration $c_S(x, \infty)$, Ziehgeschwindigkeit). Analog lässt sich begründen, dass für $G/v > mG_C/v$ auf stabiles Wachstum geschlossen werden darf. Insgesamt sind diese Abschätzungen bekannt als *Tiller-Kriterium*. Die Herleitung kann auch bei Tiller et al. (1953) nachvollzogen werden.

Grundsätzlich ist bei einer glatten Phasenfront der Konzentrationsausgleich der Schmelze leichter möglich und die Gefahr von *konstitutioneller Unterkühlung* gering (Uecker et al. 1997). Facettierte Bereiche der Grenzfläche sollten sich daher einer veränderten Liquidustemperatur T_L besser anpassen können als makroskopisch rauhe Zonen, die sich durch entsprechende Wachstumsbedingungen ergeben und *konstitutionelle Unterkühlung* begünstigen.

Bemerkung: Die Betrachtungen gelten für den Fall einer ebenen Wachstumsfront. Da man durch Wahl der Züchtungsparameter die Form der Grenzfläche stark beeinflussen kann und diese je nach Temperaturgradienten im Tiegel mehr oder weniger stark durchgebogen ist (Rotationsparaboloid), sind meistens zusätzliche Überlegungen notwendig. Außerdem können konvektive Anteile zum Stofftransport beitragen, was hier jedoch ausgeschlossen worden war (*Grenzschichtmodell*). Für genauere Herleitungen und Kriterien dazu siehe z. B. Wilke & Bohm (1988).

4.5 Segregation

Besitzt eine Schmelzkomponente x einen Verteilungskoeffizienten $k_D(x) \neq 1$, so kommt es wie bereits gesagt zur ihrer Anreicherung oder Verarmung vor der Wachstumsfront und einem exponentiell abfallenden oder ansteigenden Konzentrationsprofil auf den Wert $c_S(x, \infty)$. Im Fall $k_D(x) < 1$ führt dies zu einem über den Wachstumsverlauf zunehmenden Einbau von x in den Kristall. Insbesondere für zahlreiche Dotierstoffe bei der Einkristallzüchtung liegen solche k_D -Werte vor und es ist wichtig, sowohl die augenblickliche Konzentration auf einer Höhe z im Kristall als auch die gesamte, dem Tiegel entnommene Menge Dotierstoff zu kennen.

Letzteres war bei den Züchtungen dieser Arbeit entscheidend, wenn die Dotierung der Kristalle über eine Reihe konstant gehalten werden sollte ohne jedes Mal einen neuen Schmelzansatz machen zu müssen. Die Kenntnis der Konzentration in einem bestimmten Kristallbereich erlaubt zudem die genaue Auswahl von Material für die jeweiligen Anforderungen.

Hat die Schmelze am Anfang die Masse M und ist der bereits kristallisierte Anteil $M_K/M = g$, dann ist der noch flüssige Anteil $1 - g = M_S/M$. $M_S(x, g)$ ist der von g abhängige Rest eines Dotierstoffs x in der Schmelze und $M_{S,0}(x)$ dessen Menge vor Beginn des Kristallwachstums. $c_S(x, g) = M_S(x, g)/M_S = M_S(x, g)/M(1 - g)$ ist der momentane Massenanteil von x an der Restschmelze der Masse M_S . Für den Anteil im Kristall ergibt sich:

$c_K(x, g) = k_D(x)c_S(x, g) = k_D(x)M_S(x, g)/M(1 - g)$. Zu einem festen Zeitpunkt, an dem der Anteil g der Schmelze kristallisiert ist, gilt für den Konzentrationsunterschied zwischen

Schmelze und Kristall $c_S(x, g) - c_K(x, g) = (1 - k_D(x))M_S(x, g)/M(1 - g)$. Diese Differenz entspricht dem Anteil des Dotierstoffs, der an der Phasenfront zurückbleibt und die Anreicherung der Schmelze bewirkt. Es sollte also $dc_S(x, g)/dg = (dM_S(x, g)/dg)/M = (1 - k_D(x))M_S(x, g)/M(1 - g)$ sein. Umformen liefert $dg/M(1 - g) = dM_S(x, g)/(M_S(x, g)(1 - k_D(x))M)$. Integration zwischen 0 und g bzw. zwischen $M_{S,0}(x)$ und $M_S(x, g)$ ergibt dann den Konzentrationsverlauf von x in der Schmelze. Multipliziert mit $k_D(x)$ ergibt sich der Verlauf im Kristall (vgl. auch Scheil 1942):

$$c_K(x, g) = k_D(x) \frac{M_{S,0}(x)}{M} (1 - g)^{k_D(x)-1} \quad (4-9)$$

Dieser Ausdruck ist die sog. *Scheil-Gleichung*, ihre nochmalige Integration nach g zwischen $g = 0$ und $g = g'$ liefert den Massenanteil des im gesamten Kristall eingebauten Dotierstoffs an der ursprünglichen Schmelzmasse M , wenn g' der Massenanteil des gezogenen Kristalls ist. Multiplikation des Ergebnisses mit M ist dann die Masse $M_K(x, g')$ des Dotierstoffs x , die im Kristall der Masse $g'M$ enthalten ist:

$$M_K(x, g') = M_{S,0}(x)(1 - (1 - g')^{k_D(x)}) \quad (4-10)$$

Unter Verwendung von Gleichung (4-10) konnten die Dotierungen der Kristalle über viele Züchtungen hinweg konstant gehalten und bei gleichbleibenden Kristallabmessungen dieselben Konzentrationsprofile wiedererhalten werden.

Man beachte: Bei der Herleitung wurde eine vollständige konvektive Durchmischung der Schmelze angenommen. Ein *diffusives Regime* kann durch Einsetzen von $k_{D, \text{eff}}$ aus (4-7) statt $k_D(x)$ berücksichtigt werden.

4.6 Das Czochralski-Verfahren

Die Methode zur Erzeugung des Kristallmaterials im Zuge dieser Arbeit war das *Czochralski-Verfahren* (nach Jan Czochralski). Es handelt sich dabei um das senkrechte Ziehen eines wachsenden Kristalls aus einer Schmelze, so dass sich die Wachstumsfront (vom absinkenden Schmelzspiegel im Tiegel abgesehen) immer auf der gleichen Höhe befindet. Die notwendige konstante Unterkühlung und Wärmeabfuhr werden dabei durch die von oben in die Schmelze eingebrachte Ziehstange bzw. einen daran befestigten Impfkristall gewährleistet. Letzterer unterstützt auch die Keimbildung und lässt sie an einem definierten Ort stattfinden. Welcher Ort in der Schmelze sich dafür am besten eignet, ergibt sich aus den thermischen Gradienten und wird unten genauer erläutert. Eine bessere Durchmischung der Schmelze und gleichmäßigere Temperaturgradienten laufen auf stabilere Bedingungen beim Kristallwachstum hinaus, weswegen sich die Ziehstange in dauerhafter Rotation befindet. Der Aufkonzentration von Schmelzkomponenten an der Phasenfront wird entgegengewirkt und so z. B. *konstitutionelle Unterkühlung* oder die Dominanz diffusiver Wachstumsprozesse

verhindert (vgl. Abschnitt 4.3). Ein Impfkristall derselben oder zumindest einer chemisch und strukturell eng verwandten Phase wie die zu züchtende Substanz ermöglicht die Vorgabe einer festen Gitterorientierung entlang der Ziehachse, die der neu wachsende Kristall dann auch einnimmt. Um die „Vererbung“ von Kristallbaufehlern im Impfkristall in den anwachsenden Teil zu verhindern, kann der erste Abschnitt des neuen Kristalls zunächst mit einem dünneren Durchmesser als der Impfkristall gezogen werden. So haben Bereiche vom Rand des Impfkristalls keinen Einfluss mehr auf das Wachstum und dortige Versetzungen oder Korngrenzen setzen sich nicht in das neu ankrystallisierte Material fort. Im Extremfall kann dies sonst zur Bildung einzelner Körner mit unterschiedlichen Orientierungen führen. Auch beim Aufsetzen des Impfkristalls auf die Schmelze kann es zu parasitärem Kornwachstum oder Defektbildung durch die plötzlich einsetzende Unterkühlung kommen. Das Abschmelzen des äußeren Bereichs des *Keims* bzw. dessen Verjüngung ist daher in jedem Fall von Vorteil. Man spricht dann vom *Ziehen eines Flaschenhalses*.

Czochralski entdeckte die nach ihm benannte Methode 1916 und wollte zunächst die Kristallisationsgeschwindigkeit von Metallen untersuchen (Czochralski 1918). Erst ab den 1950er-Jahren folgte der Einsatz zur Herstellung von Einkristallen für technische Anwendungen, zunächst Ge (Teal & Little 1950). Neben Ge- und Si-Einkristallen als Halbleiter für die Elektronik sind dies eben vor allem Kristalle für optische Anwendungen. Neben den Laserkristallen fallen darunter Faraday-Isolatoren, Prismen für geometrisch-optische Zwecke, Strahlungsfiler u. a..

Abbildung 4-10 zeigt den schematischen Aufbau einer Züchtungsanordnung nach Czochralski:

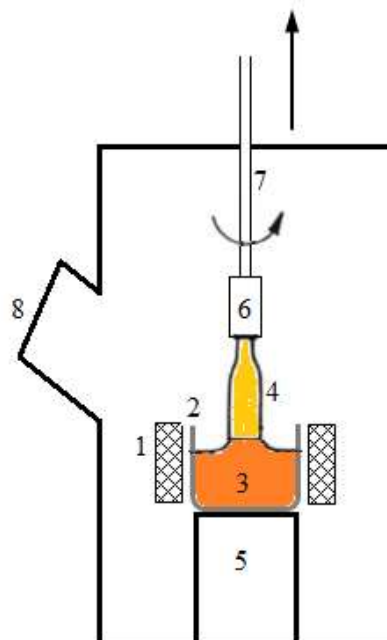


Abb. 4-10. Aufbau für die *Czochralski-Züchtung*: 1 Heizelement, 2 Tiegel, 3 Schmelze, 4 wachsender Kristall, 5 Sockel für den Tiegel (und Isolation, hier nicht dargestellt), 6 Impfkristallhalter, 7 Ziehstange, 8 Einblicköffnung. Dreh- und Ziehrichtung sind durch Pfeile markiert.

4.6.1 Tiegel und Spule

Die Züchtungsanlage besteht aus einer Kammer (Abb. 4-10, 4-13, 4-14), in deren Mitte das Heizelement montiert ist. Oft kommen widerstandsgeheizte Apparate zum Einsatz, im vorliegenden Fall war die Heizung jedoch induktiv, um nur den Tiegel selbst zu heizen. So lassen sich wesentlich höhere Temperaturgradienten in der Schmelze erzeugen als beim Widerstandsheizen. Bei den hohen Züchtungstemperaturen vieler Oxidkristalle ergibt sich darüberhinaus der Vorteil, dass der Heizer selbst nicht so stark erhitzt wird. Entsprechend ist eine Kupferspule ausreichend und man kann auf die Verwendung hochschmelzender Metalle wie Iridium als Heizmaterial verzichten. Unter der Spule befindet sich ein Sockel, der es ermöglicht, den Tiegel in ihrer Mitte zu positionieren.

Es kam stets ein Iridium-Tiegel zum Einsatz. Ir ist ein unter Sauerstoffabwesenheit sehr inertes Metall, das zudem hohe Arbeitstemperaturen von knapp 2000°C problemlos übersteht. Somit kann ein Tiegel über einen langen Zeitraum immer wieder verwendet werden und es treten keine Reaktionen mit der Schmelze oder der Umgebung auf. Lecke lassen sich gut durch Lichtbogenschweißen abdichten. Aufgrund der vergleichsweise hohen Duktilität von Ir (gegenüber anderen infrage kommenden Tiegelmetallen wie z. B. Re) ist dabei die Gefahr der Rissbildung klein. Die verwendeten Tiegel waren überwiegend pulvermetallurgisch hergestellt und wiesen nach 5 – 10 Züchtungen Lecke auf. Interne Versuche zeigten jedoch, dass galvanisch gefertigte Ir-Tiegel eine bis zu zehnfach erhöhte „Lebensdauer“ haben, da das abgeschiedene Metall viel homogener ist. Zum Schutz der Tiegel wurde während der Dauer einer Züchtung ein N₂-Durchfluss von ~ 200 Litern pro Stunde eingestellt.

Während der Züchtung wird auf den Tiegel ein flacher Ring auch aus Ir gelegt um den Durchmesser der Tiegelöffnung nach oben zu verringern und zu große Wärmeverluste durch Abstrahlung zu verhindern (abgestrahlte Wärmeleistung $P_{\text{Strahl.}} = \partial Q_{\text{Strahl.}}/\partial t \sim T^4$). Verunreinigungen der Schmelze durch herabfallende Teile der keramischen Isolation wird so auch vorgebeugt.

Der Tiegel und der Ring werden mittig in den von der Spule umschlossenen Raum gesetzt, um den maximalen magnetischen Fluss durch den Tiegel zu erhalten. Die Tangentialkomponenten des Magnetfeldes werden immer kleiner, je näher man der Spulenmitte kommt (Abb. 4-11). Da der Tiegel mit konzentrischen Isolationskeramiken vom Durchmesser der Spule umgeben wird, begünstigt die zentrische Lage eine radialsymmetrische Temperaturverteilung.

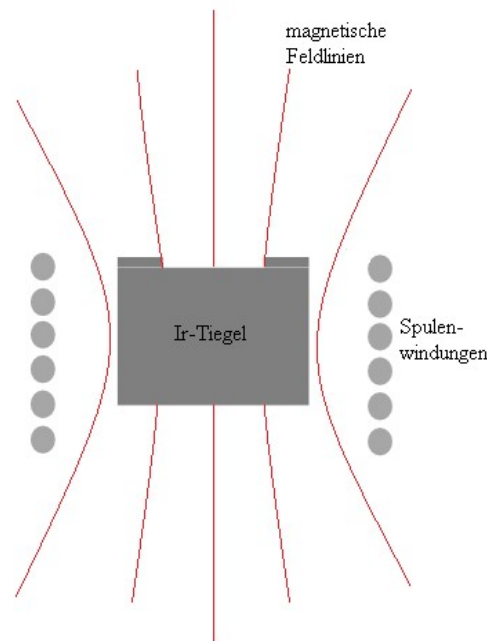


Abb. 4-11. Verlauf der magnetischen Feldlinien und Schmelztiegel in der Spule.

Ein statisches Magnetfeld induziert keine Spannung im leitenden Tiegelmaterial, daher muss sich dieses über die Zeit ändern. Das bewirkte elektrische Feld im Iridium weist geschlossene Feldlinien auf, die Elektronen des Iridiums bewegen sich folglich auf geschlossenen Bahnen. Bei einer periodischen Änderung des Magnetfeldes werden diese Bahnen sogar kreisförmig und man spricht von *Kreisströmen*. Dafür war an der Spule ein Wechselstromgenerator angeschlossen, der eine Leistung bis zu 40 kW liefern konnte bei einer Änderung der Stromrichtung zwischen 3000 und 20000 mal in der Sekunde (3 – 20 kHz).

In den Züchtungen dieser Arbeit wurde meistens mit 23 – 25 % der verfügbaren Leistung gearbeitet (9,2 – 10 kW) und einem Wechselstrom von $f = 8,6$ kHz.

Folglich findet die Wärmeerzeugung in Tiegelwand und -boden statt und der Übergangsbereich der Wand zum Boden ist die heißeste Zone des gesamten Aufbaus, insbesondere also der Schmelze. In der Mitte ihrer Oberfläche hat sie hingegen eine viel tiefere Temperatur. Die Konvektion verläuft daher an der Tiegelwand aufwärts, an der Oberfläche zur Mitte und dort wieder hinab zum Tiegelboden (Abb. 4-12) und es wird klar, warum das *Animpfen* der Schmelze mittig erfolgt: Einerseits ist dort der kälteste zugängliche Punkt und die notwendige Unterkühlung wird leichter erreicht. Andererseits ist dort die Bewegung/der Materialtransport der Schmelze radialsymmetrisch (Kompensation der Strömungen aus jeder Richtung) ebenso wie der thermische Gradient.

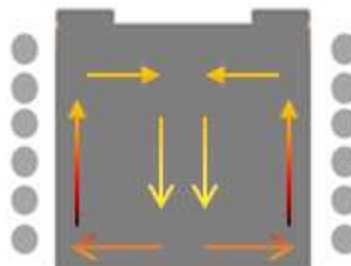


Abb. 4-12. Konvektionsmuster der Schmelze im Tiegel bei induktiver Heizung.

4.6.2 Thermische Isolation

Um den Tiegel herum, aber innerhalb der zylindrischen Spule, isolieren diverse Keramikrohre und Vliese die beheizte Zone gegenüber der kalten Umgebung (Abb. 4-15). Wichtig ist die Verwendung von nichtleitenden Materialien, damit diese nicht ebenfalls in das Magnetfeld einkoppeln. Meistens kommen Al_2O_3 und ZrO_2 zum Einsatz. Bei sehr hohen Temperaturen fließt auch in der Keramik ein Strom, indem Sauerstoffionen über Gitterfehlstellen der Kristallite wandern. Dabei kann die Isolation schmelzen und zumindest wird das idealerweise radialsymmetrische Temperaturprofil durch die inhomogene Leitfähigkeit der Keramik stark gestört. ZrO_2 weist aber verschiedene Phasenübergänge auf, die bei einem Temperaturwechsel von fast 2000°C ablaufen. Dadurch kann es zur Zerstörung der Keramik kommen. Um dem entgegenzuwirken, erfolgt die Zugabe eines zwei- oder dreiwertigen Kations (z. B. Mg^{2+} oder Y^{3+} (Friatec 2016)), womit eine größere Stabilität erreicht wird. Die Hochtemperaturphase bleibt so in weiten Teilen metastabil erhalten (Beck 1998). Der Ladungsunterschied zwischen Zr^{4+} und dem Stabilisatorion führt jedoch zur verstärkten Fehlstellenbildung und die Ionenleitfähigkeit steigt stark an. ZrO_2 besitzt zwar den höheren Schmelzpunkt als Al_2O_3 , neigt aber wegen der notwendigen Stabilisierung eher zur Ionenleitung. Da jedoch keine Anzeichen für Ionenleitung in der Keramik erkennbar waren, konnte der höhere Schmelzpunkt ausgenutzt und für den inneren Teil der Isolation ZrO_2 verwendet werden. Im kühlen äußeren bzw. oberen Bereich war dies hingegen Al_2O_3 .

Der Tiegel steht im Rohr daher auf einer Schüttung ZrO_2 -Granulat, dessen hohe Porosität die Wärmeleitung zusätzlich unterbindet. Ein ZrO_2 -Vlies umgibt Tiegel und Schüttung zylindrisch und wird nach außen durch ein Al_2O_3 -Keramikrohr mit annähernd Spulendurchmesser gestützt. Oberhalb der Spule folgt ein weiteres Keramikrohr (meistens in Kombination mit Vlies) als passiver Nachheizer um den Temperaturgradienten um den wachsenden Kristall herum nicht zu steil werden zu lassen. Andernfalls können sich Risse bilden und den Kristall zerstören oder die nutzbaren Bereiche werden zu klein. Ein flacherer Temperaturgradient über der Schmelze sorgt auch für stabilere Konvektion im Tiegel und vermeidet Turbulenzen. Auf dem Nachheizer selbst liegt ein keramischer Deckel mit kleinem Loch in der Mitte, wo die Ziehstange hindurchläuft, und ganz obenauf folgt eine Lage Al_2O_3 -Vlies. Die Kammerinnenwand selbst ist metallisch beschichtet, um Wärmestrahlung an den Wänden reflektieren zu können und verfügt ebenso über ein zentrales Loch für die Ziehstange an ihrer Oberseite.

Die Ziehstange ist an einem verfahrbaren Ziehkopf direkt über der Züchtungskammer montiert und ihre Aufhängung mit einer empfindlichen Waage verbunden, um bei der Züchtung die tatsächliche Gewichtsänderung mit der gewünschten abgleichen zu können. Dies ist wichtig, um den Kristall gleichmäßig und mit einer bestimmten Form wachsen lassen zu können, wofür aus Kristalldichte, gewünschter Kristalldimensionierung (\rightarrow Volumen) und Ziehgeschwindigkeit die Sollwachstumsrate ermittelt wird. Zu schnelles bzw. zu langsames Wachstum oder gar Materialverlust lassen auf eine zu hohe oder zu niedrige Temperatur schließen, was durch entsprechende Steuerung der Heizleistung ausgeglichen werden kann. Man nennt eine solche Eingriffsmöglichkeit *Durchmesserkontrolle*, sie erfolgte in dieser Arbeit automatisch mittels eines PID-Reglers.

Abb. 4-13 zeigt eine typische Anlage zur Durchführung von Czochralski-Züchtungen.

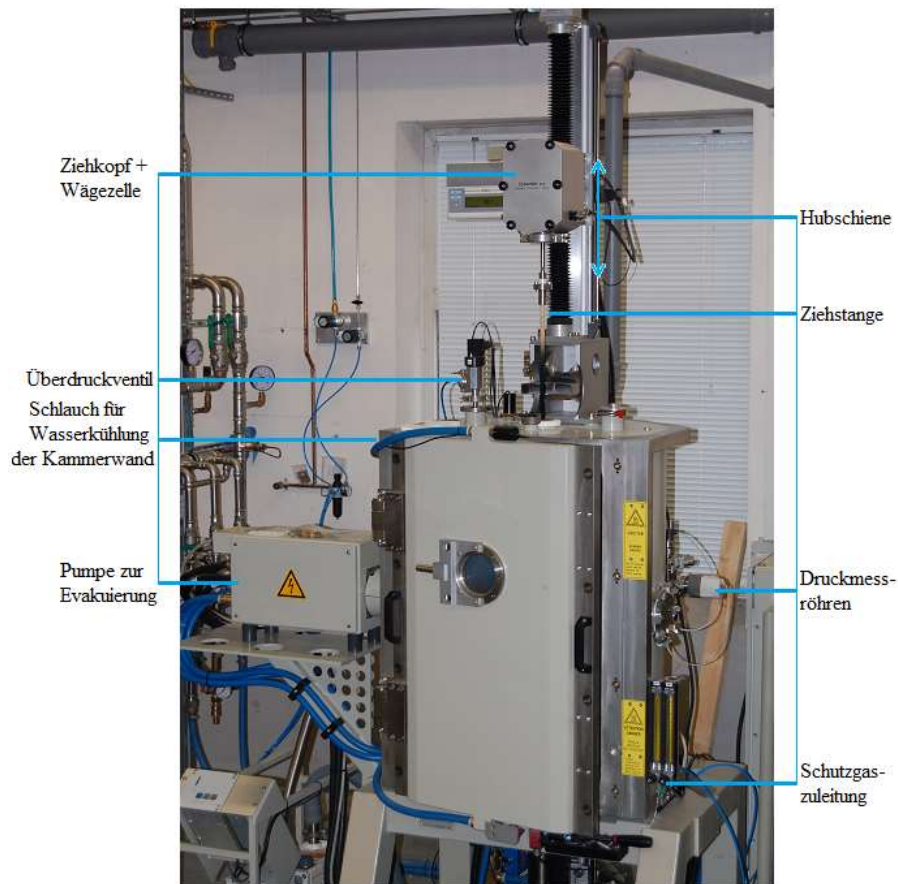


Abb. 4-13. Czochralski-Züchtungsanlage wie sie für die Züchtungen dieser Arbeit verwendet wurde.

Die oben geschilderten Details der Züchtungskammer und des Aufbaus innerhalb der Spule können den nächsten Abbildungen entnommen werden.



Abb. 4-14. Blick in den Innenraum der Züchtungsanlage mit Spule, Isolationsaufbau und Ziehstange.

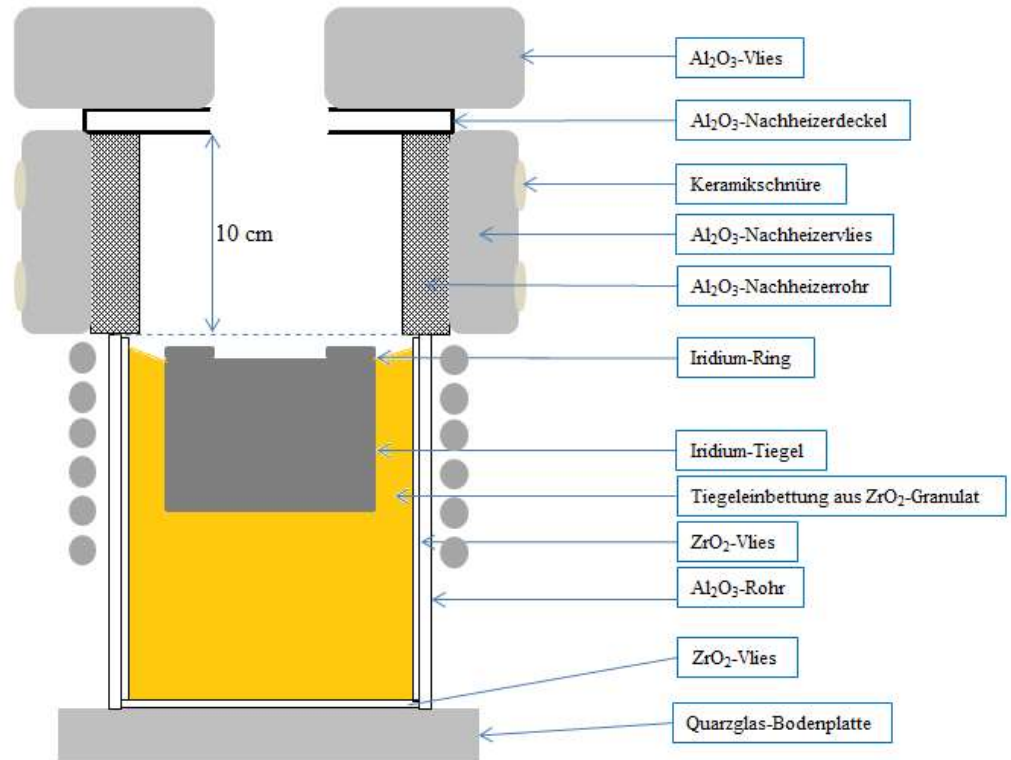


Abb. 4-15. Isolationsaufbau in der Spule mit durchgeführter Ziehstange (links) und maßstäbliche Querschnittszeichnung mit den einzelnen Isolationsbestandteilen (rechts).

4.6.3 Tiegeelfüllung

Der Tiegel enthielt die (bis auf beabsichtigte Variationen) stöchiometrische Schmelzzusammensetzung Yb:CaGdAlO_4 bzw. Yb:CaYAlO_4 durch die Befüllung mit den oxidischen Ausgangsmaterialien. Als Edukte wurden CaCO_3 , Al_2O_3 , Gd_2O_3 und Yb_2O_3 in Pulverform mit Reinheiten von 99,99 – 99,999 % verwendet (CaCO_3 zersetzt sich etwa bei der halben Schmelztemperatur von 1750°C in CaO und CO_2 , letzteres entweicht als Gas). Die Einwaage entsprechender Mengen geschah in einem Kunststoffbehälter, worin sie dann mit einem Taumelmischer etwa eine Stunde lang vermengt wurden. Das homogenisierte Gemenge wurde dann in den Tiegel gefüllt und mit einem Stößel mechanisch verdichtet. Die benötigte Einwaagemenge ergab sich aus dem Tiegelvolumen und der bekannten Kristalldichte unter der Annahme, dass die Schmelze 80 % der Festkörperdichte aufweist. Die Einwaage richtet sich nach einem möglichst hohen Füllstand des Tiegels, da so größere Temperaturgradienten und stabileres Wachstum erreicht werden. Zwischen den Pulverkörnern ist niemals das Porenvolumen durch händisch ausgeübten Druck ganz zum Verschwinden zu bringen, deshalb konnte mit dem beschriebenen Vorgehen immer nur etwa ein Drittel des Startmaterials in den Tiegel eingefüllt werden. Der Rest wurde dann meistens nach Aufschmelzen des Tiegelinhalts durch einen Quarzglasrichter von oben durch die Öffnung für die Ziehstange in den Tiegel geschüttet. Hierbei besteht die Gefahr, dass ein Teil des Pulvers durch die Konvektion der Züchtungsatmosphäre verblasen wird und nicht in den Tiegel gelangt. Bei hohen Anforderungen an die Genauigkeit der Einwaagen oder bei

geringen Mengen wurde daher die Pulvereinfüllung und Verdichtung bei Raumtemperatur vorgezogen und der Aufschmelzvorgang ggf. mehrmals wiederholt.

Verteilungskoeffizienten $k_D(x) \neq 1$ verursachen die Änderung der Schmelzzusammensetzung über die Züchtung. Selbst bei genauesten Nachwaageberechnungen treten Materialverluste beim Einfüllen auf, so dass sich über den Lauf der Züchtungen eine immer wieder nachgefüllte Restschmelze von der gewünschten Zusammensetzung i. d. R. entfernt. Verunreinigungen haben meistens $k_D(x) \ll 1$ und reichern sich ebenfalls in der Schmelze an. Soll dann noch die Dotierung verändert (besonders, falls zu verringern) oder eine andere Verbindung gezüchtet werden, so ist es notwendig, die erstarrte Restschmelze aus dem Tiegel zu entfernen. Dazu wurde ein Pressluftmeißel verwendet und in einigen Fällen der Schmelzrest mit einer Propangasflamme bis zur Glut erhitzt und unter kaltem Wasser abgeschreckt. Diese mechanische Belastung macht oft zusätzliche Tiegelreparaturen erforderlich. Zur Beseitigung letzter Rückstände der Restschmelze und metallischen Abriebs des Meißels kam der Tiegel nach Abschluss aller Reparaturen nochmals für einen Tag in ein Bad aus 12 %-iger Salzsäure.

4.6.4 Die geometrische Gestalt der Wachstumsfront

Wie die Phasengrenze Schmelze-Kristall geformt ist, hat entscheidende Auswirkungen sowohl auf Durchmesser und Facettenausbildung als auch auf den internen, vom Idealkristall abweichenden Aufbau, die sog. *Realstruktur*.

Kristallisation findet nun an den Punkten statt, an denen die Tiegelfüllung die Schmelztemperatur der Substanz erreicht, kältere Zonen sind bereits mit Kristallmaterial ausgefüllt. Daher zeichnet die Wachstumsfront Lage und Form der *Schmelzpunktisotherme* nach. Die Schmelze im Tiegel befindet sich etwas oberhalb der Schmelztemperatur, so dass die *Schmelzpunktisotherme* vor dem Einbringen des Impfkristalls („*Animpfen*“) höher als die Schmelzoberfläche liegt. Sobald jedoch genügend Wärme über Impfkristall und Ziehstange abgeführt wird, verlagert sie sich in die Schmelze hinein und der Kristall wächst, bis er sie erreicht hat. Sie reicht dort umso tiefer, je größer die in der Schmelze vorhandenen thermischen Gradienten sind. Umso größer sind dann auch die seitwärtigen Unterschiede der Wachstumsgeschwindigkeit und die Grenzfläche wird ein zunehmend steileres Rotationsparaboloid. Man spricht von einer großen *Durchbiegung*. Liegt die *Schmelzpunktisotherme* genau auf der Schmelzoberfläche, so findet kein Wachstum statt und bei einer stark überhitzten Schmelze kann sie innerhalb des Impfkristalls verlaufen, der dann bis dorthin abschmilzt. In allen diesen Fällen wird sich ein neuer statischer Zustand einstellen, in dem die Phasengrenze der *Schmelzpunktisothermen* folgt. Beginnt man jedoch, den Impfkristall nach oben zu ziehen, so benetzt die Schmelze seine Unterseite und wird mit angehoben, es bildet sich der sog. *Schmelzmeniskus*. Die Isothermen ändern im Gegensatz zum Meniskus ihre Lage nicht (\rightarrow Unterkühlung; muss im *Ostwald-Miers-Bereich* liegen, Abschnitt 4.1.2) und die Phasenfront verschiebt sich erneut nach unten, so dass zusätzliches Kristallmaterial anwächst. Durch fortlaufendes Ziehen wird so ein kontinuierliches und gerichtetes Kristallwachstum erreicht, das die Vorteile der *heterogenen Keimbildung* ausnutzt

ohne durch spontane Keimentstehung beeinträchtigt zu werden. Dies ist der eigentliche Wirkmechanismus des *Czochralski-Verfahrens*.

Stimmen Zieh- und Wachstumsgeschwindigkeit überein, so wird der Impfkristall unter Beibehaltung seines Durchmessers verlängert. Zieht man den Kristall sehr schnell nach oben, so ist die Benetzung des Impfkristalls mit Schmelze unvollständig und der Durchmesser des Kristalls nimmt ab (gleiches passiert, wenn der Temperaturgradient in der Schmelze sehr gering ist, schwache *Durchbiegung* oder ebene Wachstumsfront). Zieht man sehr langsam, so ist die Benetzung vollständig und der Kristalldurchmesser bleibt gleich oder nimmt sogar zu (entspricht einem großen Temperaturgefälle der Schmelze, große *Durchbiegung*).

Der Zusammenhang von Meniskusform und Kristalldurchmesser ist in Abb. 4-16 dargestellt.

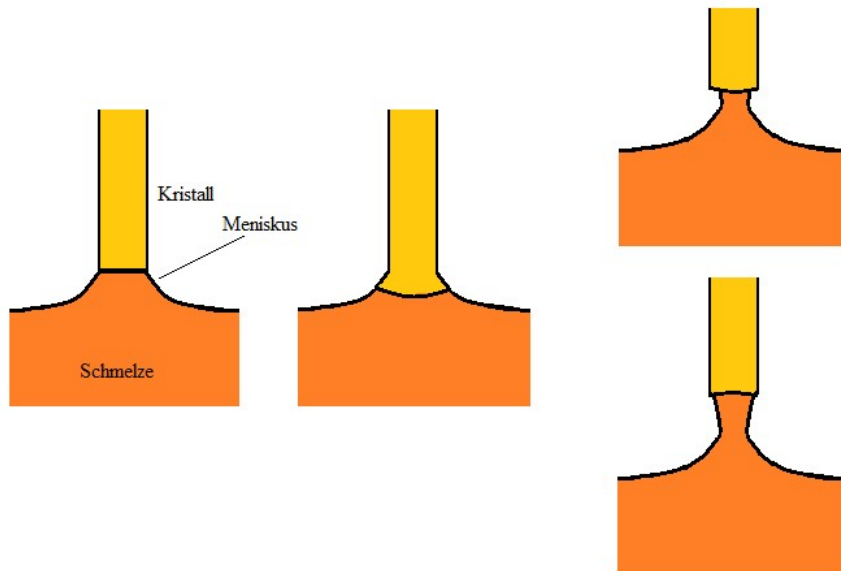


Abb. 4-16. Meniskusform und Kristalldurchmesser: Zieh- und Kristallisationsgeschwindigkeit gleich ($v_Z = v_K$)
 → konstanter Durchmesser des Kristalls (links). $v_Z < v_K$ → Durchmesser nimmt zu (Mitte). $v_Z > v_K$ →
 Durchmesser nimmt ab (rechts oben). Zu geringer Temperaturgradient in der Schmelze →
Schmelzpunktisotherme verlagert sich in den Kristall, der dann schmilzt (rechts unten).

Die *Durchbiegung* kann man ebenso mit der Rotationsgeschwindigkeit beeinflussen. Sehr schnelles Drehen befördert die Schmelzkonvektion, Temperaturgradient und Phasenfront werden steiler. Langsames Drehen hat keinen so ausgeprägten Effekt und führt zu geringeren *Durchbiegungen*. Dafür spielt jedoch nur die primäre, aus thermisch bedingten Dichteunterschieden resultierende sog. *Schwerkraftkonvektion* der Schmelze eine Rolle.

Bei besonders schneller Rotation des wachsenden Kristalls können kühlere Schmelzbestandteile aus der Tiegelmitte auf den Rand zu befördert werden und es entsteht ein umgekehrtes Transportmuster in der Schmelze. Einmal induziert (material- und gradientenabhängige Grenzrotationsrate), lässt diese *erzwungene Konvektion* die *Durchbiegung* wieder abnehmen. In den Züchtungen dieser Arbeit spielte ein solcher Effekt jedoch keine Rolle, da die Kristalle stets mit geringeren Frequenzen gedreht wurden.

Je mehr Kristallmaterial angewachsen ist, umso mehr wird die Wärmeableitung gegenüber der Zeit direkt nach dem *Animpfen* durch den Kristall selbst bestimmt. Um Lage und Form der *Schmelzpunktisotherme* konstant zu halten, ist daher eine langsame Erhöhung der

Rotationsrate oft hilfreich. Insbesondere bei sehr dunkel gefärbten Kristalle spielt dies eine Rolle.

Bei der Herstellung von Probenmaterial ist zu bedenken, dass das Konzentrationsprofil eines Dotierstoffs x immer der Form der Wachstumsfront folgt. Daher existiert nicht nur ein axialer ($k_D(x) \neq 1$), sondern auch ein radialer Konzentrationsgradient und die *Durchbiegung* des Kristalls gibt einen Hinweis auf den Verlauf von Flächen gleicher Konzentration.

Je komplizierter der Kristall bzw. sein Wachstumsmechanismus ist (z. B. vierteilige strukturelle Baueinheiten, inkongruentes Verhalten, *konstitutionelle Unterkühlung*), umso langsamer ist seine Kristallisations- und daher die mögliche Ziehgeschwindigkeit. Elementare Metalle (*konstitutionelle Unterkühlung* unmöglich) können z. B. mit bis zu 100 mm/h gezogen werden, viele Oxidkristalle mit 1 – 2 mm/h und inkongruent schmelzende Materialien sogar nur mit 0,1 mm/h (Wilke & Bohm 1988).

Die Wahl einer Ziehgeschwindigkeit ist nicht nur vom Gedanken an die Wärmeableitung und den Kristalldurchmesser (1) getrieben, sondern muss ebenso der Vermeidung *konstitutioneller Unterkühlung* (2) Rechnung tragen (*Tiller-Kriterium*, Abschnitt 4.4). Ebenso wird die Kristallqualität von der Ziehgeschwindigkeit beeinflusst, je nachdem ob in Züchtungsrichtung *atomar glattes* oder *rauhes* Wachstum vorherrscht (3) (Abschnitte 4.2.1, 4.2.2). Es konkurrieren also verschiedene Aspekte und nicht immer existiert eine feste Ziehgeschwindigkeit, die diesen drei Punkten gleichzeitig gerecht wird.

Die *Durchbiegung* hat entscheidende Auswirkungen auf die *Realstruktur* des gezüchteten Materials. Da der Kristall immer senkrecht zur *Schmelzpunktisotherme* wächst, werden vorhandene Störungen bei einer konvexen Phasenfront seitlich aus dem Material herauswachsen (4), so dass sich aus diesem Blickwinkel große Krümmungen an der Grenzfläche eignen.

Je nachdem, welche Formen $\{hkl\}$ tangential zur Wachstumsfront liegen, bestimmt das Wachstumsverhalten auf diesen Netzebenen die Kristallisation. Einzelne Bereiche der Phasenfront können rauhes Wachstum, andere wiederum glattes Wachstum bevorzugen und es kommt dort zur Facettenbildung. In ersteren Zonen ist die Wachstumsgeschwindigkeit proportional zur Unterkühlung (Abschnitt 4.2.2), die gegenüber dem Temperaturgradienten in der Schmelze klein ist. Demnach folgt die Wachstumsfront in rauh wachsenden Bereichen annähernd exakt der *Schmelzpunktisotherme*. Dagegen ist auf glatt wachsenden Bereichen eine deutlich größere Unterkühlung der Schmelze erforderlich, das Wachstum bleibt hinter der *Schmelzpunktisotherme* zurück und wird instabil. Zudem erhöht sich dann die Gefahr der *konstitutionellen Unterkühlung*, weswegen in oder an einem facettierten Bereich oft Einschlüsse vorhanden sind, die im Rest des Kristalls nicht auftreten (Abb. 4-17). Im Kristallvolumen finden sich also von unterschiedlicher Wachstumskinetik geprägte Zonen mit von einander abweichender *Realstruktur*, die man *Kerne* nennt. Die Verteilung eines Dotierstoffs innerhalb eines *Kerns* kann sich von umliegenden Bereichen unterscheiden und an den Grenzbereichen kommt es zu Verspannungen. Oft muss daher bei der Fertigung darauf

geachtet werden, Material aus den *Kernen* oder deren Rändern zu vermeiden um definierte und gleichbleibende Eigenschaften im Werkstück zu erhalten. Facettenbildung an der Wachstumsfront ist also meistens unerwünscht. Durch die passende Einstellung der Durchbiegung kann man versuchen, facettierte Bereiche möglichst klein zu halten und nur rauh wachsende Bereiche tangential zur Wachstumsfront anliegend zu haben. Alternativ kann durch hohe Rotationsraten eine flache Grenzfläche auf einer Facette erzeugt werden, deren kinetische Eigenschaften dann den gesamten Kristallquerschnitt dominieren. Schließlich ist sehr langsames Ziehen eine Möglichkeit, trotz Facettenwachstums eine ausreichende Kristallqualität zu erreichen.

Kennt man die morphologisch bedeutenden Flächen des Kristalls, so kann bei störender *Kernbildung* der Form $\{hkl\}$ auch eine Züchtungsrichtung gewählt werden, in der die entsprechenden Flächen nirgends auf der Wachstumsfront liegen. Zeigen die Senkrechten auf solche Flächen radial von der Züchtungsachse weg, so erhält der Kristall eine facettierte Mantelfläche, was jedoch keine *Kernbildung* mehr nach sich zieht.

Den Idealfall stellt also eine unfacettierte, makroskopisch rauhe und wegen (4) deutlich konvexe Wachstumsfront dar. Zusammen mit den Punkten (1) – (3) sind also ausreichend langsame Ziehgeschwindigkeiten und nicht zu geringe Rotationsraten empfehlenswert. Die eingestellte Durchbiegung sollte der Facettenbildung so wenig Raum wie möglich lassen.

4.7 Die Wachstumsfront bei CALGO/CALYO

Aufgrund der hohen Wärmeleitfähigkeit von CaGdAlO_4 und CaYAlO_4 (Tab. 2-8) ist Punkt (1) aus Abschnitt 4.6.4 der am wenigsten problematische. Da beide Materialien annähernd kongruent schmelzen, sollte die *konstitutionelle Unterkühlung* (2) aufgrund von Zusammensetzungsänderungen der Schmelze ebenfalls keine großen Schwierigkeiten bereiten. Da die Kristallstruktur eine hohe Packungsdichte aufweist, ist mit *atomar glattem* und daher grundsätzlich langsamem Wachstum zu rechnen. Bei Züchtungen mit 1 mm/h herrscht stabiles Wachstum vor, so dass (3) berücksichtigt wird. Bei der Züchtung $\parallel \langle 100 \rangle$ auftretende $\{101\}$ -Facetten sind unter den typischen Züchtungsbedingungen (Tab. 4-1) stets klein (Abb. 2-4, 4-17), die *Kernbildung* bleibt lokal begrenzt. Andere Normalen auf morphologisch bedeutende Netzebenen stehen stets senkrecht zu $\langle 100 \rangle$ und bestimmen lediglich die Mantelfläche (Woensdregt et al. 1997). Da sich mit 12 – 18 Umdrehungen pro Minute im Isolationsaufbau aus Abb. 4-15 immer eine konvexe Wachstumsfront einstellte, kann man das Herauswachsen von Gitterfehlern annehmen und (4) wäre erfüllt.

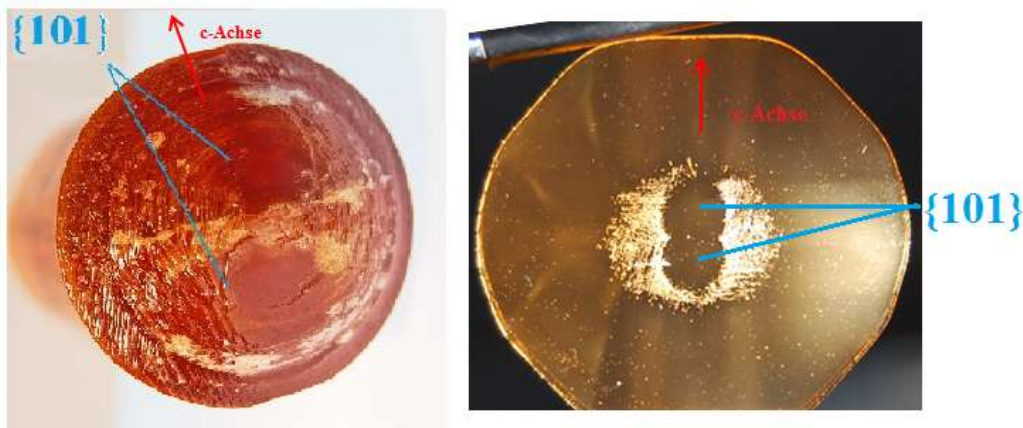


Abb. 4-17. Konvexe rauhe Wachstumsfront eines CaGdAlO_4 -Kristalls mit Facetten vom Typ $\{101\}$ (links) und polierte Kristallscheibe mit sich häufenden Einschlüssen um den korrespondierendem $\{101\}$ -Kern (rechts).

Die verwendeten Züchtungsparameter sollten also eine hinreichend gute Kristallqualität/*Realstruktur* liefern.

Das Auftreten gleichmäßig verteilter feiner Einschlüsse im gesamten Kristall (in und außerhalb des *Kerns*) widerspricht zudem der Annahme, sie rührten aus der unterschiedlichen Anwachsenkinetik in den rauhen und glatten Bereichen der Phasenfront her (die größeren rund um den *Kern* sehr wohl). Wegen des kongruenten Schmelzens scheidet auch die *konstitutionelle Unterkühlung* (2) als Ursache aus, so dass ihr Ursprung kaum in den „falschen“ Züchtungsbedingungen zu suchen ist. In gewissen Grenzen variierte Parameter wie die thermischen Gradienten, Ziehgeschwindigkeit und Rotationsrate sollten also auf die Einschlussdichte einen eher geringen Einfluss haben, so dass sich die Untersuchungen dieser Arbeit hauptsächlich auf die Schmelzstöchiometrie konzentrierten.

4.8 Standardzuchtungsbedingungen

Um die Zuchtungsbedingungen möglichst vollständig zu charakterisieren, sind die axialen Temperaturgradienten in Ziehrichtung bei schmelzflüssigem Tiegelinhalt gemessen worden. Dies geschah mit einem Pt-Rh-Thermoelement, das am Ziehkopf (Abb. 4-13) montiert und somit höhenverstellbar war. Der in Abb. 4-15 gezeigte Aufbau, mit dem rissfreie Kristalle gezüchtet werden konnten, weist den in Abb. 4-18 gezeigten Temperaturverlauf auf:

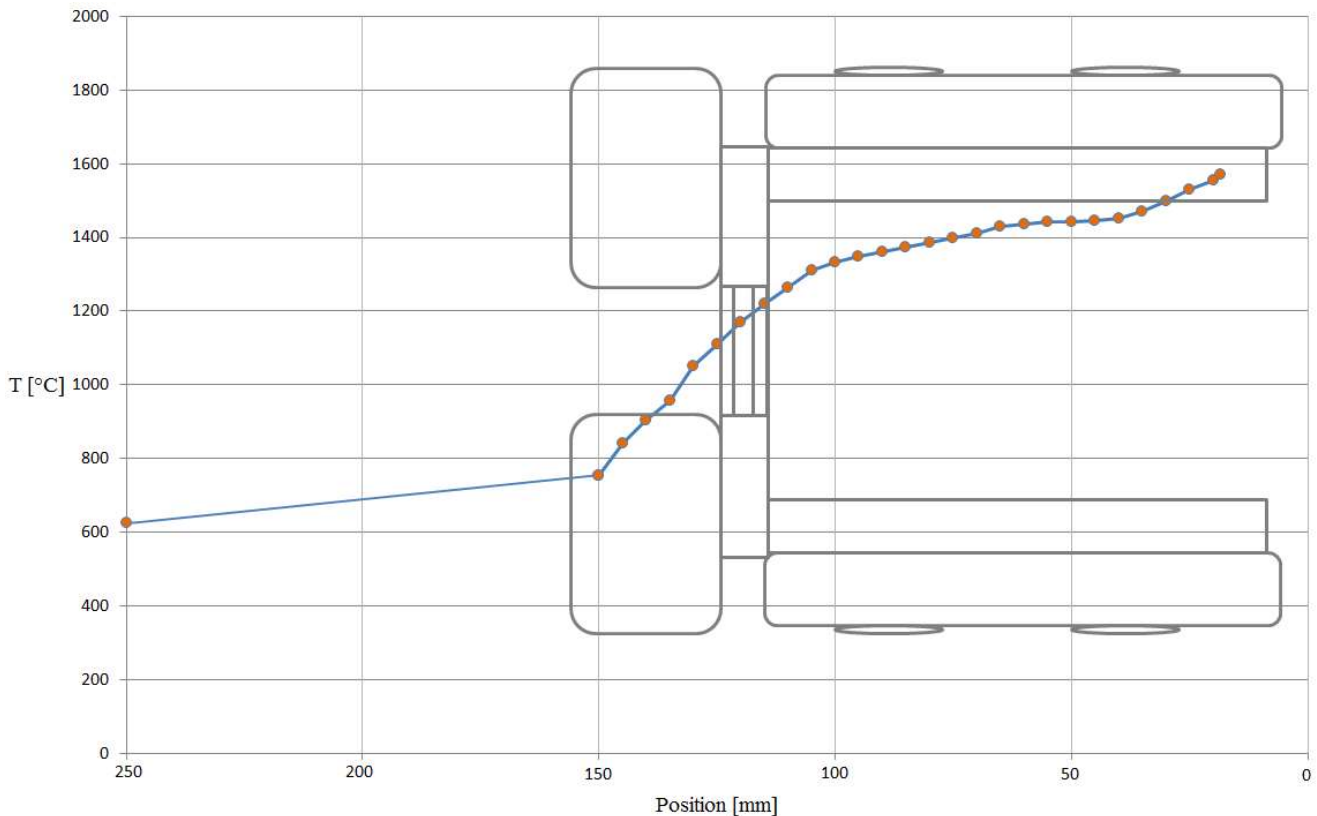


Abb. 4-18. Temperaturabnahme mit zunehmender Höhe über dem Tiegel im Isolationsaufbau von Abb. 4-15.

Die Messpunkte sind orange markiert, Nachheizer, Nachheizerdeckel und Vlies sind maßstabsgetreu mit grauer Farbe eingezeichnet. Die Höhe 0 mm entspricht dem Tiegeloberrand. Bei der Messung befand sich der Tiegelinhalt im schmelzflüssigen Zustand, so dass der gezeigte Verlauf ungefähr dem Zustand während der Züchtung entspricht.

Man erkennt innerhalb des Aufbaus drei verschiedene Bereiche. Nahe am Tiegel, an der Grenze zwischen Nachheizer und Tiegelisolation (0 – 30 mm), beträgt der durchschnittliche Gradient $7,2^{\circ}\text{C}/\text{mm}$. Innerhalb des Nachheizers liegt eine Zone mit relativ geringem Abfallen der Temperatur (30 – 100 mm). Der Gradient liegt dort bei $3^{\circ}\text{C}/\text{mm}$. Die größte Temperaturänderung von $13^{\circ}\text{C}/\text{mm}$ findet man schließlich zwischen Nachheizer und dem oberen Ende des Aufbaus (100 – 155 mm). Der grundsätzliche Verlauf mit drei klar verschiedenen Bereichen stimmt mit den Verhältnissen überein, die von Reiche et al. (1985) beschrieben werden. Ein Gradient von $1 - 2^{\circ}\text{C}/\text{mm}$ wird dort beim Übergang in den (aktiven) Nachheizer angegeben, weswegen der Verlauf etwas flacher als beim hier verwendeten passiven Nachheizer ist.

Mit dem bis hier beschriebenen Verfahren und der Züchtungsanordnung aus Abb. 4-15 können Yb:CaGdAlO₄- und Yb:CaYAlO₄-Kristalle ohne makroskopische Mängel gezüchtet werden, so dass diese Bedingungen als Standardbedingungen bezeichnet werden. Tab. 4-1 stellt sie zusammen. Die Arbeitsschritte und Zeitdauern von einer Züchtung bis zur nächsten können Abb. 4-19 entnommen werden.

Tab. 4-1. Züchtungsparameter zu Beginn dieser Arbeit (sog. Standardbedingungen)

Parameter	„Wert“
Tiegelmaterial	Iridium
Isolation am Tiegel (Abb. 4-15)	ZrO ₂
Isolation Außenbereiche (Abb. 4-15)	Al ₂ O ₃
Einwaage	stöchiometrisch
Schmelzmasse	1116,8 g
Heizung	induktiv
Heizleistung	9 – 10 kW
Atmosphäre	N ₂ (Fluss: 200 l/h)
Ziehgeschwindigkeit	1 mm/h
Rotationsgeschwindigkeit	12 RPM
Impfkristall	Yb:CALGO
Züchtungsrichtung	<100>
Homogenisierungszeit der Schmelze	24 h
Abkühldauer	24 h

Die Überprüfung der Orientierung der Impfkristalle (meistens <100>, vgl. jedoch auch Tab. 5-14) kann durch das Erstellen von Laue-Aufnahmen und anschließenden Vergleich mit den in Anhang A 2 gezeigten Bildern geschehen.

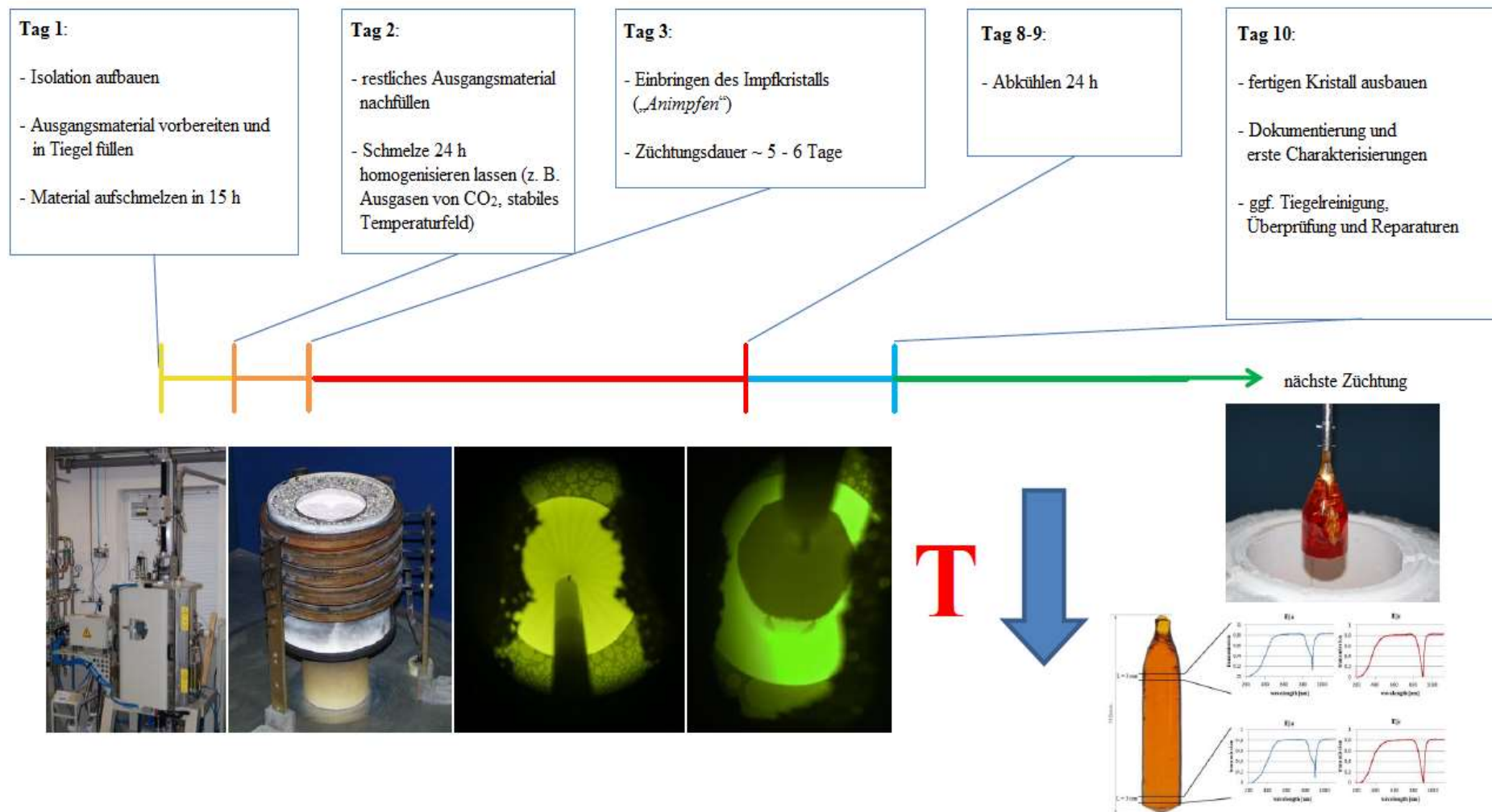


Abb. 4-19. Zeitlicher Ablauf einer *Czochralski-Züchtung*. Das linke grüne Bild zeigt die Schmelze mit Konvektion nach dem *Animpfen*, rechts davon ist der wachsende Kristall zu sehen. Die Spektren rechts unten stehen sinnbildlich für die Kristallcharakterisierung (siehe Kap. 5 + 6).

5. Züchtungsexperimente

Unter Verwendung der in Tab. 4-1 aufgeführten Parameter sind zu Beginn der Arbeit zunächst einige Züchtungen durchgeführt worden, um ein Bezugsmaterial zur Verfügung zu haben. Mit den typischen Eigenschaften jener Kristalle wurden alle Materialveränderungen bei variierten Züchtungsbedingungen verglichen. Abb. 5-1 zeigt zwei solche Referenzkristalle.

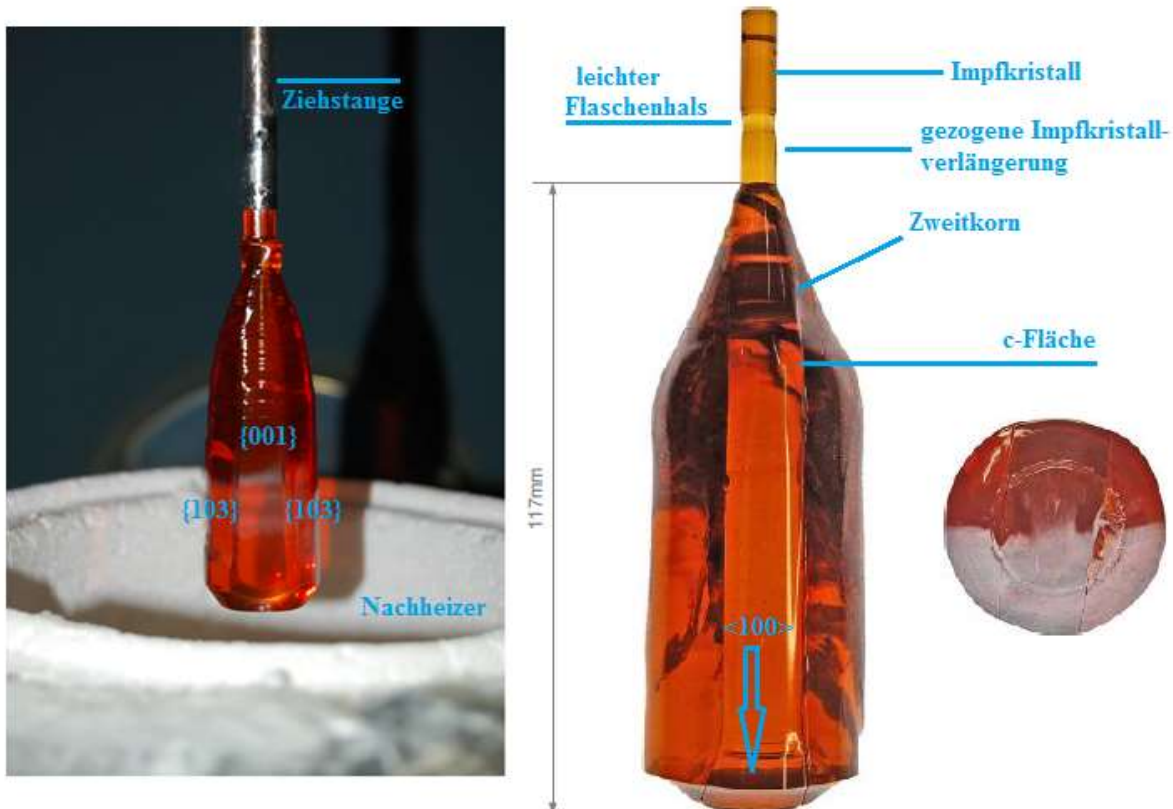


Abb. 5-1. Calgo-Kristalle gezüchtet unter den Bedingungen von Tab. 5-1. Der blaue Pfeil weist in Züchtungsrichtung $\langle 100 \rangle$. Linker und rechter Kristall sind nicht dasselbe Individuum, die Querschnittsaufnahme gehört jedoch zum rechten Kristall. Man beachte auch die intern zerissenen Zweitkörner rechts.

Das linke Bild zeigt die Situation beim Öffnen der Züchtungsanlage, wenn der Kristall noch mit der Ziehstange verbunden ist.

Auffälligstes Merkmal ist seine dunkelorange Färbung und die bereits in Abb. 2-4 beschriebene typische Facettierung ($\{103\}$, $\{001\}$; vgl. Woensdregt et al. 1997). Da das Material von sich aus keine färbenden chemischen Bestandteile hat (vgl. Kapitel 6), ist ein für sichtbares Licht vollkommen transparenter Kristall zu erwarten. Die Farbe weist somit auf untypische Absorptionen und folglich Energieverluste hindurchgehender Strahlung hin, so dass die Entwicklung farbloser Kristalle wichtig erschien. Als Ursache kommen neben eventuellen Verunreinigungen insbesondere Gitterdefekte wie z. B. Fehlstellen infrage.

Das rechte Bild zeigt die ebenfalls häufig auftretende Bildung von Rissen und Zweitkörnern. Bereits ab dem Bereich der Durchmesserzunahme am Kristallanfang können bei ungünstigen

thermischen Bedingungen Zonen mit einer anderen als der durch den Impfkristall vorgegebenen Orientierung entstehen, was stets auf den c-Flächen eines richtig orientierten Mittelteils geschieht. Da dieses Phänomen noch nicht in der gezogenen Impfkristallverlängerung auftritt (durch die das seitliche Herauswachsen von Störungen vor Beginn der Durchmesserzunahme unterstützt wird), könnte es mit einer zu schnellen oder zu langsamen Durchmesserzunahme bzw. falscher Leistungsregelung währenddessen zusammenhängen. Verschiedene Öffnungswinkel des kegelförmigen oberen Kristallbereichs können bei diesem Problem helfen.

Zur Vermeidung von Wachstumsstörungen wie der Zweitkornbildung schon am Impfkristall wird üblicherweise ein leichter *Flaschenhals* gezogen (Abschnitt 4.6). Er ist im Bild 5-1 ebenfalls erkennbar. Die Zweitkörner stehen gegenüber dem zentralen Kristallbereich unter starker Spannung, so dass sie intern zu Rissbildung neigen und auch das richtig orientierte Mittelstück mitunter zerstören. Andererseits konnte bei stark ausgeprägten c-Facetten wie im linken Bild in Abb. 5-1 oder auch Abb. 2-4 immer ein rissfreier Kristall erhalten werden.

Große c-Flächen sprechen für eine geringe Wachstumsgeschwindigkeit $\llangle 001 \rangle$, ein flacher radialer Temperaturgradient und/oder eine langsame Dickenzunahme in der Schulter/geringer Öffnungswinkel scheinen also von Vorteil zu sein. Ein Vergleich der Kristalle in Abb. 5-1 stützt die Annahme, wenn man die Schulterwinkel beider Exemplare vergleicht.

Neben der orangen Farbe ist die Vermeidung der Risse und Sekundärkörner der zweite wichtige Arbeitspunkt bei der Optimierung der Kristallqualität.

Der dritte wesentliche Aspekt wird erst bei der Herstellung polierter Kristallpräparate sichtbar. Im gesamten Volumen entstehen kleine, fein verteilte Einschlüsse in wechselnder Dichte. Hinzu können deutlich größere, aber auch wesentlich seltener auftretende Fremdphasen kommen. Diese Partikel setzen die optische Transparenz des Materials herab und können als Streuzentren für Licht wirken (Abb. 5-2), so dass die Anwendbarkeit als Laserkristall eingeschränkt ist. Die Eliminierung dieser Streuzentren erschien daher von großer Bedeutung. Ihre Präsenz scheint mit einer gewissen Unstöchiometrie der Kristalle einherzugehen und könnte mit der Bildung von Farbzentren zusammenhängen.

In Abb. 5-1 ist zusätzlich noch der Querschnitt des rechten Kristalls zu sehen. Die Zweitkörner auf den c-Flächen sind so groß, dass sich die sonst an der Wachstumsfront auftretenden $\{101\}$ -Facetten (vgl. Abb. 2-4) nicht ausbilden konnten. Sind sie vorhanden, so entsteht ein *Kern* wie in Abb. 4-17 mit entsprechender Auswirkung auf die Verteilung der größeren Einschlüsse.

Die nächste Abbildung zeigt die Streuzentren in zwei Kristallen mit unfacettierter Front. Die große Variation ihrer Verteilung von Züchtung zu Züchtung unter sonst gleichen Bedingungen und die Streuwirkung werden deutlich. Auch diese Beobachtung unterstützt nochmals die in 4.7 getroffene Einschätzung, dass die Züchtungsparameter eine eher geringe Rolle für die Entstehung zumindest der feinen Einschlüsse spielen und der Einfluss der Schmelzstöchiometrie überwiegen sollte. Von den sonstigen Züchtungsparametern ist die Temperaturverteilung an der Phasenfront immer noch die wichtigste Einflussgröße, zumindest was die Verteilung der Einschlüsse betrifft. Dies wird in Abschnitt 5.1 begründet.

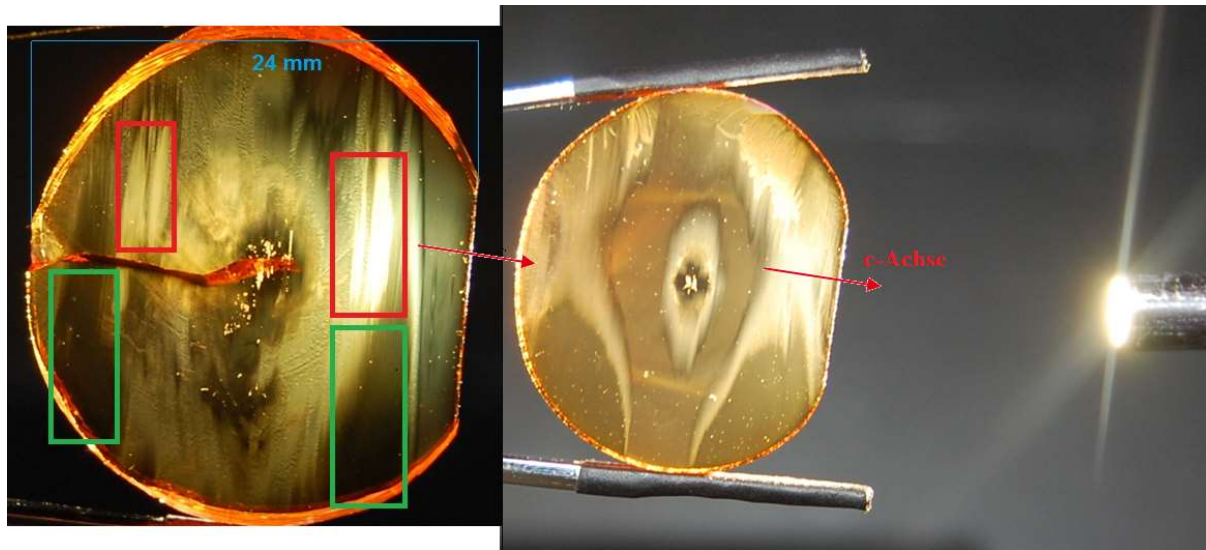


Abb. 5-2. Unterschiede der Streuzentrenverteilung in zwei polierten CaGdAlO_4 -Scheiben (a-Achse senkrecht zur Bildfläche). Rot gerahmte Zonen: hohe Einschlussdichte. Grün gerahmte Zonen: geringe Einschlussdichte. Das seitlich eingestrahlt Licht wird entsprechend dieser Dichte gestreut. Man beachte auch beide Partikelgrößenfraktionen. Linke Probe: grobe Einschlüsse vor allem im Zentrum, ggf. Korrelation mit *Kern* wie in Abb. 4-17 (trotz jetzt fehlender Facetten an der Wachstumsfront). Rechte Probe: geringere Dichte, aber gleichmäßige Verteilung der größeren Einschlüsse über das Volumen.

Die drei Problemkomplexe Farbe, Risse und Streuzentren fallen in dieser Reihenfolge ins Auge. Die anschließende Diskussion beginnt jedoch bei den Streuzentren, da diese direkt von den Züchtungsbedingungen abhängig sein sollten. Insbesondere die Stöchiometrie der Schmelze wird hierfür besprochen. Erzielte Änderungen sind leicht überprüf- und demonstrierbar anhand polierter Querschnitte. Ein möglicher Zusammenhang zur Farbe wird angedeutet. Die thermischen Gradienten und der Züchtungsaufbau sind für die Riss- und Zweitkornbildung entscheidend. Die Beschreibung dieser Dinge folgt als zweites, ein vertiefter Erklärungsversuch für die Kristallfarbe schließt sich in Kapitel 6 an.

5.1 Streuzentren und Kristallzusammensetzung

Bei der Diskussion der Kristallstruktur und Stabilität (Kapitel 2, 3) waren Entmischungen der P-S-Folge gemäß $2 \text{ABCO}_4 \rightarrow \text{AO (Steinsalz)} + \text{AB}_2\text{C}_2\text{O}_7$ oder $2 \text{ABCO}_4 \rightarrow \text{A}_2\text{BCO}_5 + \text{BCO}_3$ (Perowskit) für CaGdAlO_4 und CaYAlO_4 aufgrund deren hoher Stabilität als unwahrscheinlich eingestuft worden. Die Diskussion der Phasendiagramme der ternären Systeme $\text{AO-B}_2\text{O}_3\text{-C}_2\text{O}_3$ lässt einige weitere Phasen möglich erscheinen, die als Kokristallisationen in der Schmelze lichtstreuende Einschlüsse im Kristall bilden. Sie sind in Tab. 3-2 zusammengefasst. Im Fall ihrer Kristallinität führen Symmetrieüberlegungen einer orientierten Verwachsung von Matrix und Einschluss zu einer weiteren Eingrenzung auf die dort grün markierten Zusammensetzungen. Der Abbau von *Überschussanisotropie* (Kap. 3.5) würde schließlich die Möglichkeit der Bildung von Gd_2O_3 - bzw. Y_2O_3 -Einschlüssen eröffnen, so dass insgesamt folgende Phasen in Betracht gezogen werden:

Tab. 5-1. Übersicht – Potenzielle Einschlussphasen in CALGO und CALYO

Substanz
GdAlO ₃ , YAlO ₃
Gd ₂ O ₃ , Y ₂ O ₃
Gd ₄ Al ₂ O ₉ , Y ₄ Al ₂ O ₉
CaGdAl ₃ O ₇ , CaYAl ₃ O ₇
CaAl ₂ O ₄
Ca ₃ Al ₂ O ₆
Ca ₁₂ Al ₁₄ O ₃₃

Die Untersuchung der Einschlüsse stützt sich zunächst auf die Analyse ihrer Verteilung und Morphologie. Es ist zu klären, inwiefern sie mit dem Kristallwachstum in Verbindung stehen und ob sie selbst kristallin sind oder nicht. Kann dann ihre Zusammensetzung bestimmt werden, sollte sich ihre Entstehungsweise verstehen lassen und die Bildung im Idealfall unterdrückt werden können. Dazu ist es weiterhin wichtig, ob es sich um eine oder mehrere Phasen handelt und ob der Kontrast zur umgebenden Matrix chemisch scharf oder graduell verläuft und inwiefern der Einschlussbestand von der Schmelzstöchiometrie abhängt.

Als erster Schritt auf diesem Weg ist ein ein Längsschnitt senkrecht zur c-Achse durch einen kompletten Kristall angefertigt worden. Es wurde untersucht, ob bestimmte Lagebeziehungen zwischen Einschlüssen und morphologisch bedeutenden Richtungen des Materials bestehen, da dies in a-Schnitten senkrecht zur Züchtungsrichtung (vgl. Abb. 5-2) zunächst nicht feststellbar war (jedoch: Abb. 5-5):

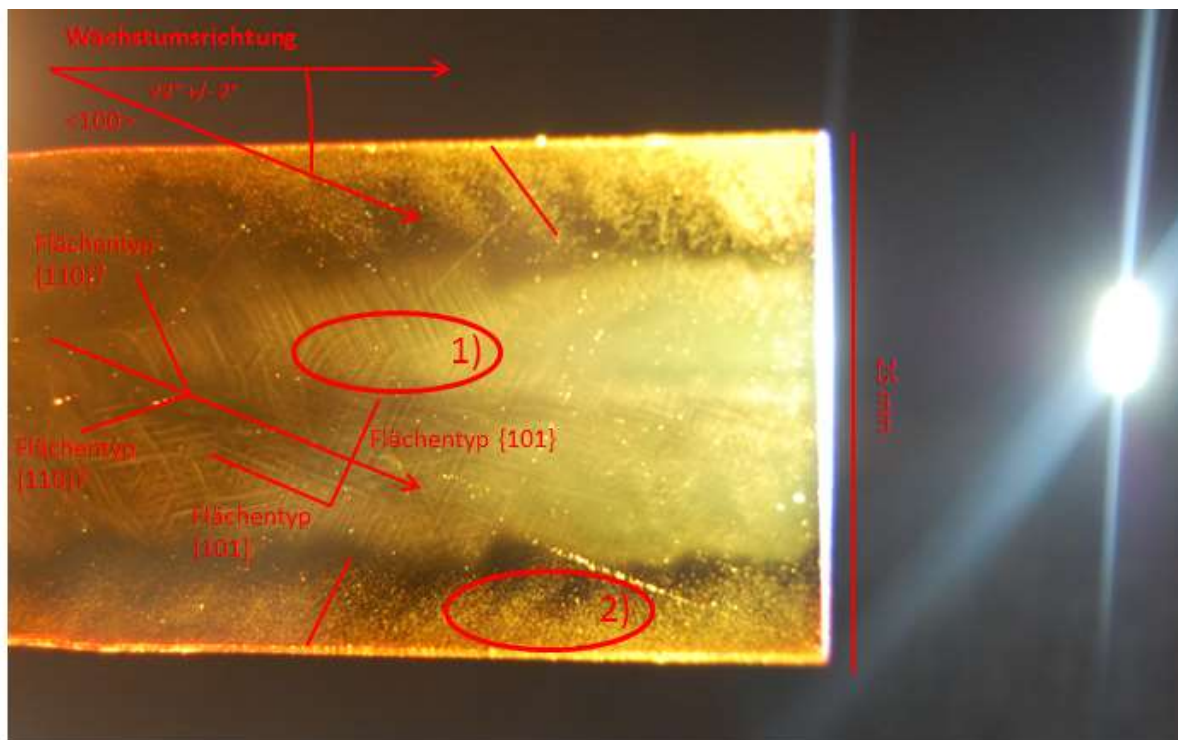


Abb. 5-3. c-Längsschnitt durch einen Yb:CALGO-Kristall. Einschlussverteilung längs der Wachstumsrichtung und deren Lage entlang morphologisch bedeutsamer Kristallflächen. Unterschiedliche Größenfraktionen der Einschlüsse sind mit 1) und 2) markiert.

Es handelt sich um 5 Mol-%-dotiertes Yb:CaGdAlO_4 . Aufgrund eines Orientierungsfehlers bei der Herstellung des Impfkristalls ist die Wachstumsrichtung gegenüber $\langle 100 \rangle$ um $\sim 22^\circ$ verkippt. Auffällig sind zwei vorherrschende Kristallformen, entlang derer die Einschlüsse vorliegen. Es handelt sich zum einen um Netzebenen, die dem Typ $\{101\}$ zugeordnet werden und die auch oft an der Wachstumsfront in Erscheinung treten (Abb. 2-4, 4-17). Da es sich um einen Schnitt senkrecht zu $\langle 001 \rangle$ handelt, müsste die Fortsetzung der einschlussreichen Zonen $\parallel \{101\}$ die Bildebene dann jedoch unter einem Winkel von $16,98^\circ$ zur Senkrechten darauf schneiden (siehe Tab. 2-8 für Gitterkonstanten), was anhand des Präparats nicht nachweisbar war. Um diese Unsicherheit auszuräumen, wurde vom selben Kristall ein weiterer Längsschnitt senkrecht zu $\langle 100 \rangle$ und zur Züchtungsrichtung hergestellt (Abb. 5-4), woraufhin der Flächenentyp $\{101\}$ als gesichert gelten kann. Zweitens sind Häufungen von Einschlüssen auf Bereichen zu beobachten, die $\parallel \{110\}$ orientiert sind (Abb. 5-3). Diese Form tritt am Kristall zwar nicht in Erscheinung, ihr Aufkommen ist jedoch von Woensdregt et al. (1997) für CALYO bei Vorliegen geordneter Sauerstofffehlstellen theoretisch vorhergesagt worden (vgl. auch 6.5.3). Da in dieser Arbeit deren Vorhandensein auch als Ursache für die orange Farbe der Kristalle vermutet wird, könnte ein Zusammenhang bestehen (Abschnitte 5.1.2, 6.5.3). Insgesamt korrespondiert somit die Kristalltracht recht deutlich mit den Netzebenen, auf denen gehäuft Einschlüsse auftreten und letzteres stimmt mit der von Woensdregt et al. (1997) vorhergesagten Wachstumsmorphologie bei einer effektiven Sauerstoffladung von $-1,4e$ überein (\rightarrow Sauerstofffehlstellen/potenzielle Farbzentren).

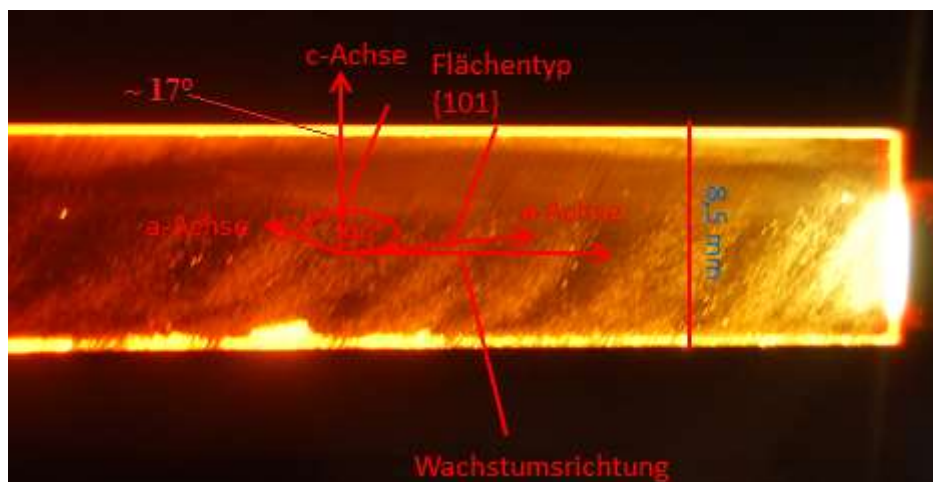


Abb. 5-4. a-Längsschnitt durch denselben Yb:CALGO-Kristall wie in Abb. 5-3. Einschlussreiche Zonen $\parallel \{101\}$.

In einigen Züchtungen mit $\{101\}$ -facettierter Wachstumsfront und Züchtung in $\langle 100 \rangle$ -Richtung ist ein Einschlussmuster ähnlich zu dem aus Abb. 5-3 in a-Schnitten aufgetreten, in denen die Wachstumsrichtung senkrecht auf dem Bild steht. Dies ist in Abb. 5-5 dargestellt. Statt $\{101\}$ tritt hier jedoch die Form $\{103\}$ zu Tage, die auch zur äußeren Morphologie der Kristalle gehört (Abb. 2-4, vgl. Woensdregt et al. 1997). Ganz allgemein stehen also Facetten- und Einschlussbildung in einer Form von Wechselbeziehung (vgl. Kap. 6.5.3).

Zu erwarten wäre demnach eine besser erkennbare Regelmäßigkeit der Einschlussverteilung in allen Schnittlagen, je deutlicher facettiert der Kristall ist. Die Facettenbildung hängt empfindlich von den Wachstumsparametern ab, da so über rauhes und glattes Wachstum

entschieden wird. Besonders ausgeglichene Temperaturgradienten und langsames Ziehen sollten also zu Erscheinungsbildern wie in Abb. 5-5 und weniger wie in Abb. 5-2 führen.

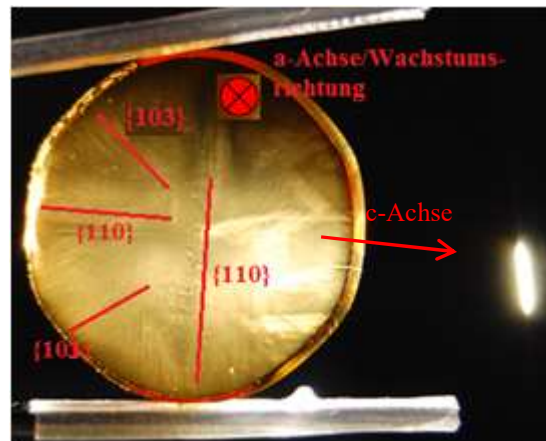


Abb. 5-5. Typische Einschlussverteilung entlang der morphologisch bedeutsamen Flächentypen $\{103\}$ und $\{110\}$. Bild senkrecht zur Wachstumsrichtung $\langle 100 \rangle$, Wachstumsfront $\{101\}$ -facettiert.

Als Zwischenfazit und Grundsatz für künftige Züchtungen können wir festhalten: Stabile Wachstumsbedingungen mit relativ flachen Gradienten und geringen Ziehgeschwindigkeiten sollten also zu stärker facettierten Kristallindividuen führen, bei denen die Zweitkorn- und Rissbildung unterbleibt. Die Einschlüsse werden zunehmend homogen verteilt sein. Die Einschlussbildung selbst muss anders unterdrückt werden (\rightarrow Stöchiometrie, Abschnitt 5.1.1).

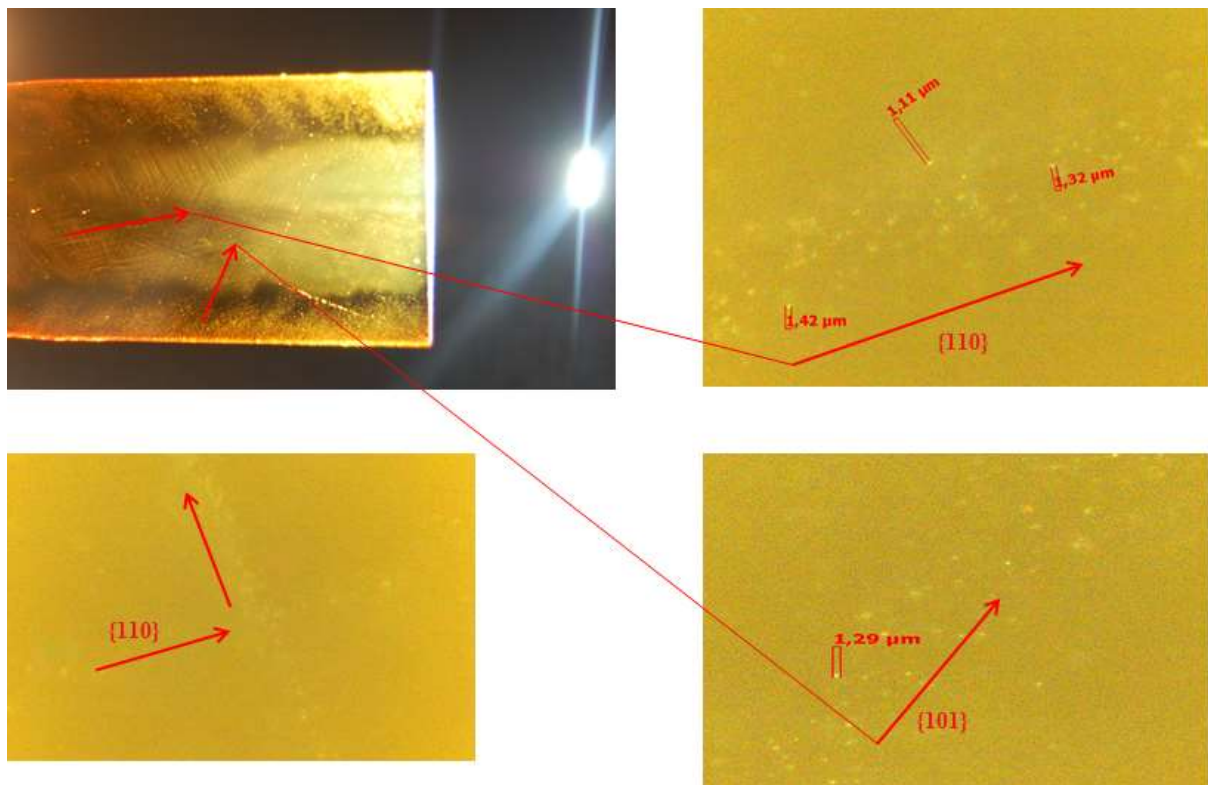


Abb. 5-6. c-Längsschnitt von Abb. 5-3, dunkelfeldmikroskopische Aufnahmen der einschlussreichen Zonen entlang der Formen $\{110\}$ und $\{101\}$. Man beachte die klare Begrenzung zwischen Matrix und streuzentrenhaltenden Bereichen. Streuzentren scheinen mit periodischer Abfolge nur auf gewissen Häufungszonen aufzutreten, die den genannten Kristallformen folgen. Die Durchsetzung des gesamten Kristallvolumens findet nicht statt. Ein in regelmäßigen Abständen ablaufender, aber zeitlich begrenzter Bildungsprozess sollte daher vorliegen.

Weiterhin sind am Kristallrand (Abb. 5-3, 5-4) größere Körner als im Inneren vorhanden, intermediäre Korngrößen kommen nicht vor und beide Fraktionen sind durch einen Bereich ohne Einschlüsse getrennt. Dies könnte mit dem radialen Temperaturgradienten bei der Züchtung zusammenhängen, der im Kontaktbereich zur Schmelze sicher anders als jeweils innerhalb von Schmelze und Kristall verläuft. Auch fehlt eine *Kernstruktur*, was mit der unfacettierten Wachstumsfront dieses Kristalls erklärt werden kann (vgl. Abb. 4-17). Zusätzlich wurde festgestellt, dass die einschlussreichen Zonen scharf begrenzt gegenüber der Kristallmatrix sind, wie die obige Abbildung 5-6 zeigt. Die feinen Einschlüsse haben eine Ausdehnung von $\leq 2 \mu\text{m}$. Sie scheinen mit periodischer Abfolge nur auf gewissen Häufungszonen aufzutreten, die den Kristallformen $\{110\}$ und $\{101\}$ folgen. Die Durchsetzung des gesamten Kristallvolumens findet nicht statt. Ein in regelmäßigen Abständen ablaufender, aber zeitlich begrenzter Bildungsprozess sollte daher vorliegen.

Der nächste Schritt umfasst die Beschreibung von Form, Größe und kristallographischer Orientierung der Einschlüsse. Dafür kamen licht- und elektronenmikroskopische Verfahren zum Einsatz. Man findet für die größeren Einschlüsse eine oftmals annähernd sechseckige Gestalt bei bis zu $8,5 \mu\text{m}$ Größe, während die feineren Streuzentren eher rechteckig/leistenförmig erscheinen (vgl. die im Vorgriff bereits verwendete Abb. 3-18):

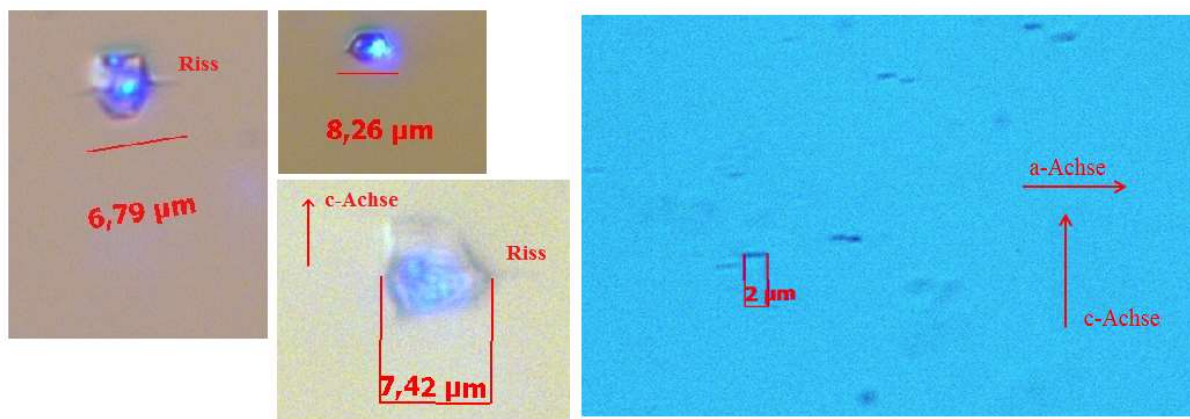


Abb. 5-7. Dunkelfeldmikroskopische Aufnahmen der groben (links) und feinen Einschlüsse (rechts).

In allen beobachteten Fällen hatten feine und grobe Einschlüsse die Gemeinsamkeit, dass sie mit der Richtung ihrer größten Längenausdehnung immer senkrecht zur *c*-Achse auftreten. Ebenso gab es nur geringe Abweichungen von der geometrischen Form. Bei den groben Einschlüssen zeigt sich außerdem in den meisten Fällen ein Spaltriss senkrecht zu *c*, der mit der Schwäche der Bindung (Schichtzusammenhalt der *P*- und *S*-Lagen) in dieser Richtung zusammenfällt.

Da die Einschlüsse auf der gesamten Länge des Kristalls auftreten, in definierter Richtung und gleicher Größe/Gestalt auf morphologisch bedeutenden Flächen, scheint ihre Bildung eng mit dem Kristallwachstum verbunden zu sein. Zufällige Kokristallisation innerhalb der Schmelze ist hingegen unwahrscheinlich. Das periodische Auftreten von Häufungszonen quer über den Kristalldurchmesser unterstützt diese Annahme (Abb. 5-3, 5-6). In der Nachschau ist auch ihr Vorhandensein bei allen Züchtungsbedingungen ein Argument dafür, dass es sich nicht um Kokristallisationen handelt, da man dann doch eine größere Vielfalt der

Erscheinungsformen vermuten kann. Zunächst war nämlich aus dieser Beobachtung nur auf die Stöchiometrie als wichtigste Stellgröße geschlossen worden. Betrachtet man schließlich noch die Größe des Hauptausscheidungsfeldes von CALYO/CALGO in Abb. 3-21, so wird man schließlich die Idee der Kokristallisationen komplett verwerfen (für die 2 μm -Einschlüsse), da sämtliche Stabilitätsgrenzen sehr weit von der stöchiometrischen Zusammensetzung entfernt sind. Dennoch ist die Kenntnis ihrer chemischen Zusammensetzung unerlässlich um die Bildung zu verstehen.

5.1.1 Stöchiometrie der Einwaage und chemische Zusammensetzung

Die Kristallisation von CALGO und CALYO ist über einen weiten Zusammensetzungsbereich möglich (Abb. 3-21). Dies ist umso vorteilhafter, da die Einwaagestöchiometrie als wichtigster Faktor zur Einflussnahme auf die Einschlussbildung erscheint. Die Entwicklung dabei war wie folgt:

Ausgehend von einer Schmelzzusammensetzung, die auch der Kristallzusammensetzung CaGdAlO_4 bzw. CaYAlO_4 entsprach, wurde zunächst ein Kalziumüberschuss von 10 Mol-% zugesetzt. Grund dafür ist die ursprüngliche Annahme (vgl. Kap. 3), dass bei einer schwach ausgeprägten Inkongruenz („ A_2BCO_5 -Typ“) *konstitutionelle Unterkühlung* auftritt, die die Ca-reichere eutektische Zusammensetzung aus Abb. 3-21 als Kokristallisation entstehen lässt und so für deren unerwünschten Einbau sorgt. Ca-Zusatz würde also über einen längeren Zeitraum die Herstellung einschlussfreien Materials erlauben. Überlegungen von Petit (2010) und Jaffres (2013) vermuteten wiederum in den Einschlüssen das Entmischungsprodukt GdAlO_3 , so dass ein Ca-Überschuss dessen Bildung abschwächen sollte.

Eigene *Elektronenstrahlmikroanalysen* (EMA) zeigen, dass die Matrix mehr Ca als Gd/Y enthält. Dies weist auf eine Gd- bzw. Y-reiche Einschlussphase hin. Petit (2010) und Jaffres (2013) vermuten einen Sauerstoffdefizit und Fehlstellenbildung im Kristallgitter als Farburgsache. Demnach läge wiederum ein Mangel an positiver Ladung vor, der durch Gd- bzw. Y-Überschuss kompensiert werden sollte. Ein überstöchiometrischer Einbau von Ca sollte so ebenfalls abzumindern sein. In der Folge wurde also auch mit einem Seltenerdüberschuss (Gd + Yb bzw. Y + Yb) von 1 Mol-% gearbeitet.

Der Einbau eines größeren Kations würde den Toleranzfaktor t (Glg. (2-3)) erhöhen und das Material der Erfüllung der *Additivitätsregel* näherbringen (Abb. 2-15) bzw. vom kritischen Wert $t = 0,92$ entfernen, ab dem die A_2BCO_5 -Entmischung auftritt. Ist das Kation zudem nur zweifach positiv geladen, so würde dessen Überschuss die aus der P-S-Verwachsung resultierende zu hohe positive Ladungsdichte (vgl. Kap. 2.3, 2.5 und 3.5) im Kristallgitter etwas verringern und eine geometrische und elektrostatische Stabilisierung eintreten. Infolge dieser Überlegungen wurde 1 Mol-% Ca^{2+} durch 1 Mol-% Sr^{2+} ersetzt und als SrCO_3 der Schmelze hinzugefügt. 1 Mol-% SE-Überschuss wurde dabei beibehalten.

Nach einem Hinweis des Instituts für Laserphysik (ILP) der Universität Hamburg würden ein Seltenerdüberschuss (Gd + Yb) von 6,5 Mol-% und ein unterstöchiometrischer Kalziumgehalt von 94,5 Mol-% ($\rightarrow \text{Ca}_{0,945}\text{Gd}_{1,065}\text{AlO}_{4,0425}$) es ermöglichen, annähernd farblose Kristalle zu erhalten (Kränkel 2014). Dieses Vorgehen, so war anzunehmen, sollte die Wirkung des

1 Mol-%-igen Seltenerdüberschusses verstärken.

Zur Prüfung der Wirkung bei alleiniger Senkung des Ca-Anteils wurden auch Züchtungen der Zusammensetzung $\text{Ca}_{0,945}\text{GdAlO}_{3,945}$ durchgeführt.

Als letzte Modifikation wurde die vorletzte Änderung beibehalten, der Kalziumgehalt unabhängig von Überschüssen und Mängeln jedoch um ein weiteres Prozent gesenkt: $\text{Ca}_{0,945-0,99}\text{Gd}_{1,065}\text{AlO}_{4,03305}$. Für die Yb-Dotierung wurde zudem angenommen, dass sie zur Hälfte Ca^{2+} und zur Hälfte Gd^{3+} ersetzt, während zu Beginn der Arbeit die einzuwiegende Dotierung allein mit dem Gd-Gehalt verrechnet wurde: $\text{Yb}_x:\text{CaGd}_{1-x}\text{AlO}_4$ gegenüber

$$\begin{aligned} & \text{Yb}_{1,065x}:\text{Ca}_{(0,945-0,5x)-0,99}\text{Gd}_{1,065\cdot(1-0,5x)}\text{AlO}_{(2\cdot(0,945-0,5x)-0,99 + 3\cdot(1,065\cdot(1+0,5x) + 1))/2} = \\ & = \text{Yb}_{1,065x}:\text{Ca}_{(0,945-0,5x)-0,99}\text{Gd}_{1,065\cdot(1-0,5x)}\text{AlO}_{4,03305 + 0,30375x}. \end{aligned}$$

Mit einer Dotierung von 9,5 Mol-% Yb ($\text{Yb}_{0,101}:\text{Ca}_{(0,945-0,5-0,095)-0,99}\text{Gd}_{1,065\cdot(1-0,5-0,095)}\text{AlO}_{4,06191}$) konnten schließlich farblose Kristalle mit nur wenigen Rissen und stark gesenktem Streuzentrenbestand erhalten werden, während die sonstigen Stöchiometrieänderungen keine bedeutenden Verbesserungen mit sich brachten. Da im Anschluss auch farbloses, rissfreies Material mit nur 2 Mol-% Yb gezüchtet wurde, ist eine Unabhängigkeit von der Dotierungskonzentration naheliegend. Auch undotierte CALGO-Kristalle sollten sich so erzeugen lassen und die Kombination aus Ca-Mangel und Seltenerdüberschuss liefert die besten Ergebnisse unter den erprobten Schmelzzusammensetzungen.

Die Stöchiometrieänderungen sind in der folgenden Tabelle 5-2 zusammengefasst und in Abb. 5-8 in das Phasendiagramm des Systems $\text{CaO}-\text{Y}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$ stellvertretend für das System $\text{CaO}-\text{Gd}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$ eingetragen; die optimale Zusammensetzung ist grün markiert. Zur besseren Übersicht der Summenformeln in der Tabelle ist die Dotierung Yb nicht mit eingetragen. CaYAlO_4 wurde ausschließlich stöchiometrisch gezüchtet.

Tab. 5-2. In dieser Arbeit erprobte Modifikationen der Einwaage

Nr.	Schmelzstöchiometrie	Modifikation
1	CaGdAlO_4	Stöchiometrisch
2	$\text{Ca}_{1,1}\text{GdAlO}_{4,1}$	10 Mol-% Ca-Überschuss
3	$\text{CaGd}_{1,01}\text{AlO}_{4,015}$	1 Mol-% SE-Überschuss
4	$\text{Sr}_{0,01}\text{Ca}_{0,99}\text{Gd}_{1,01}\text{AlO}_{4,015}$	1 Mol-% Ca ersetzt durch Sr
5	$\text{Ca}_{0,945}\text{Gd}_{1,065}\text{AlO}_{4,0425}$	6,5 Mol-% SE-Überschuss, 5,5 Mol-% Ca-Mangel
6	$\text{Ca}_{0,945}\text{GdAlO}_{3,945}$	5,5 Mol-% Ca-Mangel
7	$\text{Yb}_{1,065x}:\text{Ca}_{(0,945-0,5x)-0,99}\text{Gd}_{1,065\cdot(1-0,5x)}\text{AlO}_{(2\cdot(0,945-0,5x)-0,99 + 3\cdot(1,065\cdot(1+0,5x) + 1))/2}$	siehe Text oben (Kränkel 2014)
8	CaYAlO_4	CALYO stöchiometrisch

Im Folgenden werden die Unterschiede der Kristalle bei Verwendung der Stöchiometrien

1 – 7 beschrieben sowie die durchgeführte Analytik von Matrix und Einschlüssen damit und mit der Position im Phasendiagramm in Beziehung gesetzt. Abschließend wird eine Hypothese über die Einschlusentstehung aufgestellt.

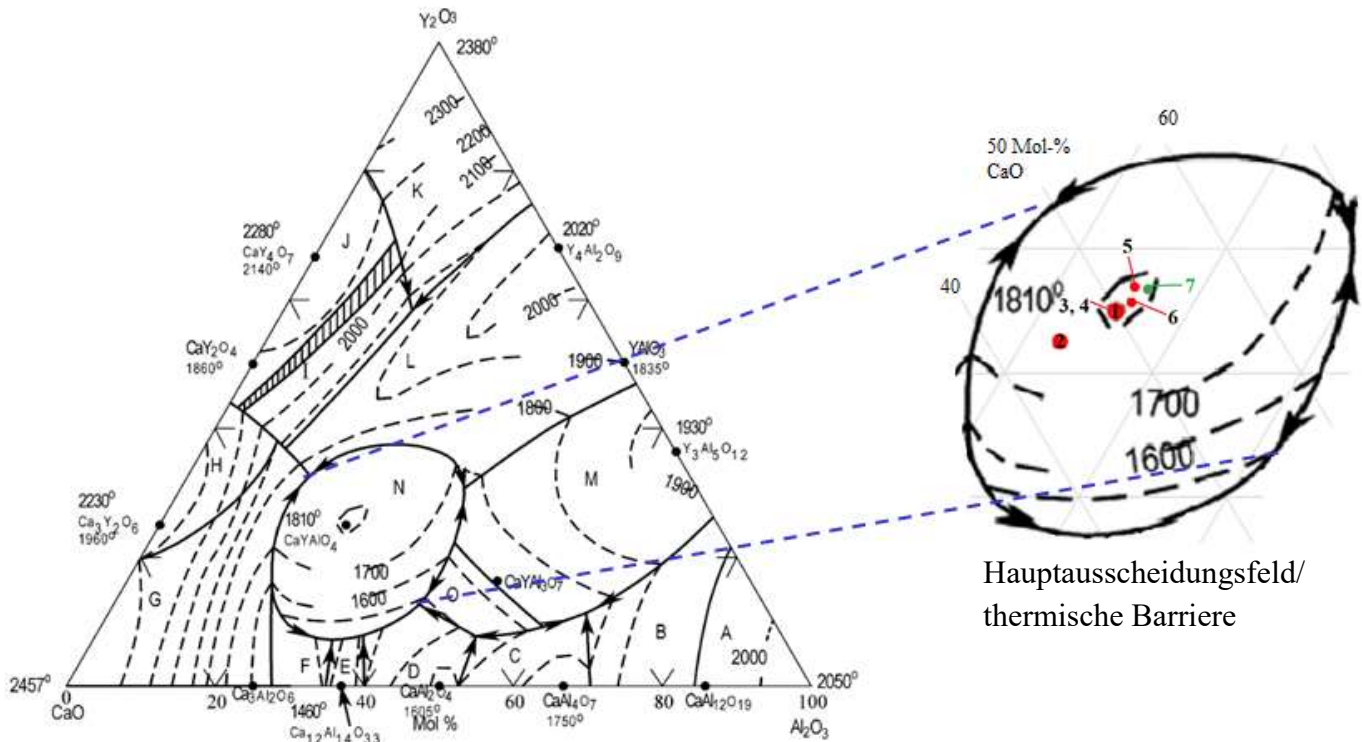


Abb. 5-8. Position der Einwaagestöchiometrien von Tab. 5-2 im Phasendiagramm des Systems CaO-Y₂O₃-Al₂O₃ von Richter & Göbbels (2010) anstelle von CaO-Gd₂O₃-Al₂O₃. Beachte die Lage von CaYAlO₄ auf einer thermischen Barriere (Maximalwert der Liquidustemperatur in einer gewissen Umgebung).

Drückt man die Ca-Unterstöchiometrie durch die Veränderliche y (Ca-Überschuss $\rightarrow y$ -Werte < 0) und den SE-Überschuss durch z aus sowie den Faktor 0,99 durch c , so erhält man folgende allgemeine Summenformel für die CALGO/CALYO-Einwaageberechnung:

$$\begin{aligned} & \text{Yb}_{(1+z)x} : \text{Ca}_{(1-y-0,5x) \cdot c} \text{Gd}_{(1+z) \cdot (1-0,5x)} \text{AlO}_{(2 \cdot (1-y-0,5x) \cdot c + 3 \cdot ((1+z) \cdot (1+0,5x) + 1)) / 2} = \\ & = \text{Yb}_{(1+z)x} : \text{Ca}_{(1-y-0,5x) \cdot c} \text{Gd}_{(1+z) \cdot (1-0,5x)} \text{AlO}_{c + 3 + (0,75-0,5c) \cdot x - c \cdot y + 1,5z + 0,75xz} \end{aligned}$$

Elektronenstrahlmikroanalyse (EMA)

Die Messungen wurden an einer *Elektronenstrahlmikrosonde* (EMS) vom Typ JEOL JXA-8200 des Instituts für Geowissenschaften an der Johannes Gutenberg-Universität Mainz durchgeführt. Sie verfügt über fünf wellenlängen-dispersive Spektrometer, von denen je eines für die Detektion der *charakteristischen Röntgenstrahlung* (angeregter Übergang in Klammern hinter dem Element) der fünf zu analysierenden Metalle Ca (K_α), Al (K_α), Gd (L_α), Y (L_α) und Yb (L_α) verwendet wurde. Um aus den gemessenen Intensitäten auf den Elementgehalt der Probe rückschließen zu können, wird das Signal mit dem eines Standards mit bekanntem Gehalt verglichen. Für Ca ist der Pyroxenoid Wollastonit $\text{Ca}_3[\text{Si}_3\text{O}_9]$ die

Standardprobe, für Al und Y $Y_3Al_5O_{12}$ (YAG), für Gd war dies $Gd_3Ga_5O_{12}$ (GGG) und für Yb ein damit dotiertes Phosphatglas. Die Anregung erfolgte mit einer Beschleunigungsspannung von 20 kV, der Strahlstrom war 50 nA stark und die Messzeit pro Punkt belief sich auf 80 Sekunden. Um die gegenseitige Beeinflussung der Signale der verschiedenen Elemente aus dem Ergebnis herauszufiltern, wird die sog. *Matrix-Korrektur* nach der PRZ-Routine benutzt (Heinrich & Newbury 1991).

Die Proben müssen zudem leitfähig gemacht werden, um die Elektronen des Messstrahls abführen zu können, da remanente Aufladungen das Messergebnis verfälschen bzw. den Strahl ablenken können. Dafür erhalten sie eine Graphitbedampfung, bei der im Vakuum ein starker Strom durch einen Graphitstab fließt und so der Kohlenstoff auf die Probe übertragen wird.

Die Messdaten werden in Gewichtsprozent der entsprechenden Oxide ausgegeben.

1. $CaGdAlO_4$ – stöchiometrisch

Abb. 5-5 zeigt das typische Erscheinungsbild der Einschlüsse in einem stöchiometrisch gezüchteten $CaGdAlO_4$ -Kristall mit facettierter Wachstumsfront. Außer der beobachteten Verteilung treten manchmal unregelmäßigere Muster auf, besonders dann, wenn der Kristall nur wenig ausgeprägte Facetten aufweist (vgl. Abb. 5-2). Die Stabilität der Züchtungsbedingungen bzw. geeignete Bedingungen für glattes Flächenwachstum scheinen also mit der Regelmäßigkeit der Einschlussverteilung klar in Zusammenhang zu stehen. Die feinen länglichen Einschlüsse (Abb. 5-7), die auf Abb. 5-3 die Orientierung definieren, sind immer $\leq 2 \mu\text{m}$, größere Einschlüsse um 8 – 10 μm Länge treten wenn dann nur sehr selten auf. Oft sind es weniger als 20 in einer Kristallscheibe von 3 mm Dicke und 25 mm Durchmesser.

Die Zusammensetzung der feineren Einschlussfraktion konnte im Fall stöchiometrischer Einwaage nicht ermittelt werden, da der Messfleck bei der *Elektronenstrahlmikroanalyse* bereits einen Durchmesser von 2 μm hat. Die entsprechende Anregungsbirne reicht ebenfalls einige μm in das Material hinein, so dass das Messergebnis des Einschlusses stark vom Signal der Matrix überlagert ist. Aufgrund ihrer geringen Anzahl wurde den größeren Einschlüssen keine große Bedeutung beigemessen und ihre Zusammensetzung erst bei anderen Einwaagen (siehe 2., 4., 5. In Tab. 5-2) bestimmt. Die Zusammensetzung der Matrix wurde gemessen und weicht indes etwas von der Einwaage ab. Bei 14 EMA-Messpunkten eines undotierten Kristalls ergibt sich die Summenformel $Ca_{0,98}Gd_{0,966}AlO_{3,93}$. Das Ergebnis weist bereits auf ein Sauerstoffdefizit der Matrix und einen gegenüber Gd erhöhten Ca-Gehalt hin (1 – 2 Mol-%). Zudem ist der Al-Gehalt höher als derjenige der anderen beiden Kationen und die Abweichung des Gd-Gehalts gegenüber Al ist fast doppelt so groß wie diejenige des Ca-Gehalts (3,4 % gegenüber 2 %). In Tab. 5-3 sind die Daten der 14 Messpunkte in Gewichtsprozent der Oxide CaO , Al_2O_3 und Gd_2O_3 angegeben und die entsprechenden Atome pro Formeleinheit. Dabei liegt die in Kap. 2.2 erläuterte Annahme zugrunde, dass der Al-Gehalt nicht variiert (vgl. auch SLA bei Pajaczkowska & Gloubokov 1998) und in der Summenformel den Index 1 trägt (siehe $Ca_{0,98}Al_1Gd_{0,966}O_{3,93}$).

Tab. 5-3. EMA eines undotierten CaGdAlO₄-Kristalls aus stöchiometrischer Schmelze

	CaO	Al ₂ O ₃	Gd ₂ O ₃	Summe	Ca	Al	Gd
1	19,31	18,22	61,89	99,42	0,96	1	0,96
2	19,40	18,27	62,52	100,19	0,97	1	0,96
3	19,60	18,26	62,77	100,63	0,98	1	0,97
4	19,69	18,18	62,51	100,38	0,98	1	0,97
5	19,52	18,29	62,64	100,45	0,97	1	0,96
6	19,77	18,29	62,62	100,68	0,98	1	0,96
7	19,76	18,27	62,42	100,45	0,98	1	0,96
8	19,81	18,27	62,45	100,53	0,99	1	0,96
9	19,93	18,04	62,97	100,94	1,00	1	0,98
10	19,90	18,15	62,54	100,59	1,00	1	0,97
11	19,97	18,01	62,58	100,56	1,01	1	0,98
12	19,67	18,36	62,60	100,63	0,97	1	0,96
13	19,60	18,25	62,86	100,71	0,98	1	0,97
14	19,70	18,16	62,79	100,65	0,99	1	0,97

Die Beobachtungen zur Zusammensetzung sind wichtig, wenn man an den Abbau der *Überschussanisotropie* zur Stabilisierung der Kristallstruktur denkt (Kap. 3.5). Angenommen, ein verminderter Einbau von Gd³⁺ findet statt, indem ||c benachbarte Positionen Gd (1) und O (1) unbesetzt bleiben wobei die Spezies „GdO⁺“ anderweitig reagieren muss. Dieser Mechanismus ermöglicht nach Abschnitt 3.5.2 – 3.5.4 eine gewisse Selbststabilisierung der Struktur, die wegen der statistischen Ladungsdichteverteilung notwendig wird. Zwei solche zusammengesetzte Kationen und ein O (2) aus der Basis des Al-Oktaeders bilden Gd₂O₃. Je Mol CaGdAlO₄ entstehen so 0,034 Mol der Spezies GdO⁺, weswegen 0,017 Mol Sauerstoff von basalen O (2)-Lagen der Al-Oktaeder entnommen würden, um schließlich 0,017 Mol Gd₂O₃ zu bilden. Daraus ergäbe sich eine Konzentration von 0,034 Mol O (1)-Fehlstellen und 0,017 Mol O (2)-Fehlstellen in einem Mol CALGO. Wenn nur Sauerstofffehlstellen potenzielle Farbzentren darstellen, so kann mit den obigen Stoffmengen, der Molmasse 288,3 g/Mol und der Dichte 5,96 g/cm³ (Tab. 2-8) für CALGO eine Obergrenze ihrer Häufigkeit angegeben werden (vgl. Abschnitt 3.5 für (Ir-)Reversibilität):

$$\text{Reversible O (1)-Farbzentren: } n(\text{F O (1)}) \leq 6,73 \cdot 10^{20} / \text{cm}^3.$$

$$\text{Irreversible O (2)-Farbzentren: } n(\text{F O (2)}) \leq 3,365 \cdot 10^{20} / \text{cm}^3.$$

Durch den Ca-Überschuss gegenüber Gd in der Matrix entpuppt sich CaGdAlO₄ tatsächlich als leicht inkongruent mit Tendenz zum A₂BCO₅-Typ (siehe Abb. 3-20 bzw. denke man sich in Abb. 3-21 ein Peritektikum statt des Eutektikums beim linken roten Punkt im binären Schnitt). Die stete Anreicherung von Ca beim Kristallwachstum scheint einen Übersättigungseffekt in der Schmelze auszulösen, dessen Abbau in periodischen Abständen zur Einschlussbildung in scharf begrenzten Zonen führt, wie in Abb. 5-3 gezeigt. Die Matrixzusammensetzung kann so überall konstant gehalten werden. Zur Fehlstellenbildung würde es so bereits direkt an der Wachstumsfront während der Erstkristallisation kommen.

Abschließend ist zu sagen, dass die Messungen mit der Mikrosonde innerhalb gewisser Fehlergrenzen schwanken und von der Größe der hier diskutierten Zusammensetzungsunterschiede sein können. Da jedoch die Werte in Tab. 5-3 untereinander sehr ähnlich sind und das Messergebnis gut mit den theoretischen und strukturellen Vorüberlegungen übereinstimmt, wird der zuletzt geschilderte Zusammenhang als Kernhypothese dieser Arbeit betrachtet.

2. $\text{Ca}_{1,1}\text{GdAlO}_{4,1}$ – Ca-Überschuss

Bei der Zugabe eines 10 Mol-%-igen Kalziumüberschusses zur Einwaage verändert sich an der Farbe der Kristalle nichts, ebensowenig an der Morphologie. Die Einschlüsse der Länge $\leq 2 \mu\text{m}$ sind auch vorhanden und ihre Dichte variiert nicht erkennbar. Die EMA der Matrix eines mit 2 Mol-% Yb dotierten CALGO-Kristalls liefert zu Tab. 5-3 ähnliche Ergebnisse, jedoch mit dem Unterschied, dass eine mittlere Summenformel aus zehn Messpunkten $\text{Ca}_{0,995}\text{SE}_{0,975}\text{AlO}_{3,96}$ lautet. SE steht dabei für den zusammengefassten Gehalt an Gd^{3+} und Yb^{3+} , also den Seltenerden (SE). Auch hier ist ein gegenüber Al herabgesetzter Gehalt an Gd + Yb (2,5 Mol-%) zu beobachten. Für stöchiometrische Einwaagen betrug dieser Wert das 1,36-fache. Die Matrixanalysen sind in Tab. 5-4 dargestellt.

Tab. 5-4. EMA eines 2 Mol-% Yb-dotierten CALGO-Kristalls mit $\text{Ca}_{1,1}\text{GdAlO}_{4,1}$ -Schmelzstöchiometrie

	CaO	Al ₂ O ₃	Gd ₂ O ₃ + Yb ₂ O ₃	Summe	Ca	Al	Gd + Yb
1	20,35	18,49	64,27	103,11	1,00	1	0,98
2	20,25	18,51	64,01	102,77	0,99	1	0,97
3	20,23	18,50	64,14	102,87	0,99	1	0,97
4	20,17	18,47	64,18	102,82	0,99	1	0,98
5	20,16	18,44	64,13	102,73	0,99	1	0,98
6	20,25	18,45	63,89	102,59	1,00	1	0,97
7	20,21	18,47	63,88	102,56	0,99	1	0,97
8	20,17	18,44	64,15	102,76	0,99	1	0,98
9	20,29	18,50	64,20	102,99	1,00	1	0,98
10	20,13	18,43	64,14	102,70	0,99	1	0,98

Der erhöhte Ca-Gehalt der Schmelze sorgt immerhin dafür, dass gegenüber Tab. 5-3 das Kalzium im Kristall annähernd vollständig eingebaut wird. Dennoch bleibt die Abweichung von 2 – 4 Mol-% zum SE-Gehalt bestehen.

Auffälliger als der Unterschied in der Matrixstöchiometrie ist hingegen die Häufigkeit der größeren sechseckigen Einschlüsse bis 10 μm Größe. Sie treten wesentlich öfter auf als es bei der stöchiometrischen Einwaage der Fall ist. Das wurde an drei verschiedenen Kristallen beobachtet, und die Gestalt ist stets wie in Abb. 5-7. Zudem ist ihre randliche Häufung (Abb. 5-3) in allen Fällen gegeben. Es konnten detaillierte *rasterelektronenmikroskopische* (REM) Aufnahmen hergestellt werden am Institut für Mikroverfahrenstechnik und Partikeltechnologie der Hochschule Trier (Umweltcampus Birkenfeld). Abb. 5-9 zeigt eine dunkelfeldmikroskopische Aufnahme sowie zwei REM-Aufnahmen:

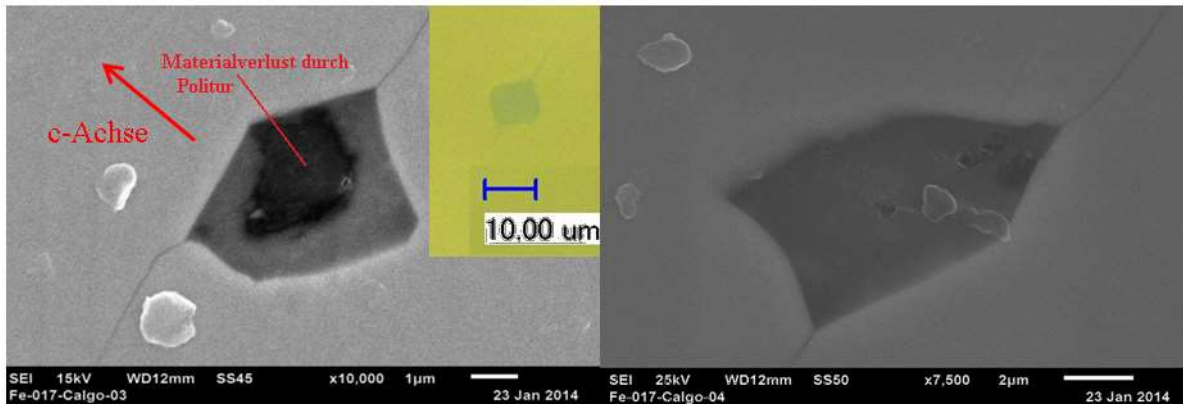


Abb. 5-9. Dunkelfeldmikroskopische und REM-Aufnahmen der groben Streuzentren in $\text{Ca}_{1,1}\text{GdAlO}_{4,1}$. Man beachte die annähernd sechseckige Gestalt und den Riss senkrecht zu c.

Die Zusammensetzung wurde schließlich mittels EMA analysiert, die Ergebnisse sind in Tab. 5-5 zusammengestellt. Oftmals fehlen jedoch Teile der Einschlüsse, die z. B. beim Polieren der Oberfläche herausgedrückt werden, wie an Abb. 5-9 erkennbar. Dadurch werden bei den Analysen systematisch nur Summen um 90 Gew.-% erreicht und die Ergebnisse schwanken etwas. Es kann zudem nicht ausgeschlossen werden, dass ein Teil der umgebenden Matrix mit angeregt wird und zum Messergebnis beiträgt. Deshalb stehen Gd_2O_3 und Yb_2O_3 in der Ergebnistabelle, werden bei der Berechnung der chemischen Zusammensetzung der Einschlüsse jedoch nicht berücksichtigt. Der Mittelwert aus sieben Messpunkten liefert eine Summenformel von $\text{Ca}_{1,02}\text{Al}_{0,59}\text{O}_{1,905}$.

Tab. 5-5. EMA der groben Einschlüsse in $\text{Ca}_{1,1}\text{GdAlO}_{4,1}$

	CaO	Al ₂ O ₃	Gd ₂ O ₃ + Yb ₂ O ₃	Summe	Ca	Al
1	55,98	31,15	3,15	90,28	1,00	0,61
2	56,88	29,50	3,54	89,92	1,01	0,58
3	57,80	30,41	2,11	90,32	1,03	0,60
4	58,53	26,89	4,93	90,35	1,04	0,53
5	50,85	35,07	3,52	89,44	0,91	0,69
6	59,19	28,90	1,90	89,99	1,06	0,57
7	59,97	31,74	1,61	93,32	1,07	0,62

Der Anteil von ≈ 60 Mol-% Ca gegenüber ≈ 40 Mol-% Al führt auf die Zusammensetzung $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$. Der isotherme Schnitt in Abb. 3-7 zeigt, dass dieses Kalziumaluminat und CALYO ein gemeinsames Stabilitätsfeld haben, so dass bei hohen Ca-Überschüssen der Schmelze die Bildung dieser Phase durchaus möglich erscheint. Durch Fortlassen des Überschusses geht die Menge der groben Einschlüsse wieder auf das Maß von ~ 20 Stück je Kristallscheibe (25 mm Durchmesser, 3 mm Dicke) zurück.

Das ausschließliche Auftreten an den Kristallrändern weist auf einen anderen Entstehungsprozess hin als bei den feinen Einschlüssen, deren gleichmäßige Verteilung an das momentane Kristallwachstum gekoppelt erscheint. Der Unterschied der Temperaturverläufe innerhalb von Schmelze und wachsendem Kristall könnte hierbei eine

Rolle spielen (vgl. weiter oben in diesem Kapitel). Abb. 3-7 zeigt, dass der Schmelzpunkt von $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ unter 1700°C liegt. Daher muss die Entstehung der groben Einschlüsse nach der Kristallisation von CALGO erfolgen. Der fertige Kristall tritt also mit der Ca-reichen Schmelze nochmals in Wechselwirkung. Es würde sich somit um Kristallisationen aus der Schmelze handeln, für die die bereits gewachsene CALGO-Phase „katalytisch“ wirkt und nicht direkt um geordnet eingebaute Kokristallisationen.

Inwiefern der Unterschied der Matrixstöchiometrie zwischen $\text{Ca}_{1,1}\text{GdAlO}_{4,1}$ und CaGdAlO_4 durch den veränderten Einschlussbestand bedingt, eine Folge der Dotierung oder anderweitig verursacht ist, z. B. durch die Auswahl der Messpunkte, bleibt unklar. Da die Art der Abweichung jedoch in beiden Fällen die gleiche ist, sollte in beiden Fällen derselbe Mechanismus für die Ca-Anreicherung gegenüber Gd verantwortlich sein.

Das binäre Phasendiagramm des Systems $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ illustriert übrigens die Überlegung, warum $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ bei einem Ca-Überschuss von 10 Mol-% kristallisieren kann. Enthält die Schmelze 1,1 Mol CaO und 0,5 Mol Al_2O_3 , so hat man einen Al_2O_3 -Anteil von $0,5/(0,5 + 1,1) = 0,3125$. Auf Abb. 5-10 entspricht das gerade der Markierung durch den rechten der roten Striche. Der mittlere der roten Striche stellt ein Peritektikum dar, an dem $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ gebildet wird (linker roter Strich). Dies ist z. B. dann der Fall, wenn Schmelze der Zusammensetzung $\text{Ca}_{1,1}\text{GdAlO}_{4,1}$ kristallisiert. Der grüne Strich symbolisiert die stöchiometrische Zusammensetzung CaGdAlO_4 , bei der man weiter von diesem Peritektikum entfernt ist.

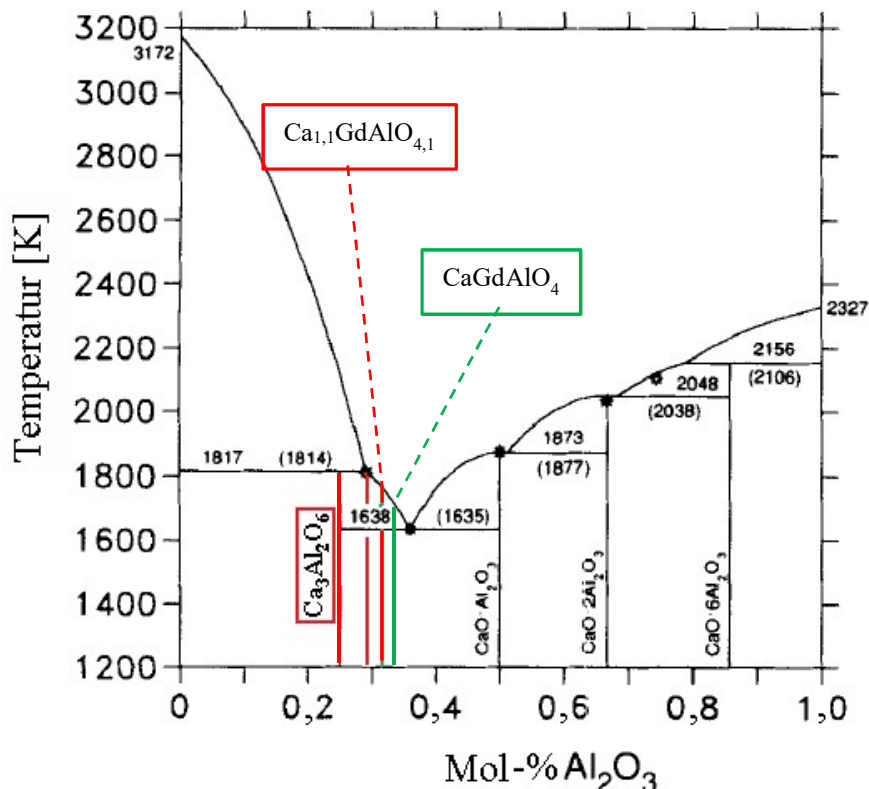


Abb. 5-10. Phasendiagramm $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ (Hallstedt 1990). Die rechte rote Markierung entspricht der Zusammensetzung $\text{Ca}_{1,1}\text{GdAlO}_{4,1}$ und verläuft durch einen Reaktionspunkt (mittlere rote Markierung), an dem $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ entsteht (linke rote Markierung). Stöchiometrisch gezüchtete CALGO-Kristalle (grüne Markierung) sind weiter von diesem Peritektikum entfernt und weniger von der Bildung dieser Phase betroffen.

Der chemische Kontrast der Einschlüsse zur umgebenden Matrix ist scharf und kann mittels *energiedispersiver Röntgenanalytik* (EDRA) sichtbar gemacht werden. Auch dies geschah am Institut für Mikroverfahrenstechnik und Partikeltechnologie der Hochschule Trier. Entsprechende Elementkartierungen des rechten Einschlusses von Abb. 5-9 werden auf Abb. 5-11 gezeigt.

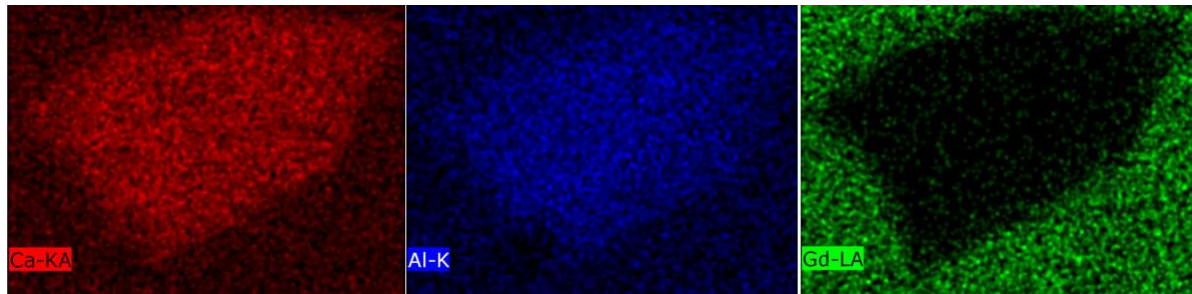


Abb. 5-11. Ca-, Al- und Gd-Kartierungen (EDRA) des rechten der beiden $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ -Einschlüsse aus Abb. 5-9 und der umgebenden Matrix. Korngröße 8 – 10 μm . Zunehmende Farbintensitäten stehen für höhere Elementgehalte (rot: Ca, blau: Al, grün: Gd).

Gerade die Hypothese über die nachträgliche Bildung der Einschlussphase am Kontaktbereich von Kristall und Schmelze kann erklären, warum trotz der Symmetrieüberlegungen aus Abschnitt 3.3 $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ in CALGO vorliegt. Bei gegenseitiger Beeinflussung während des Wachstums (simultan!) sind die dortigen Überlegungen plausibler als für den Fall, in dem sich eine Phase nach/aus der anderen bildet. Die sechseckige Form der Einschlüsse wäre demnach eher eine Auswirkung hoher Temperaturgradienten als durch die Kristallstruktur von $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ geprägt. Die Untersuchung weiterer, anders zusammengesetzter Einschlüsse bei Verwendung der Stöchiometrie 5. aus Tab. 5-2 unterstützt dies (weiter unten, dieses Kapitel).

3. $\text{CaGd}_{1,01}\text{AlO}_{4,015}$ – 1 Mol-% SE-Überschuss

Die äußerlichen Merkmale wie Farbe, Rissbildung und Morphologie lassen auch bei dieser Zusammensetzung keine Rückschlüsse auf Veränderungen zu, die Kristalle sehen unverändert aus. Grobe Einschlüsse kommen selten vor, mehr als 20 Exemplare in einer Scheibe von 25 mm Durchmesser und 3 mm Dicke wurden nicht beobachtet.

Der Menge feiner Einschlüsse bis 2 μm ist unverändert hoch und die Verteilung weist keine Unterschiede zu den bisher besprochenen Fällen auf. Ihre Zusammensetzung war nicht messbar, die Matrixanalysen ähneln jedoch sehr stark denen von Tab. 5-3 (CaGdAlO_4).

Der Mittelwert von zehn Messpunkten von mit 5 Mol-% Yb dotiertem Material liefert die Summenformel $\text{Ca}_{0,98}\text{SE}_{0,96}\text{AlO}_{3,92}$. Tab. 5-6 listet die einzelnen Messergebnisse auf.

Tab. 5-6. EMA eines 5 Mol-% Yb-dotierten CALGO-Kristalls bei $\text{CaGd}_{1,01}\text{AlO}_{4,015}$ -Einwaage

	CaO	Al ₂ O ₃	Gd ₂ O ₃ + Yb ₂ O ₃	Summe	Ca	Al	Gd + Yb
1	20,20	18,75	63,94	102,89	0,98	1	0,96
2	20,24	18,71	64,21	103,16	0,98	1	0,96
3	20,17	18,74	64,10	103,01	0,98	1	0,96
4	20,22	18,67	63,95	102,84	0,98	1	0,96
5	20,19	18,72	63,80	102,71	0,98	1	0,96
6	20,19	18,72	63,84	102,75	0,98	1	0,96
7	20,26	18,78	64,21	103,25	0,98	1	0,96
8	20,24	18,73	64,02	102,99	0,98	1	0,96
9	20,25	18,73	64,00	102,98	0,98	1	0,96
10	20,23	18,70	63,95	102,88	0,98	1	0,96

4. $\text{Sr}_{0,01}\text{Ca}_{0,99}\text{Gd}_{1,01}\text{AlO}_{4,015}$ – Sr-Kodotierung

Wie in den vorangehenden Fällen konnten keine makroskopischen Materialveränderungen beobachtet werden. Einige besonders große Einschlüsse wurden analysiert. Da kein Ca-Überschuss vorlag, war nicht davon auszugehen, dass es sich um $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ handeln würde, wie mit den Erläuterungen zu Abb. 5-10 klar wird. Der Gedanke war, dass der Chemismus der hier vorhandenen groben Einschlüsse der Zusammensetzung derjenigen entspräche, die auch ohne Ca-Überschuss in geringer Dichte auftreten (vgl. Abb. 5-5).

Die Messung wurde am Institut für Oberflächen- und Schichtanalytik (IFOS) GmbH in Kaiserslautern durchgeführt. Es kam wieder *energie-dispersive Röntgenanalytik* (EDRA) zum Einsatz (Spektrometermodell: EDAX Genesis 7000, Beschleunigungsspannung: 20 kV). Es wurde ein einzelnes Korn analysiert, da es das einzige von ausreichender Größe in der gesamten Probe war. Es befindet sich mittig in einer Kristallscheibe, die senkrecht zur Züchtungsrichtung geschnitten wurde und ist bereits auf Abb. 5-2 zu sehen. Abb. 5-12 zeigt seine Lage in der Scheibe und eine lichtmikroskopische Detailaufnahme des Korns. Man beachte die symmetrisch darum herum liegenden Zonen geringer Einschlussdichte, die in Zusammenhang mit der Bildung eines *Kerns* nach $\{101\}$ stehen könnten und die von einem Saum reich an Einschlüssen der Fraktion 2 μm umgeben sind. Zusätzlich sind während der Messung aufgenommene *Sekundärelektronenbilder* mit einem angeschlossenen *Rasterelektronenmikroskop* (Modell: JEOL JSM-6460LV, Beschleunigungsspannung 10 kV) gemacht worden (unten in Abb. 5-12). An diesen ist klar erkennbar, dass der große Einschluss nur an wenigen Stellen durch die polierte Probenoberfläche ragt während der Großteil seines Volumens unzugänglich im Material liegt.

Die Messung erfolgte an drei verschiedenen Stellen auf dem Einschluss, seine unregelmäßige Form und der große Durchmesser des Messflecks machen jedoch Überschneidungen mit der Matrix wahrscheinlich, so dass das Ergebnis mit entsprechend großen Fehlern behaftet ist.

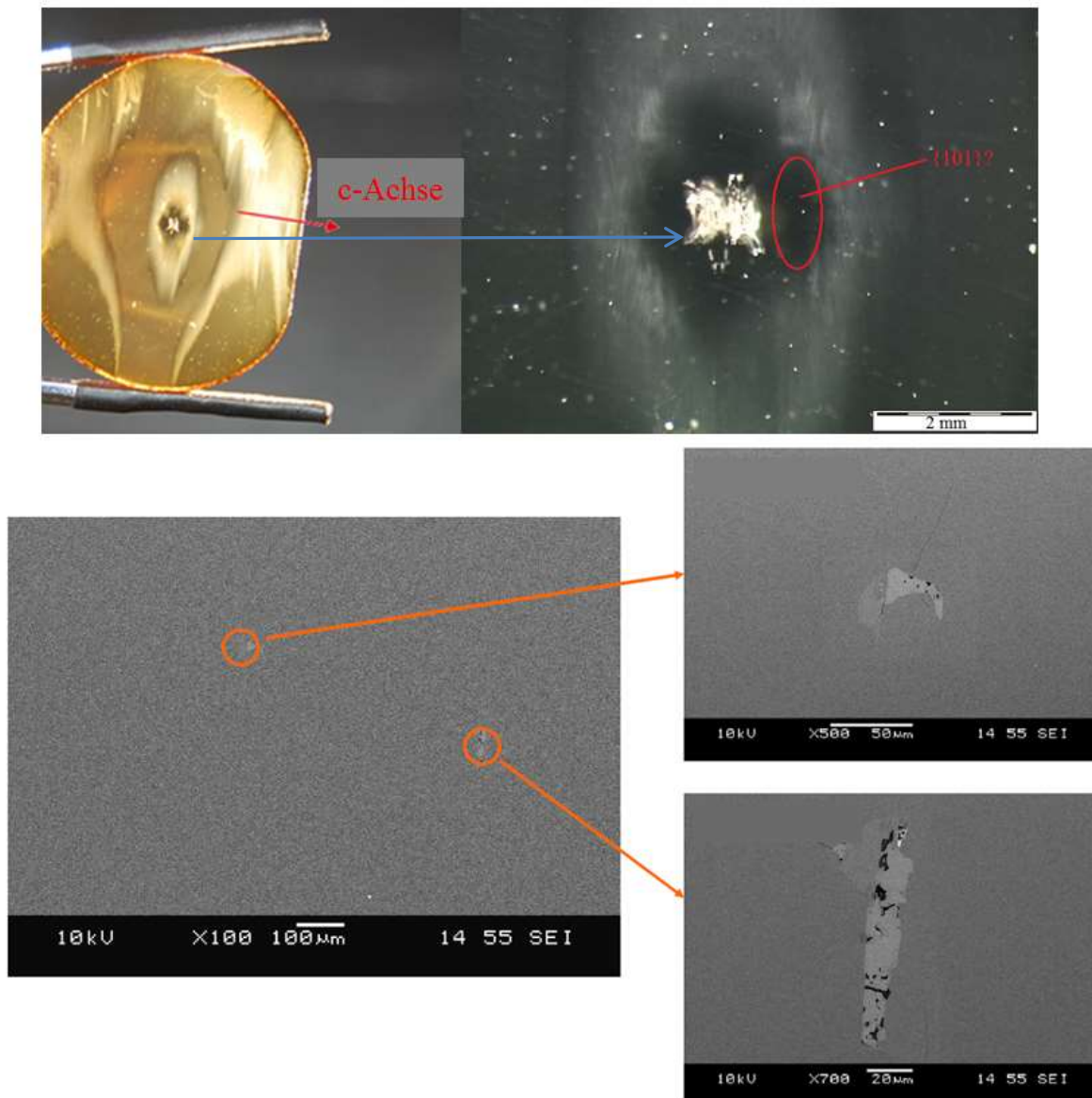


Abb. 5-12. Analysierter Einschluss in $\text{Sr}_{0,01}\text{Ca}_{0,99}\text{Gd}_{1,01}\text{AlO}_{4,015}$. Das lichtmikroskopische Bild oben rechts stellt den in der Mitte der polierten Kristallscheibe (oben links) sichtbaren Einschluss vergrößert dar. Die drei Bilder darunter sind REM-Aufnahmen der Oberfläche ebendieser Kristallprobe. Der große Einschluss durchdringt sie nur an den beiden orange markierten Stellen und seine Zusammensetzung ist somit auch nur dort einer EDRA-Messung zugänglich.

Sehr deutlich erkennbar ist ein farblicher Kontrast im oberen der beiden REM-Bilder, wo sich ein dunkel- und ein hellgrauer Bereich von der Matrix abheben. Helle Töne weisen auf einen höheren Gehalt schwerer, stark elektronenstreuender Elemente wie Gd oder Yb hin. Dennoch konnte keine Analyse gewonnen werden, mit deren Hilfe man die Zusammensetzung beider Bereiche hätte klar voneinander trennen können. Die folgende Tabelle listet die Analyseergebnisse auf, die Gehalte von Ca und Al werden bezogen auf Gd + Yb angegeben, da die Seltenerden die dominierenden Elemente sind.

Tab. 5-7. EDRA eines groben Einschlusses in $\text{Sr}_{0,01}\text{Ca}_{0,99}\text{Gd}_{1,01}\text{AlO}_{4,015}$

	CaO	Al ₂ O ₃	Gd ₂ O ₃ + Yb ₂ O ₃	Summe	Ca	Al	Gd + Yb
1	7,25	10,65	76,27	94,17	0,31	0,51	1
2	8,98	19,57	71,46	100,01	0,41	0,98	1
3	4,85	9,52	79,24	93,61	0,20	0,44	1

Es ergibt sich als Mittelwert aus den Elementgehalten der drei Messungen folgende Summenformel: $\text{Ca}_{0,31}\text{SEAl}_{0,64}\text{O}_{2,77}$. Vereinfachend setzen wir $0,31 \approx 1/3$ und $0,64 \approx 2/3$, womit sich $\text{CaSE}_3\text{Al}_2\text{O}_{8,5}$ ergibt.

Dieser Zusammensetzung konnte keine Substanz zugeordnet werden, allerdings zeigt sich bei der Besprechung der Stöchiometrie 5. aus Tab. 5-2 in diesem Kapitel, dass die Phase $\text{CaGd}_2\text{Al}_2\text{O}_7$ in Vergesellschaftung mit Gd_2O_3 auftritt. Betrachtet man $\text{CaSE}_3\text{Al}_2\text{O}_{8,5}$ als $\text{CaGd}_2\text{Al}_2\text{O}_7 + 0,5 \text{Gd}_2\text{O}_3$, so wäre dies eine schlüssige Erklärung für das Messergebnis, welches dann als erster Hinweis darauf angesehen werden kann, dass die vermutete Selbststabilisierung der Matrix unter Segregation von Gd^{3+} zum Abbau von *Überschussanisotropie* (siehe Kap. 3.5 und Besprechung von Stöchiometrie 1. aus Tab. 5-2 in diesem Kapitel) tatsächlich stattfindet.

5. $\text{Ca}_{0,945}\text{Gd}_{1,065}\text{AlO}_{4,0425}$ – Ca-Mangel und Seltenerdüberschuss

Bei dieser Einwaage konnte erstmals eine deutliche Aufhellung der zuvor tieforangenen Kristalle beobachtet werden:

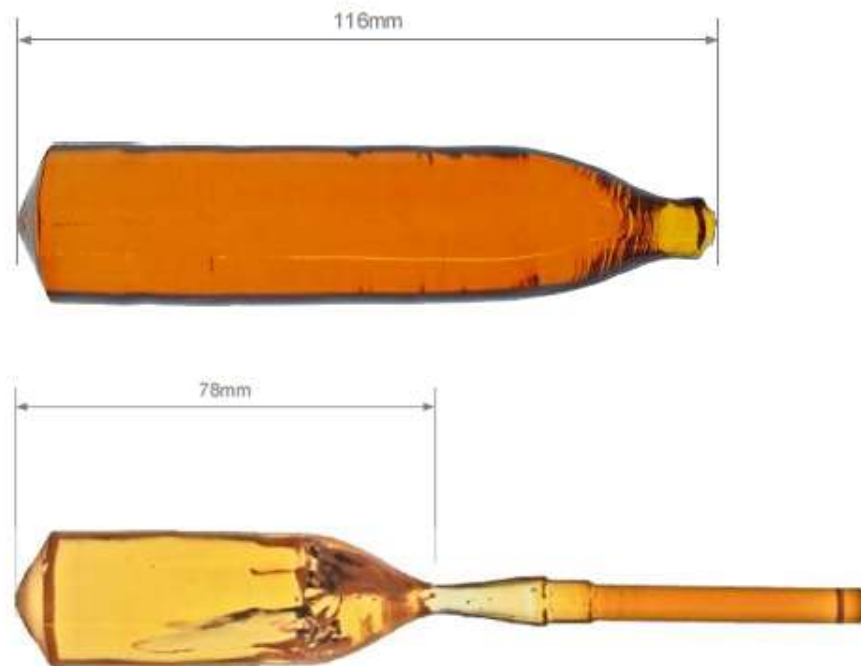


Abb. 5-13. Unterschied im Farbeindruck zwischen Kristallen mit stöchiometrischer Schmelzeinwaage (oben) und Schmelzen der Zusammensetzung $\text{Ca}_{0,945}\text{Gd}_{1,065}\text{AlO}_{4,0425}$ (unten).

Die EMA der Matrix liefert als Mittelwert von fünf Messpunkten die Zusammensetzung $\text{Ca}_{0,978}\text{SE}_{0,95}\text{AlO}_{3,903}$. Dieses Ergebnis ähnelt sehr demjenigen für stöchiometrische und mit 1 Mol-% SE-Überschuss gezüchtete Kristalle. Der Seltenerdgehalt ist um ein weiteres Prozent geringer als dort, die grundlegende Charakteristik ist jedoch dieselbe.

Die relativ großen Änderungen bei der Einwaage spiegeln sich somit nicht in den Elementgehalten des Kristalls wieder, sie wirken sich dennoch auf das Wachstumsverhalten bzw. die Bildung von Farbzentren aus. Die Messergebnisse, auf denen obige Summenformel beruht, werden in Tab. 5-8 zusammengestellt (vgl. Tab. 5-3, 5-6).

Tab. 5-8. EMA eines 9,5 Mol-% Yb-dotierten $\text{Ca}_{0,945}\text{Gd}_{1,065}\text{AlO}_{4,0425}$ -Kristalls

	CaO	Al ₂ O ₃	Gd ₂ O ₃ + Yb ₂ O ₃	Summe	Ca	Al	Gd + Yb
1	18,49	19,91	63,04	101,44	0,98	1	0,96
2	18,49	19,92	62,56	100,97	0,98	1	0,95
3	18,52	19,83	62,62	100,97	0,97	1	0,95
4	18,49	19,89	62,55	100,93	0,98	1	0,95
5	18,46	19,95	62,35	100,76	0,98	1	0,95

Während einer Züchtung in Stickstoff unter $\sim 1,4$ -fachem Atmosphärendruck wurde ein Druckabfall auf $\sim 1,2$ bar bemerkt. Infolgedessen wurde die Gaszuleitung der Züchtungsanlage geöffnet und in etwa zehn Minuten der Druck wieder auf 1,4 bar erhöht. Am fertigen Kristall findet sich eine etwa 4 – 5 mm breite Zone, in der Einschlüsse bis zu 100 μm Größe auftreten. Ihre Bildung wird mit der plötzlichen starken Unterkühlung durch das zusätzliche Schutzgas erklärt. Eine Kristallscheibe von 25 mm Durchmesser und 3 mm Dicke wurde aus diesem Bereich für die EMA präpariert.

Es finden sich sowohl länglich-stabförmige als auch annähernd sechseckige Partikel. Grundsätzlich andere Morphologien als die bisher bekannten wurden nicht gefunden. Die Ausrichtung ist senkrecht zur c-Achse und die Einschlüsse scheinen die Matrix in dieser Richtung zu spalten. Ähnlich Abb. 5-12 zeigen zahlreiche Streuzentren eine hellere und eine dunklere Hälfte im *Sekundärelektronenbild*, in einigen Fällen ist auch eine Art Entmischungs- oder Verwachsungstextur zu erkennen (Abb. 5-14).

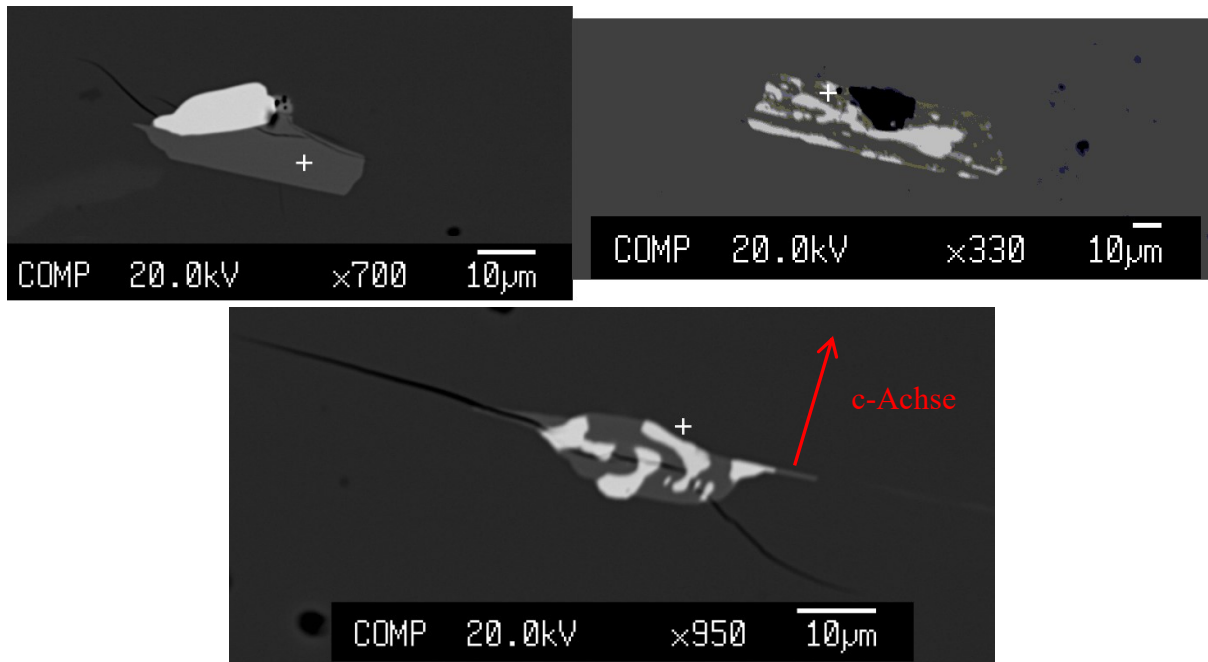


Abb. 5-14. Oben links: Einschluss mit hellem (schwere Elemente) und dunklem Bereich, „sechseckiger“ Typ.

Oben rechts: stabförmiger Einschluss mit „Entmischungstextur“, rechteckiger Typ. Unten: sechseckiger Einschluss mit „Entmischungstextur“ und Rissfortsetzung in die Matrix. Man kann auch von *myrmekitischer Textur* sprechen, da das Erscheinungsbild der als *Myrmekit* bezeichneten Verwachsung „wurmförmiger“ Quarze mit Plagioklas stark ähnelt.

Aufgrund der unveränderten äußeren Form und Orientierung der Einschlüsse sollte es sich um die gleichen Phasen wie bei den auch sonst auftretenden groben und feinen Kornfraktionen handeln. Speziell die stabförmigen Einschlüsse könnten den sonst bis maximal 2 μm großen Streuzentren entsprechen (Abb. 5-7), die für die typische Streuwirkung und das nebelartige Erscheinungsbild der Kristallpräparate verantwortlich sind (vgl. Abb. 5-2). Die EMA ihrer Zusammensetzung ist sehr einheitlich, dunkle Bereiche und hellere Zonen konnten eindeutig identifiziert werden (Tab. 5-9 und 5-10).

Tab. 5-9. EMA im *Sekundärelektronenbild* dunkler gefärbter Einschlussbereiche

	CaO	Al ₂ O ₃	Gd ₂ O ₃ + Yb ₂ O ₃	Summe	Ca	Al	Gd + Yb
1	20,53	11,22	69,22	100,97	0,52	1,06	1
2	20,15	11,00	69,22	100,37	0,52	1,04	1
3	20,57	11,06	69,37	101,00	0,52	1,06	1
4	20,30	11,10	68,44	99,84	0,53	1,06	1
5	20,65	11,12	68,90	100,67	0,52	1,07	1
6	20,61	11,04	69,22	100,87	0,52	1,06	1
7	20,56	11,17	68,77	100,50	0,53	1,06	1
8	20,57	11,05	68,99	100,61	0,52	1,06	1
9	20,35	11,13	69,45	100,93	0,52	1,04	1
10	20,66	11,15	69,24	101,05	0,52	1,06	1

Tab. 5-10. EMA im *Sekundärelektronenbild* heller gefärbter Einschlussbereiche

	CaO	Al ₂ O ₃	Gd ₂ O ₃ + Yb ₂ O ₃	Summe	Ca	Al	Gd + Yb
1	0,49	0,11	98,46	99,06	0,02	0,00	1
2	0,49	0,12	98,59	99,21	0,02	0,00	1
3	0,57	0,16	98,65	99,38	0,02	0,01	1
4	0,48	0,13	98,73	99,34	0,02	0,00	1
5	0,57	0,16	98,80	99,54	0,02	0,01	1
6	0,44	0,07	98,69	99,21	0,01	0,00	1
7	0,43	0,10	99,18	99,71	0,01	0,00	1
8	0,50	0,17	98,53	99,21	0,02	0,01	1
9	0,50	0,08	98,99	99,57	0,02	0,00	1
10	0,48	0,13	98,76	99,37	0,02	0,00	1

Für die im *Sekundärelektronenbild* (Abb. 5-14) dunkleren Bereiche ergibt sich als Mittelwert der zehn in Tab. 5-9 angegebenen Analysen die Summenformel $\text{Ca}_{0,52}\text{SEAl}_{1,06}\text{O}_{3,61}$, für die helleren Bereiche $\text{Ca}_{0,02}\text{SEO}_{1,52}$. Aufgrund des dominierenden Anteils der Seltenerden wurden die übrigen Elementgehalte wieder auf den Anteil Gd + Yb bezogen.

Wegen $0,52 \approx 0,5$, $1,06 \approx 1$ kann man die erste Summenformel als $\text{CaSE}_2\text{Al}_2\text{O}_7$ ansehen, die zweite wegen $0,02 \approx 0$ als SE_2O_3 bzw. für undotiertes Material tatsächlich wie im Voraus vermutet Gd_2O_3 (siehe Kap. 3.5 und Besprechung von Stöchiometrie 1. aus Tab. 5-2 in diesem Kapitel). Die Ergebnisse der Besprechung von Stöchiometrie 4. aus Tab. 5-2 weiter oben in diesem Kapitel deuteten also tatsächlich bereits auf dieses Ergebnis hin.

Unter Beachtung der erwähnten Messfehler deuten auch die Werte aus Tab. 5-7 auf diese Zusammensetzung hin. Es scheint sich also um eine materialtypische Erscheinung zu handeln. $\text{CaSE}_2\text{Al}_2\text{O}_7$ entspricht dem Entmischungsprodukt, das sich bildet, wenn instabile ABCO_4 -Oxide wie SrLaAlO_4 in ihre Steinsalzkomponente AO und das Restprodukt $\text{AB}_2\text{C}_2\text{O}_7$ zerfallen. CALGO und CALYO werden als stabil gegenüber der Entmischung angesehen und sollten, wenn überhaupt, eher zur Reaktion $2 \text{ABCO}_4 \rightarrow \text{BCO}_3 + \text{A}_2\text{BCO}_5$ neigen (Kap. 3).

In einer Gd-reichen Zone der Matrix, wo die Belegung der Elementarzellen mit Gd^{3+} gegenüber Ca^{2+} überwiegt, kann man jedoch die Zusammensetzung „ $\text{Gd}_2\text{AlO}_4^{++}$ “ annehmen. Kommt es dort zur Segregation von Gd^{3+} gemäß Abschnitt 3.5 zwecks des Abbaus von *Überschussanisotropie*, wäre die Einschlussbildung nach folgender „Reaktionsgleichung“ denkbar: „ $\text{Gd}_2\text{AlO}_4^{++} + \text{CaGdAlO}_4 \rightarrow \text{CaGd}_2\text{Al}_2\text{O}_7 + \text{„GdO}^{++}\text{“}$ “, wobei „ GdO^{++} “ schließlich Gd_2O_3 bilden wird. Dass dieser Mechanismus plausibel ist und in Zusammenhang mit Farbzentren auf O-Fehlstellen stehen sollte, wird weiter unten in diesem Kapitel ausgeführt.

Der Nachweis Gd-reicher Einschlüsse und die gemessene Ca-Anreicherung in der Matrix rechtfertigen den Ansatz, den Gd-Gehalt der Schmelze zu erhöhen und den Ca-Gehalt zu verringern. Nach der stöchiometrischen Einwaage (1. in Tab. 5-2) und derjenigen mit 1 Mol-% SE-Überschuss ist $\text{Ca}_{0,945}\text{Gd}_{1,065}\text{AlO}_{4,0425}$ nämlich nun die dritte Schmelzzusammensetzung, die die systematische Stöchiometrieabweichung $\sim \text{Ca}_{0,98}\text{SE}_{0,95}\text{AlO}_{3,905}$ anzeigt.

Das Modell aus 3.5 mit Gd-Segregation zur Selbststabilisierung der Kristallstruktur steht also mit den chemischen Analysen in guter Übereinstimmung. Da auf Abb. 5-13 bereits zu sehen ist, dass man mit Stöchiometrie 5. aus Tab. 5-2 eine Verringerung der Farbintensität erreichen konnte, wird das SE/Ca-Verhältnis bei Stöchiometrie 7. nochmals erhöht.

Die geringe Ausdehnung der Einschlüsse in c-Richtung und deren Verbreiterung innerhalb einer {001}-Ebene kann so erklärt werden, dass Gd^{3+} -Segregation in der Ebene einen besonders großen Stabilisierungseffekt hat. Die Entfernung eines Ca/Gd-Kations zu seinem nächsten gleichartigen Nachbarn ist in der {001}-Ebene geringer als in c-Richtung, wo zwischen zwei Ca/Gd-Ionen stets ein Al-Oktaeder liegt (Abb. 2-7). Der Abbau elektrostatischer Abstoßungskräfte ist also in der Ebene wesentlich größer als senkrecht dazu.

Die Unterschiede in der Morphologie (rechteckig und sechseckig, Abb. 5-14) können auf unterschiedliche Wachstumsbedingungen hindeuten: Bei rechteckigen Einschlüssen ist das Wachstum gleichmäßiger, während sechseckige mit erhöhter Geschwindigkeit auf den {001}-Ebenen wachsen. Die hohen Temperaturgradienten am Kontaktbereich von Schmelze und Kristall, unter denen die $Ca_3Al_2O_6$ -Einschlüsse wachsen, sorgen für deren generell in c-Richtung beschleunigtes Wachstum und die mehr oder weniger sechseckige Form (Abb. 5-3, 5-9). Bei den Einschlüssen in Abb. 5-14 könnte dies mit unterschiedlichen Ausmaßen der Gd-Anreicherung zusammenhängen. In sehr Gd-reichen Zonen wäre das seitwärtige Wachstum aufgrund erhöhten Segregationsdrucks besonders schnell, so dass die sechseckigen Formen entstehen.

Im Gegensatz zu den Überlegungen von Abschnitt 3.3 handelt es sich bei den Einschlüssen nicht um geordnet eingebaute gleichzeitige Kristallisationen von $Gd_4Al_2O_9$ oder $CaAl_2O_4$, die nach den Phasenbeziehungen in Abb. 3-7 durchaus denkbar gewesen wären. Die angestellten Symmetrieüberlegungen können den vorliegenden Fall also nicht erfassen:

Gd_2O_3 : Punktgruppe $2/m\bar{3}$ (Zhang et al. 2008) – keine möglichen Orientierungsvarianten nach Tab. 3-2.

$CaGd_2Al_2O_7$: *Ruddlesden-Popper-Phase*, Punktgruppe $4/mmm$ (Zvereva et al. 2003) → $G_0 = G_1 = S = 4/mmm \rightarrow 16/16 = 1$; Untergruppen von $4/mmm$ der Ordnung 1: nur die einzelne Identität, diese jedoch in G_0 , G_1 und S enthalten → kann nach Kapitel 3.3 keine Orientierungsvariante einer gerichteten Verwachsung mit CALGO definieren.

Vielmehr scheint es sich um lokale Segregationsprodukte der Matrix zu handeln, die sich unter Gd-Ausscheidung zur Selbststabilisierung des Materials bilden (vgl. 3.5). Einer großflächigen Entmischung in einen Verbund zweier vollkommen verschiedener Phasen wird so vorgebeugt (dann wiederum werden die Symmetrieargumente aus 3.3 gültig, da man die Entstehung des Verbundes als simultane Kristallisation/Verwachsung beider Entmischungsphasen auffassen kann (Boudeulle 1994)).

6. $\text{Ca}_{0,945}\text{GdAlO}_{3,945}$ – 5,5 Mol-% Ca-Mangel

Im Vergleich zu simultanem SE-Überschuss und Ca-Mangel sollte die Auswirkung einer alleinigen Ca-Unterstöchiometrie auf Einschlussdichte und Farbe überprüft werden. Das Ergebnis ist im folgenden Bild zu sehen.

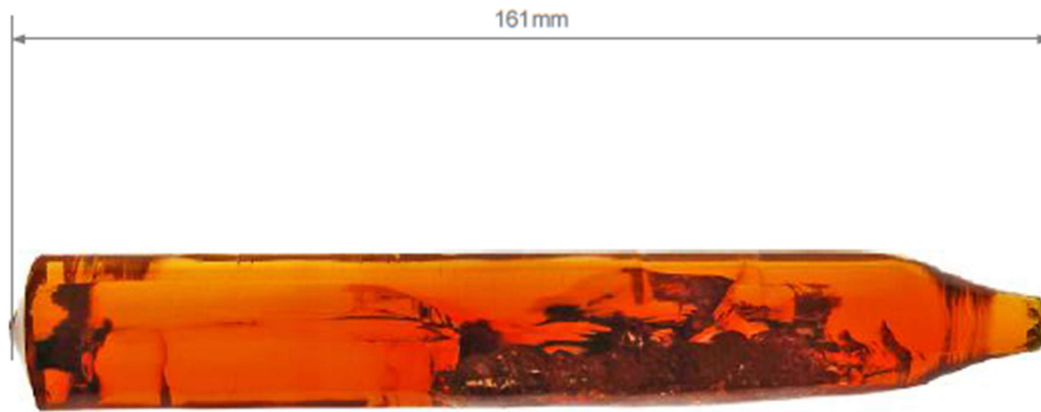


Abb. 5-15. Yb:CALGO-Kristall mit Schmelzzusammensetzung $\text{Ca}_{0,945}\text{GdAlO}_{3,945}$.

Es wurden drei Kristalle mit dieser Einwaage gezüchtet. Sie alle entsprechen dem oben gezeigten Exemplar. Die Farbe ist tieforange und unverändert gegenüber einer Züchtung aus stöchiometrischen Ausgangsmaterialien, womit dem Gehalt der Seltenerden in der Schmelze offenbar eine wichtige Bedeutung bei der Bildung von Farbzentren zukommt.

Die Einschlussdichte unterscheidet sich nicht nachweisbar von den bisher geschilderten Fällen.

7. $\text{Yb}_{1,065x}:\text{Ca}_{(0,945-0,5x)-0,99}\text{Gd}_{1,065\cdot(1-0,5x)}\text{AlO}_{(2\cdot(0,945-0,5x)-0,99 + 3\cdot(1,065\cdot(1+0,5x) + 1))/2}$

Die stärkste Auswirkung auf die Kristallqualität zeigte sich bei Verwendung eines gegenüber $\text{Ca}_{0,945}\text{Gd}_{1,065}\text{AlO}_{4,0425}$ (5. in Tab. 5-2) nochmals um 1 Mol-% verringerten Ca-Anteils. Zudem wird der Anteil der Yb-Dotierung bei der Berechnung der Einwaage jeweils zur Hälfte vom Ca- und Gd-Gehalt abgezogen. Zuvor war mit steigender Dotierung nur der Gd-Gehalt um die entsprechende Stoffmenge verkleinert worden. Somit hat man eine weitere Erhöhung des SE-Gehalts gegenüber Ca bewirkt. Es wurden Kristalle mit 2 und 9,5 Mol-% Yb gezüchtet. Bei einer Dotierung von 2 Mol-% Yb beträgt das Verhältnis SE:Ca = 1,07565:0,92565 \approx 1,162 und mit 9,5 Mol-% Yb-Dotierung ist SE:Ca = 1,1156:0,888525 \approx 1,256. Man erhält also einen um 16,2 bzw. 25,6 Mol-% gegenüber Ca erhöhten Seltenerdgehalt. Die Werte ergeben sich, indem man $x = 0,02$ bzw. $0,095$ in die Summenformel

$\text{Yb}_{1,065x}:\text{Ca}_{(0,945-0,5x)-0,99}\text{Gd}_{1,065\cdot(1-0,5x)}\text{AlO}_{(2\cdot(0,945-0,5x)-0,99 + 3\cdot(1,065\cdot(1+0,5x) + 1))/2}$ aus Tab. 5-2 einsetzt.

Die Kristalle sind farblos und weisen deutlich weniger Streuzentren auf als alle anderen begutachteten Materialproben. Abbildung 5-16 zeigt zwei verschiedene Exemplare mit 2 Mol-% Yb-Dotierung sowie eine polierte Kristallscheibe. Das Verhältnis der Seltenerden zu Kalzium beträgt für $\text{Ca}_{0,945}\text{Gd}_{1,065}\text{AlO}_{4,025}$ SE:Ca = 1,065:0,945 = 1,127. Die Farbe ist kein orange mehr, sondern ein starkes Gelb (unterer Kristall in Abb. 5-13). Der Farbeindruck scheint also sehr empfindlich von der Größe des SE-Überschusses abzuhängen, wohingegen alleiniger Ca-Mangel keine Auswirkung zeigt. Auch die Anwesenheit des Dotierstoffs Yb hat an sich keinen maßgeblichen Einfluss. Aus der Summenformel zur Berechnung der Einwaage erkennt man jedoch, dass eine Erhöhung der Dotierung das Verhältnis SE:Ca zwangsläufig in die Höhe treibt. Der Farbumschlag sollte sich zwischen den Verhältniswerten 1,127 und 1,162 ereignen. Die Beobachtungen weisen überdies deutlich auf einen Zusammenhang von Farbzentrenbildung und Einschlussdichte hin.

Ob dagegen ein alleiniger SE-Überschuss die Farbe beeinflussen kann, oder ob er nur mit gekoppeltem Ca-Mangel zum Ziel führt, ist nicht bekannt. Der Seltenerdüberschuss von 1 Mol-% (3. in Tab. 5-2) ist vermutlich zu gering, um erkennbare Auswirkungen auf die Kristallqualität zu haben.

EMA-Messungen der chemischen Zusammensetzung eines farblosen Kristalls mit 9,5 Mol-% Yb sind in der folgenden Tabelle zusammengefasst.

Tab. 5-11. EMA eines Yb:CALGO-Kristalls mit der Einwaage
 $\text{Yb}_{1,065x}:\text{Ca}_{(0,945-0,5x)-0,99}\text{Gd}_{1,065\cdot(1-0,5x)}\text{AlO}_{(2\cdot(0,945-0,5x)-0,99 + 3\cdot(1,065\cdot(1+0,5x) + 1))/2}$ ($x = 0,095$)

	CaO	Al ₂ O ₃	Gd ₂ O ₃ + Yb ₂ O ₃	Summe	Ca	Al	Gd + Yb
1	19,82	18,89	62,19	100,9	0,95	1	0,92
2	19,89	18,68	62,50	101,07	0,97	1	0,94
3	19,88	18,74	62,64	101,26	0,96	1	0,94



Abb. 5-16. Farblose Yb:CALGO-Kristalle aus der Schmelzzusammensetzung $\text{Yb}_{1,065x} \cdot \text{Ca}_{(0,945-0,5x)-0,99} \text{Gd}_{1,065 \cdot (1-0,5x)} \text{AlO}_{(2 \cdot (0,945-0,5x)-0,99 + 3 \cdot (1,065 \cdot (1+0,5x) + 1)) / 2}$ ($x = 0,02$). Der Farbkontrast zwischen orangem Impfkristall und farblosem Material ist gut zu erkennen. Polierte Kristallscheibe farblos gewachsenen Materials (Mitte oben). Man beachte die wenigen großen Streuzentren im Randbereich und die klare Mitte. Zum Vergleich ist eine polierte Scheibe aus einem orangen Kristall mit 1 Mol-% SE-Überschuss in der Schmelze gezeigt: homogene, volumenfüllende Streuzentrenverteilung, das Material ist augenscheinlich kaum transparent. Vergleich von Kristallen, die mit den Schmelzstöchiometrien 3. und 7. aus Tab. 5-2 gezüchtet worden sind (Mitte unten).

Als Mittelwert der Analysen in Tab. 5-11 ergibt sich die Summenformel $\text{Ca}_{0,96} \text{SE}_{0,933} \text{AlO}_{3,86}$. Dieses Ergebnis ähnelt den bisherigen Analysen, es wird auch hier mehr Ca als Seltenerden eingebaut und beides ist gegenüber dem Al abgereichert. Der SE-Gehalt ist sogar noch niedriger als in den anderen betrachteten Fällen. Es ist daher sehr unwahrscheinlich, dass ein SE-Überschuss zur Neubesetzung von Ca/Gd-Fehlstellen führt und so die Bildung von Farbzentren direkt unterdrückt (vgl. Abschnitt 3.5). Vielmehr sollte ein Einfluss auf die Verteilung der Ca/Gd-Ionen beim Einbau bestehen, der die Bildung ausgesprochener Häufungszonen der einen oder anderen Ionensorte verhindert (vgl. Abschnitt 5.1.2). So wird die *Überschussanisotropie* ab Wachstum gering gehalten, die Gd-Segregation findet kaum noch statt und Fehlstellen/potenzielle Farbzentren sowie Gd-reiche Einschlüsse können sich in keinem großen Ausmaß mehr bilden.

In jedem Fall zeigen diese Ergebnisse, dass die Annahme über die Kopplung von Ca-Unterstöchiometrie mit SE-Überschuss in der Schmelze zur Verbesserung der Kristallqualität

die richtige war. Die Charakterisierung der Einschlüsse als Gd-reiche Phasen und der überhöhte Ca-Gehalt der Matrix waren hierfür die entscheidenden Erkenntnisse.

Da sich bei Variation der Züchtungsparameter keine deutliche Veränderung der Einschlusshäufigkeit ergab, ist zudem erwiesen, dass die Schmelzstöchiometrie tatsächlich die wichtigste Stellgröße für die Kristallqualität ist.

8. CaYAlO₄ – CALYO

Eine im Hinblick auf Eigenschaften und Stabilität zu CALGO vergleichbare Substanz sollte CALYO darstellen (Kap. 2.3, 2.4). Infolgedessen sind vergleichbare Phasenbeziehungen in den Systemen CaO-Y₂O₃-Al₂O₃ und CaO-Gd₂O₃-Al₂O₃ zu erwarten. Diese wichtige Annahme wurde in der vorliegenden Arbeit immer dann vorausgesetzt, wenn anhand des ternären Rahmensystems Schlüsse für die Kristallzucht gezogen werden sollten (so geschehen vor allem in Kapitel 3). Bis zum gegenwärtigen Zeitpunkt ist für das System CaO-Gd₂O₃-Al₂O₃ kein Phasendiagramm bekannt. Als Rechtfertigung für die Hypothese wurden einige CaYAlO₄-Kristalle gezüchtet und mit CaGdAlO₄ verglichen. Darüberhinaus stellt Yb:CALYO auch ein interessantes Material für die Anwendung im Hochleistungs-UKP-Laserbetrieb dar (Wärmeleitfähigkeit: Tab. 2-8., spektroskopische Eigenschaften des Yb³⁺-Ions in CALYO-Matrix: Petit et al. 2008, Züchtung: Li et al. 2010, Lasereigenschaften: Li et al. 2011) und ist wie CALGO aufgrund seines fast ideal kongruenten Schmelzverhaltens gut mit dem *Czochralski-Verfahren* zu züchten (vgl. Kapitel 3).

Es kamen ausschließlich stöchiometrische Einwaagen zum Einsatz. Da die Schmelztemperatur höher als bei CALGO liegt (Tab. 2-8), konnte letzteres Material nicht als Impfkristall dienen. Um die Keimbildung zu fördern wurde daher zunächst eine Ir-Stange in die Schmelze eingeführt und ein undotierter CALYO-Kristall ohne vorgegebene Orientierung gezüchtet:



Abb. 5-17. An Ir-Stange gezüchteter undotierter CaYAlO₄-Kristall.

Die Wachstumsrichtung verläuft von rechts nach links im Bild. Aus dem homogenen Bereich am unteren Ende des Kristalls konnten schließlich Impfkristalle mit einer Orientierung von $\sim 22^\circ$ zur a-Achse ausgebohrt werden. Damit wurden ein weiterer undotierter sowie jeweils ein mit 2 Mol-% Yb und 5 Mol-% Yb dotierter Kristall gezogen. Exemplarisch ist der undotierte in Abb. 5-18 gezeigt, die übrigen beiden gleichen ihm im Aussehen.



Abb. 5-18. Undotierter CaYAIO_4 -Kristall, Impfkristallorientierung $\sim 22^\circ$ zur a-Achse.

Die Kristalle erscheinen in demselben orangen Farbton wie CALGO. Die Züchtungsbedingungen waren bis auf die Züchtungsrichtung identisch jenen in Tab. 4-1 und der Isolationsaufbau war wie in Abb. 4-15 dargestellt.

Da kein facettierter Kristall erhalten wurde, kann die Morphologie nicht mit der von CALGO verglichen werden. Die für CALYO möglichen Kristallflächen stimmen jedoch immerhin nach der *Theorie periodischer Bindungsketten* mit denen überein, die an CALGO beobachtet werden (vgl. Abb. 2-4, Woensdregt et al. 1997, Kap. 6.5.3). Diese Beobachtung weist auf sehr ähnliche Wachstumseigenschaften beider Materialien hin und sollte in der Zukunft durch Herstellung eines voll facettierten CaYAIO_4 -Kristalls verifiziert werden.

Hinsichtlich Einschlüssen liegen die Verhältnisse ebenfalls wie beim CALGO. Das folgende Bild zeigt, dass sowohl eine feine als auch eine gröbere Fraktion vorkommen, wobei die größeren Streuzentren wesentlich seltener als die feinen sind.

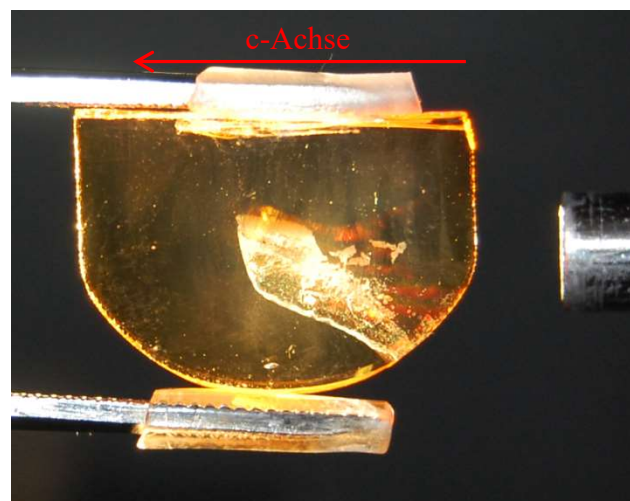


Abb. 5-19. Polierte Scheibe aus einem undotiertem CALYO-Kristall. Grobe und feine Einschlüsse wie bei CALGO sind vorhanden.

Das gleiche Erscheinungsbild unter identischen Züchtungsbedingungen sowie ein sehr ähnlicher Einschlussbestand unterstreichen deutlich die in Kapitel 2 theoretisch erarbeitete annähernd gleiche Stabilität beider Verbindungen. Die EMA von sieben Messpunkten einer Probe des undotierten CALYO-Kristalls steht in Tab. 5-12.

Tab. 5-12. EMA eines undotierten CaYAlO₄-Kristalls

	CaO	Al ₂ O ₃	Y ₂ O ₃	Summe	Ca	Al	Y
1	26,84	22,94	50,67	100,54	1,06	1	1,00
2	26,83	22,98	50,09	99,90	1,06	1	0,98
3	26,92	22,95	49,44	99,31	1,07	1	0,97
4	26,86	22,96	49,69	99,51	1,06	1	0,98
5	26,89	22,94	49,78	99,61	1,07	1	0,98
6	26,96	22,98	49,81	99,73	1,07	1	0,98
7	26,87	22,93	49,87	99,67	1,07	1	0,98

Die chemische Analyse ergibt als Mittelwert der sieben Einzelmessungen die Summenformel $\text{Ca}_{1,06}\text{Y}_{0,98}\text{AlO}_{4,03}$. Wiederum wird mehr Ca als Y in den Kristall eingebaut und das Verhältnis der Stöchiometrieabweichungen beträgt sogar Ca:Y = 4:1. Auch wenn im Fall von CALYO der Ca-Gehalt größer als der Al-Gehalt ist, scheint ein grundsätzlich gleichartiges Verhalten beim Einbau der A/B-Kationen zu herrschen. Eine ähnliche Einschlussbildung durch Y³⁺-Segregation zum Abbau von *Überschussanisotropie* ist daher ebenfalls anzunehmen genauso wie die Verbesserung der Kristallqualität durch Erhöhung des Y- und Senkung des Ca-Gehalts der Schmelze.

Aufgrund dieser Beobachtungen wirkt die in weiten Teilen der Arbeit analoge Betrachtung der Eigenschaften von CALGO und CALYO gerechtfertigt und starke Gemeinsamkeiten der Phasenbeziehungen beider ternärer Rahmensysteme sind wahrscheinlich.

Röntgendiffraktometrische Charakterisierung

Es wurde im Anschluss überprüft, ob Unterschiede zwischen den Röntgendiffraktogrammen oranger und farbloser (Yb:)CaGdAlO₄-Kristalle bestehen. Weiterhin sollte so herausgefunden werden, ob die Einschlüsse/Streuzentren oder auch Reste der oxidischen Ausgangsmaterialien (Abschnitt 4.6.3) im Kristall röntgenographisch nachweisbar sind.

Zu diesem Zweck wurden Pulverproben aus einem orangen undotierten und einem farblos gewachsenen, dotierten Einkristall von Hand gemörsert. Der orange Kristall war stöchiometrisch (1. in Tab. 5-2) und der farblose nach der Einwaage 7. in Tab. 5-2 gezüchtet worden.

Parallel wurden gesinterte Pulver der gleichen Zusammensetzung hergestellt. Das Sintern erfolgte in einem abgedeckten Pt-Tiegel an Luft bei 1400°C für 20 Stunden.

Diffraktometer: Seifert MZ VI, Bragg-Brentano-Geometrie, gleichzeitige Verwendung von Cu-K_{α1}- (0,1541 nm) und Cu-K_{α2}-Strahlung (0,1544 nm) mangels Monochromator. Abbildung 5-20 stellt die Diffraktogramme einander und einer Referenzprobe gegenüber.

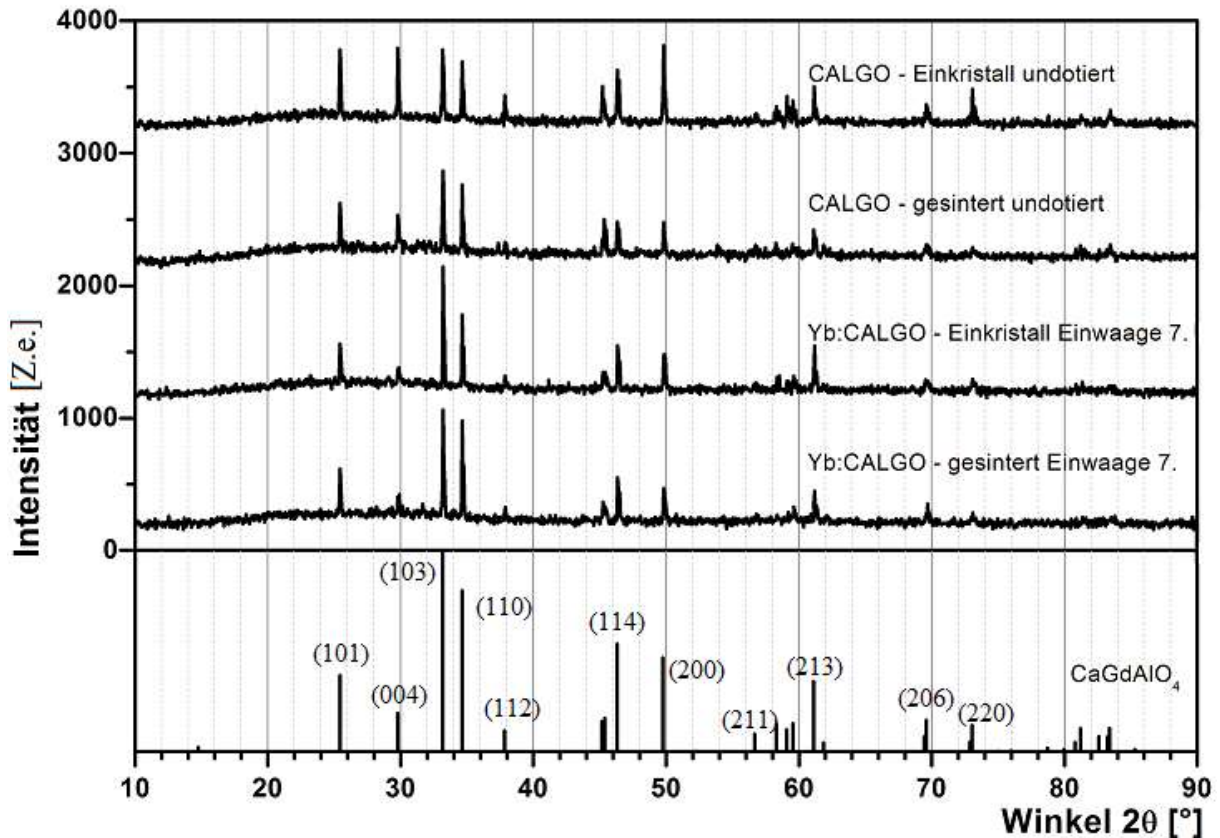


Abb. 5-20. Röntgendiffraktogramme von (Yb):CALGO-Einkristall- und gesinterten Pulvern (obere vier Diffraktogramme). Undotiertes Material orange, nach Zusammensetzung 1. in Tab. 5-2. Referenzdiffraktogramm (unten) von Sawada et al. (1998). Die Indizierung der Röntgenreflexe beruht auf der Arbeit von Di et al. (2016). Die Einheit der Intensität ist in Zählereignissen (Z.e.) des Detektors angegeben.

Es fällt auf, dass unabhängig von Kristallfarbe, Streuzentreninhalt oder geringfügigen Zusammensetzungsunterschieden (vgl. Tab. 5-3, 5-11) in allen Diffraktogrammen dieselben Reflexe auftreten. Trotz aller Beeinträchtigungen der Qualität scheinen also keine signifikanten strukturellen Unterschiede zu bestehen. Hinweise auf Fremdphasen sind ebenfalls nicht feststellbar. Der Kristallinitätsgrad ist hoch und es gibt keinen grundsätzlichen Unterschied zwischen Czochralski-gezüchtetem und gesintertem Material.

Die Streuzentren nehmen scheinbar ein zu geringes Volumen ein, um sichtbare Auswirkungen auf das Diffraktogramm zu haben.

5.1.2 Mechanismus der Einschlussbildung und ein möglicher Zusammenhang zu färbenden Gitterdefekten

Die aus den Züchtungsversuchen gewonnenen Erkenntnisse können zu einer Erklärung der Einschlussbildung zusammengefasst werden. Die Entstehung der *Ruddlesden-Popper-Phase* $\text{CaGd}_2\text{Al}_2\text{O}_7$ im Verbund mit Gd_2O_3 ähnelt formal der Entmischung von SrLaAlO_4 in SrO und $\text{SrLa}_2\text{Al}_2\text{O}_7$ (siehe Becerra-Toledo & Marks (2010) und den Anfang von Kap. 2.3). Es handelt sich jedoch bei CALGO um einen Prozess, der einzig während des Kristallwachstums aktiv ist. Diese Einschätzung lässt sich durch Tempern von Kristallproben bei Temperaturen zwischen 1000 und 1400°C bestätigen, wodurch keinerlei Veränderungen im Einschlussbestand verursacht werden. Treibende Kraft ist der Abbau von

Überschussanisotropie (Kap. 3.5). Im Gegensatz dazu führt das Tempern bei SLA nach Becerra-Toledo & Marks (2010) zur fortgesetzten Entmischung, was die Bezeichnung von CALGO als stabiler und kongruenter Phase gegenüber SLA nochmals rechtfertigt.

Die Ähnlichkeit der beiden Einschlussphasen in CALGO zu den Entmischungsprodukten von SLA lässt die Bildung von *Ruddlesden-Popper-Phasen* bzw. Änderungen in der Abfolge des P-S-Schichtverbunds $\parallel c$ ganz allgemein als Hauptreaktionsweise der $ABCO_4$ -Oxide mit K_2NiF_4 -Struktur vermuten. Wegen der schwachen Bindung in c-Richtung ist dies einsichtig.

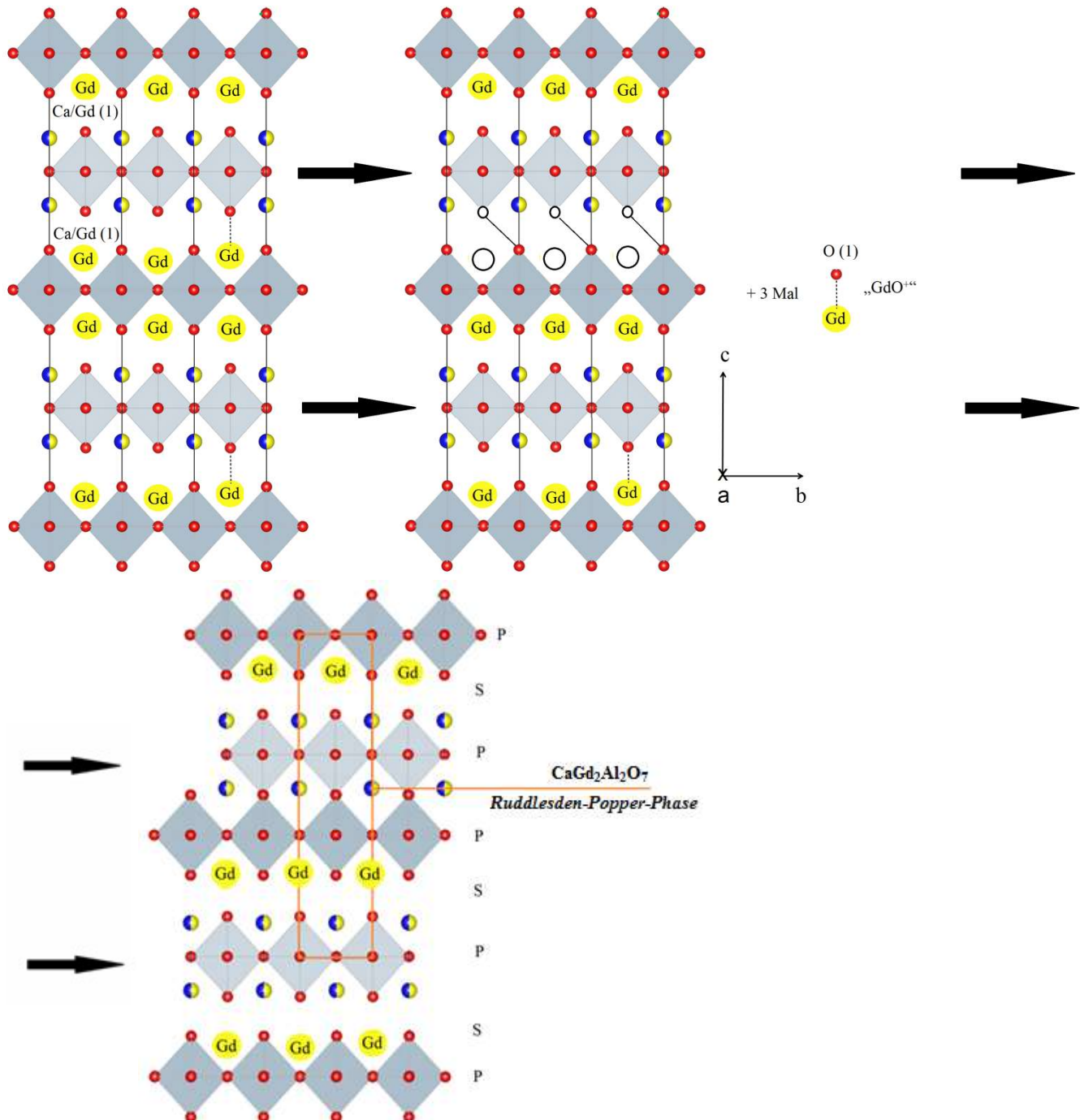


Abb. 5-21. Zur Bildung von $CaGd_2Al_2O_7$ - und Gd_2O_3 -Einschlüssen in $CaGdAlO_4$. Gekoppelte Entfernung eines Gd^{3+} -Ions von der Ca/Gd(1)-Position und eines O^{2-} -Ions von der O(1)-Position (oben). Bildung der *Ruddlesden-Popper-Phase* $CaGd_2Al_2O_7$ durch Versetzung der P-Lagen gegeneinander (unten). Eine Elementarzelle ist orange eingrahmt.

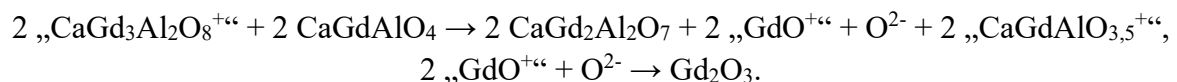
In einer besonders Gd-reichen Zone der Wachstumsfront ist der folgende Mechanismus denkbar: Eine Elementarzelle CALGO enthält zwei Ca/Gd (1)-Plätze, die ihr komplett angehören. Sind sie beide mit Gd besetzt, so ist die Bestrebung groß, die überschüssige positive Ladungsdichte und damit die gegenseitige Abstoßung der Kationen zu reduzieren, indem mindestens eines von beiden aus dem Kristallgitter entfernt wird. Wie in Kap. 3.5 erklärt, ist die gekoppelte Entfernung eines benachbarten O (1) sogar ein noch effektiverer Schritt, um die vorhandene *Überschussanisotropie* abzubauen (\rightarrow „GdO⁺“).

Je Elementarzelle sind zwei Formeleinheiten CaGdAlO₄ enthalten (Tab. 2-8). Angenommen, im hier betrachteten Gd-Überschussbereich sei ihre mittlere Zusammensetzung „CaGd₃Al₂O₈⁺“, dann erhält die Zelle unter der Freisetzung einer Spezies „GdO⁺“ die Zusammensetzung der elektrisch neutralen *Ruddlesden-Popper-Phase* CaGd₂Al₂O₇.

Durch die Versetzung zweier benachbarter P-Lagen zueinander um $\sqrt{2}a$ in $\langle 110 \rangle$ -Richtung entsteht schließlich eine vollständige Elementarzelle von CaGd₂Al₂O₇ innerhalb der CaGdAlO₄-Matrix. Die Abbildung 5-21 macht den Vorgang deutlich, man vergleiche auch Abb. 2-9.

Läuft dieser Prozess zweimal ab, so entsteht die Spezies „Gd₂O₂²⁺“. Das fehlende O²⁻-Ion um Gd₂O₃ zu bilden wird schließlich der O (2)-Position von CALGO entnommen. Stellt man nämlich die Elementarzellen von CALGO und CaGd₂Al₂O₇ einander gegenüber, so erkennt man, dass bei gemeinsamer a-c-Grenzfläche der Zellen CALGO ein halbes O (2)-Ion mehr enthält als zur Wahrung der elektrostatischen Neutralität nötig (Abb. 5-22).

Wird also eine CaGd₂Al₂O₇-Elementarzelle und eine Einheit „GdO⁺“ gebildet, so wird gleichzeitig der angrenzenden CALGO-Elementarzelle formal ein halbes O²⁻ (2)-Ion entnommen oder eben ein ganzes, wenn sich der Vorgang zweimal wiederholt. Damit kann in unmittelbarer Nachbarschaft Gd₂O₃ entstehen und die elektrische Ladung ist im Bereich der Einschlussbildung ausgeglichen. Die Verwachsungsstruktur auf Abb. 5-14 ist dadurch gut erklärbar und man kann folgende zwei Reaktionsgleichungen aufstellen:



Wird der Schmelze eine Formeleinheit „CaGd₃Al₂O₈⁺“ entzogen, so verringert sich ihr Gd-Gehalt dreimal schneller als der Ca-Anteil oder anders gesagt, für das zweite und das dritte von drei entfernten Gd-Ionen bleibt jeweils ein Ca-Ion in der Schmelze zurück. Es bildet sich also ein Überschuss an negativer Ladung von -2e bzw. -4e, wenn obige Reaktion einmal vollständig abläuft. Sollen aus dieser Schmelze wiederum zwei Elementarzellen CALGO kristallisieren, so muss dies unter Zurücklassung zweier O²⁻-Ionen, also der Bildung von zwei Sauerstofffehlstellen, erfolgen. Zur Kompensation des auf -8e gestiegenen negativen Ladungsüberschusses der Schmelze bleiben auch zwei Gd³⁺-Ionen und ein Ca²⁺-Ion außen vor. Die elektrische Neutralität ist somit wieder hergestellt, jedoch befördert der Prozess die Anreicherung von Gd vor der Wachstumsfront und die oben geschilderte Reaktion setzt schließlich wieder ein (beachte: periodisches Auftreten einschlussreicher Zonen in Abb. 5-3). Der in der Matrix entstandene, negative Ladungsüberschuss von -4e wird dabei durch den vermehrten Einbau von Ca gegenüber Gd an anderer Stelle ausgeglichen (merke: statistische A/B-Kationenverteilung).

Je Durchlauf werden also irgendwo in der Matrix zwei Paare (nach Kapitel 3.5) gekoppelter Ca/Gd (1)- und O (1)-Fehlstellen entstehen sowie eine dritte Vakanz, die sich auf einer beliebigen Ca/Gd-Position befinden kann und die für die weiteren Überlegungen keine Rolle spielt. Zusammen mit der einzelnen O (2)-Fehlstelle (Abb. 5-22) ist genau die Situation wie im Fall der Besprechung von Stöchiometrie 1. zu Anfang des Abschnitts 5.1.1 eingetreten, wonach O (1)- und O (2)-Fehlstellen im Verhältnis 2:1 erzeugt werden und deren Bildung direkt mit der Einschlussentstehung korreliert ist (Stichwort dort: Kernhypothese). Vgl. auch die bei Erläuterung der Stöchiometrien 5. und 7. aus Tab. 5-2 gemachten Bemerkungen (5.1.1).

Die EMA-Messungen (z. B. Tab. 5-3), nach denen der Ca-Gehalt der Matrix immer größer als der SE-Gehalt ist, sind ebenso begründbar. Die Diskrepanz des Ca-Gehalts zu 1 umfasst immer nur die Hälfte bis ein Drittel der Diskrepanz des SE-Gehalts zur 1, was gerade dem eben beschriebenen Außenvorlassen von zwei Gd^{3+} - und einem Ca^{2+} -Ion aus der Matrix nach einem vollen Reaktionsdurchgang entspricht.

Da die Einschlussentstehung von vier Formeleinheiten CALGO ausgeht, bei denen nur der Ca- und Gd-Anteil zueinander variieren können, wird genauso viel Al^{3+} der Schmelze entzogen wird es bei der vollkommen stöchiometrischen Kristallisation von CaGdAlO_4 der Fall wäre. Der Al-Gehalt der Matrix ändert sich daher nicht.

Wichtigste Ursache der Einschlussbildung ist die *Überschussanisotropie* aufgrund der statistischen Verteilung der Ca- und Gd-Ionen. Läge beim Einbau eine vollständige Ordnung vor, so ist von der Kristallisation defektfreien Materials auszugehen.

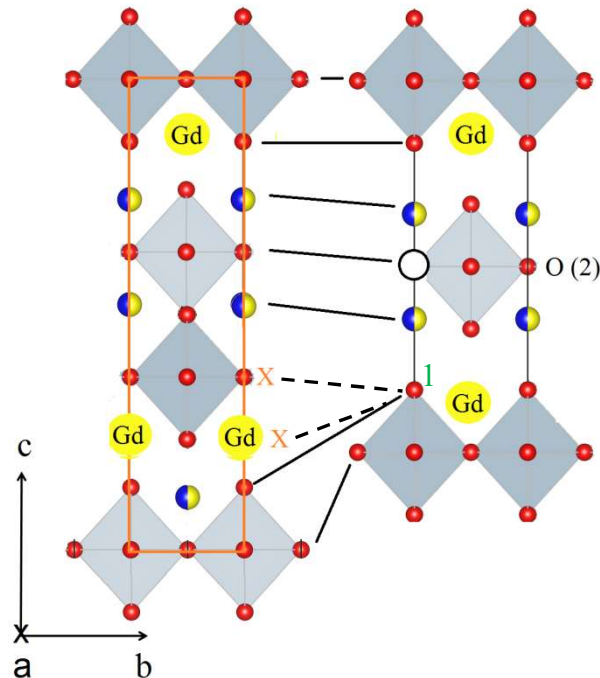


Abb. 5-22. Vergleich einer $\text{CaGd}_2\text{Al}_2\text{O}_7$ - (links) und einer CaGdAlO_4 -Elementarzelle (rechts). Einander entsprechende Ionen sind mit durchgehenden schwarzen Linien verbunden, Ionen ohne Entsprechung mit einem orangen X markiert. Die durchgezogene und die zwei gestrichelten schwarzen Linien, die auf den Punkt 1 zulaufen, bedeuten: Anstatt nur eines O^{2-} -Ions (roter Vollkreis) tragen auch die mit X markierten Ionen (Gd^{3+} und ein weiteres O^{2-}) des $\text{CaGd}_2\text{Al}_2\text{O}_7$ zur Ladung an diesem Ort bei. Die gesamte Grenzfläche erhält somit einen Ladungsüberschuss von $-e$. Zur Wahrung der Elektroneutralität muss $\frac{1}{2}$ O (2) (weißer offener Kreis) entfernt werden, was zur Bildung von Gd_2O_3 führt.

Übrigens kann die Versetzung des P-S-Schichtenstapels zur Bildung von $\text{CaGd}_2\text{Al}_2\text{O}_7$ in CALGO (Abb. 5-21) in vier verschiedenen symmetriäquivalenten Richtungen $\perp c$ ablaufen, was zur Orientierung der Einschlüsse entlang $\pm a$ und $\pm b$ führt und die oft beobachteten Spaltrisse erklären kann (vgl. Abb. 3-18, 5-14). Die hierfür notwendige Energie kann womöglich vor Ort aus dem Abbau der *Überschussanisotropie* gewonnen werden.

Mit dem vorliegenden Ansatz soll nochmals auf die sehr einheitliche Matrixzusammensetzung und den scharfen chemischen Kontrast zu den Einschlüssen eingegangen werden.

Das in 5.1 gezogene Zwischenfazit besagte, dass die Einschlussverteilung zunehmend homogen erscheint, sobald dies auf die Züchtungsbedingungen zutrifft (z. B. flache, symmetrische T-Gradienten \rightarrow glattes, facettiertes Wachstum \rightarrow gleichmäßige Einschlussdichte, vgl. Abb. 5-2, 5-5). Diese Korrelation spricht für einen Prozess, der an die hohe Beweglichkeit der Schmelzteilchen unmittelbar an der Wachstumsfront gebunden ist.

Da beim Erhitzen von Kristallmaterial auf Temperaturen nur knapp unter dem Schmelzpunkt keine Veränderung an den Streuzentren zu beobachten ist, deutet dies ebenfalls auf die Notwendigkeit hoher Mobilität hin.

Weiterhin beruht die oben erläuterte Theorie der Einschlussbildung auf der Annahme sehr schnell ablaufender, sich immer wiederholender An- und Abreicherungs Vorgänge, was nur nahe der Wachstumsfront der Fall sein kann.

Abb. 5-3 zeigt wiederum sich periodisch wiederholende Häufungszonen von Einschlüssen auf morphologisch bedeutsamen Netzebenen. In Richtung der Senkrechten auf diese Ebenen ist das Wachstum am langsamsten. Vor und während der Kristallisation einer neuen Materiallage finden hier umfangreicher Stofftransport und Umverteilung statt, was die Einschlüsse bevorzugt in den beobachteten Verteilungsmustern entstehen lässt.

Diese vier Erkenntnisse bestätigen die Einschätzung, Einschlussbildung fände nur direkt an der Wachstumsfront statt.

Da zwischen zwei Häufungszonen immer ein fester Abstand liegt, ist klar, dass der in diesem Abschnitt im Zusammenhang mit der Reaktionsgleichung geschilderte Gd-Anreicherungsprozess eine Weile andauern muss, bis wieder Einschlussbildung einsetzt.

Wird also ein großer Gd-Überschuss durch die Einschlüsse schließlich abgebaut, erhöht sich die Zahl negativer Ladungen in der Schmelze; deren Abstoßung führt in kurzer Zeit zur Homogenisierung der Ladungsdichte. Als Kompensation bilden sich dann ebenso gleichmäßig verteilt die gekoppelten Ca/Gd (1)- und O (1)-Fehlstellen ($2 \text{Gd}^{3+} + \text{Ca}^{2+} + 2 \text{O}^{2-}$ verbleiben in der Schmelze und liefern die Ladung $2e$ zur Neutralisierung von deren negativer Ladung). Die Zusammensetzung der Matrix ist somit überall, wo keine Einschlüsse vorliegen, durch die Summenformel $\sim \text{Ca}_{0,98}\text{SE}_{0,96}\text{AlO}_{3,92}$ gegeben und die Fehlstellendichte im ganzen Kristall nahezu gleich. Somit hat man aber eine neuerliche Gd-Anreicherung und es kommt aufgrund der gleichen Einbauwahrscheinlichkeit von Ca und Gd wieder zu deren statistischer Anordnung und der Herausbildung von übersättigten Bereichen, in denen dann $\text{CaGd}_2\text{Al}_2\text{O}_7$ und Gd_2O_3 kristallisieren.

Es ist davon auszugehen, dass trotzdem noch örtliche Zusammensetzungsunterschiede bestehen, besonders im Nahbereich um die Einschlüsse. Sie können aber bei der

Elektronenstrahlmikroanalyse nicht mehr aufgelöst werden (Einschluss $\sim 2 \mu\text{m}$ groß, Messfleckdurchmesser ebenso).

Die Sauerstofffehlstellen auf den O (1)- und O (2)-Positionen induzieren polaronische Farbzentren (Kap. 6., besonders 6.4 und 6.6). Farbzentren auf O (1)-Positionen befinden sich im Wirkungsbereich der relativ schwachen Bindung entlang der c-Richtung. Sie sollten daher leichter zu beeinflussen sein als Farbzentren auf den O (2)-Positionen, die dem stärkeren Bindungsregime der a-a-Ebene unterliegen. Erstere sollten somit eher „reversiblen“, letztere „irreversiblen“ Charakter zeigen, wie bereits in 3.5.5 und bei der Besprechung von Stöchiometrie 1. aus Tab. 5-2 (Kap. 5.1.1) angedeutet. Die Farbintensität ist über den gesamten Kristall an die +/- gleiche Fehlstellendichte gebunden und daher überall vergleichbar stark. Da der Einschlussbestand sich durch Temperaturbehandlungen nicht verändern lässt, ist davon auszugehen, dass Fehlstellen/potenzielle Farbzentren erhalten bleiben und sie beim Tempern vielmehr in gewisser Weise (de-)aktiviert werden. Farbloses Material wie in Abb. 5-16 erscheint nach Tempern an Sauerstoff beispielsweise in einer oranggelben Färbung, die nicht ganz so ausgeprägt ist wie im Fall der Kristalle, die zu Beginn dieser Arbeit gezüchtet wurden. In gering verfärbtem Material ist ab Wachstum also eine geringere Konzentration von Fehlstellen zu erwarten. Die verringerte Einschlussdichte ist damit in guter Übereinstimmung. In Abschnitt 6.4.2 folgt ein experimenteller Beleg dieser Überlegung.

Es bleibt zu erklären, warum hohe SE-Überschüsse und ein simultaner Ca-Mangel in der Schmelze die Lösung des Problems mit sich bringen. Gd-reiche Einschlüsse und die Tatsache, dass mehr Ca als Seltenerden in der Matrix vorhanden ist, waren ja der Ausgangspunkt für dieses Vorgehen.

In einer gewissen Weise muss also der SE-Überschuss von vorn herein dem wachsenden Kristall so viel Gd zur Verfügung stellen, dass keine Ca/Gd (1)-Fehlstellen entstehen und auch die gekoppelten O (1)-Defekte nicht mehr auftreten. Die Neigung von CaGdAlO_4 , Gd zu segregieren, muss demnach abnehmen. Das wiederum bedeutet, dass an der Wachstumsfront eine gleichmäßigere Verteilung von Ca und Gd vorliegen muss und Häufungen unterbleiben.

Die *Überschussanisotropie* im angewachsenen Kristallteil fällt viel geringer aus.

Der große SE-Überschuss sorgt vor der Phasenfront für eine sehr hohe positive Ladungsdichte. Daher kommt es zu starken abstoßenden Wechselwirkungen besonders zwischen den höher geladenen Gd^{3+} -Ionen und extreme Anreicherungseffekte, die sonst zur Bildung der Einschlussphasen führen, unterbleiben. Folglich entstehen auch keine gekoppelten Ca/Gd (1)- und O (1)-Fehlstellen und im ganzen Kristall ist ein höherer Ordnungsgrad der Ca- und Gd-Ionen vorhanden. Der Ca-Mangel hemmt wiederum den bevorzugten Einbau dieses Ions nach einer Einschlussbildung, so dass die Schmelze keinen Ausgleich der anfallenden negativen Ladungen erfährt (wegen des Entzugs der positiv geladenen Spezies „ $\text{CaGd}_3\text{Al}_2\text{O}_8^{+4}$ “ für den Einschluss bleibt im zweiten Reaktionsschritt Gd vermehrt in der Schmelze bleiben, der Ca-Einbau überwiegt kurzzeitig).

Die Kationenverteilung ist also insgesamt viel gleichmäßiger und der oszillierende Prozess aus Gd-Anreicherung/Einschlussbildung und nachträglich überwiegendem Ca-Einbau kommt garnicht erst in Gang.

Jedenfalls scheint ein Überschuss positiver Ladung allein nicht zielführend. Im Rahmen dieser Arbeit wurden der Schmelze in zwei Versuchen vierwertige Kationen hinzugefügt. Einer stöchiometrischen Tiegelfüllung wurde hierzu jeweils 1 Mol-% des enthaltenen SE-Anteils Si^{4+} bzw. Zr^{4+} beaufschlagt, ohne einen Farbunterschied am Kristall zu erzeugen. Eventuell waren diese Gehalte nur zu gering, eine genauere Untersuchung bleibt zukünftigen Züchtungsexperimenten vorbehalten.

Aufgrund der strukturellen Ähnlichkeit sind für CaYAlO_4 die Ergebnisse dieses Abschnitts wahrscheinlich ebenso gültig. Ein Nachweis von Y_2O_3 -Einschlüssen in der Matrix würde diesen Schluss erlauben. Analoge Züchtungsversuche sollten daher durchgeführt werden.

5.1.3 Ätzfiguren

Ätzfiguren sind Formen, die auf der Oberfläche des Kristalls unter Einwirkung eines Lösungsmittels wie z. B. einer Säure entstehen können. Die Kristallauflösung ist genau wie das Wachstum von der Punktgruppe des Materials abhängig und es ergeben sich der Symmetrie entsprechende Auflösungsmuster.

Da bei CALGO die Flächentypen $\{110\}$ und $\{101\}$ besonders langsam wachsen und oft am Kristall auftreten (Abb. 2-4, Woensdregt et al. 1997, Kap. 6.5.3), ist damit zu rechnen, dass dort umgekehrt die Auflösung besonders schnell vonstattengeht.

Mittels Anätzen einer polierten Kristalloberfläche wurde daher versucht, diesen Effekt sichtbar zu machen. Insbesondere die Häufungen von Einschlüssen sollten so hervorzuheben sein, da die Auflösung oft an Kristalldefekten beginnt. Dies geschah mit dem c-Längsschnitt aus Abb. 5-3, auf dem die einschlussreichen Zonen besonders gut erkennbar sind.

Es wurde eine flache Petrischale mit 50 Volumen-% Salzsäure (HCl , 32 %-ige Lösung) und 50 Volumen-% Salpetersäure (HNO_3 , 65 %-ige Lösung) befüllt, die Probe hineingelegt und etwa 40 Minuten in dem siedenden Säuregemisch behandelt.

Es zeigte sich, dass die Einschlüsse zuerst zur Auflösung neigten und die Matrix stabiler ist. Die Orientierung der Häufungszonen wurde sehr deutlich herausgearbeitet. Abb. 5-23 zeigt dunkelfeldmikroskopische Aufnahmen der angeätzten Probe.

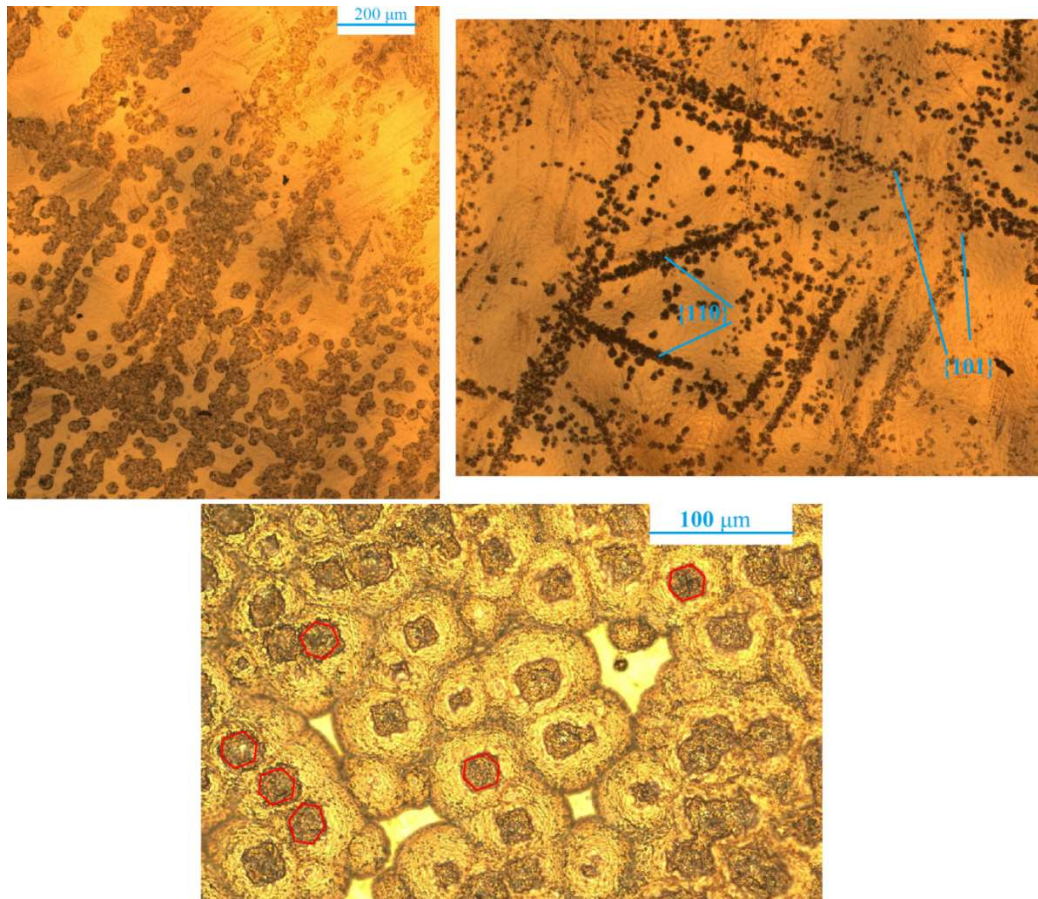


Abb. 5-23. Ätzfiguren der einschlussreichen Zonen von Abb. 5-3 (5 % Yb:CALGO, polierte Kristallprobe). Dunkelfeldmikroskopische Aufnahme, c-Achse senkrecht auf Bildebene. Die Ätzgruben um die Einschlüsse häufen sich entlang der Kristallformen $\{110\}$ und $\{101\}$ (oben). Manche Ätzgruben haben einen annähernd sechseckigen Umriss (unten, vgl. Abb. 5-14).

In der unteren Aufnahme von Abb. 5-23 sind in den Ätzgruben +/- sechseckige Kernbereiche mit dunklem Farbton umgeben von rundlicheren Säumen in hellerer Farbe zu sehen. Die sechseckigen Zentren beruhen sehr wahrscheinlich ausschließlich auf der Auflösung der Einschlüsse (vgl. Abb. 5-14), der runde äußere Bereich entspricht aufgelöster Kristallmatrix. Dies belegt, dass der Abbau des Kristalls tatsächlich bei den Defekten seinen Anfang nimmt.

5.1.4 Züchtung von CaLuAlO_4

Das aufgrund der Kationenradienverhältnisse als stabil eingeschätzte CaLuAlO_4 (Kap. 2.3, 2.4) ist in der Literatur unbekannt und sollte als alternatives Material zu CALGO und CALYO gezüchtet werden. Insbesondere war die Hoffnung, bei einer vergleichbaren Wärmeleitfähigkeit wie CALGO einen neuen Hochleistungslaserkristall zur Verfügung zu haben. Das hinsichtlich Stabilität und Wärmeleitfähigkeit ebenfalls geeignete CaNdAlO_4 erscheint wegen zahlreicher Absorptionen des Nd^{3+} -Ions im Spektralbereich von 300 bis 900 nm (Ryba-Romanowski et al. 1991) ungeeignet. Die Pumpwellenlänge des Yb^{3+} -Ions liegt bei ~ 980 nm und die Absorptionsbande reicht über mehr als 100 nm zu größeren und kleineren

Wellenlängen. Auch sind störende kooperative Energieüberträge zwischen beiden Seltenerden nicht ausgeschlossen.

Ein weiterer großer Vorteil des CaLuAlO_4 wären die annähernd gleichen Ionenradien von Lu^{3+} und Yb^{3+} ($R(\text{Lu}^{3+}) = 1,172 \text{ \AA}$, $R(\text{Yb}^{3+}) = 1,182 \text{ \AA}$; Shannon 1976). Auch für hohe Dotierungen wären dann keine deutlichen Verschlechterungen der Wärmeleitfähigkeit zu beobachten. Die starke Abnahme im Fall von CALGO mit dem Yb-Gehalt war in Abb. 2-16 gezeigt worden.

Schließlich trug zur Motivation der Züchtung von CaLuAlO_4 auch bei, die Stabilität von ABCO_4 -Oxiden in Richtung zunehmender Radienverhältnisse $R(\text{A}^{2+})/R(\text{B}^{3+})$ und abnehmender Verhältnisse $R(\text{B}^{3+})/R(\text{C}^{3+})$ zu untersuchen (rechter unterer Bereich in Abb. 2-15, grünes Fragezeichen = Position von CaLuAlO_4).

Es kam der übliche Züchtungsaufbau (Tab. 4-1, Abb. 4-15) zum Einsatz. Da jedoch kein Impfkristall zur Verfügung stand, wurde die Schmelze wie im Fall von CaYAlO_4 mit einer Ir-Stange angeimpft. Zum Schmelzen der Tiegelfüllung war eine Leistung von $\sim 15 \text{ kW}$ erforderlich. Da bei CALGO typischerweise 9 - 10 kW ausreichen, ist von einem viel höheren Schmelzpunkt auszugehen. Nähere Messungen hierzu wurden jedoch nicht unternommen. Die Ziehgeschwindigkeit musste auf 0,2 mm/h herabgesetzt werden, da bei 1 mm/h und 0,5 mm/h die Schmelze stets den Kontakt zur Ir-Stange verlor und abbriss. Das Ergebnis der Züchtung ist in Abb. 5-24 zu sehen:



Abb. 5-24. Kristallzüchtung aus einer Schmelze der Zusammensetzung CaLuAlO_4 . Gewicht der angewachsenen Materialprobe: 115 g. Vor dem Ausbau (links), Aufnahme von beiden Seiten und der Wachstumsfront (rechts).

Es entstand ein polykristalliner, feinkörniger und nadeliger Körper mit einer rot-orangen Färbung. Die notwendige kleine Ziehgeschwindigkeit und das Vorliegen vieler Einzelkörner könnten mit einer geringen Viskosität der Schmelze zusammenhängen. Das Anhaften des *Schmelzmeniskus* an der Ziehstange wäre erschwert und das Wachstum eines Einkristalls gegenüber der Bildung zahlreicher Einzelkeime benachteiligt. Zu mehreren Zeitpunkten des Wachstums scheint der Meniskus abgerutscht zu sein, was eine zu starke Leistungsregelung über die *Durchmesserkontrolle* nach sich zieht. Das ungleichmäßige Profil im oberen Bereich der Probe ist Ausdruck dessen.

Um festzustellen, um welche kristalline(n) Phase(n) es sich handelt, wurde eine kleine Probenmenge von Hand gemörsert und das Pulver mittels Röntgendiffraktometrie untersucht (Diffraktometer: Seifert MZ VI, Bragg-Brentano-Geometrie, gleichzeitige Verwendung von Cu-K $_{\alpha 1}$ - (0,1541 nm) und Cu-K $_{\alpha 2}$ -Strahlung (0,1544 nm) mangels Monochromator).

Das Diffraktogramm in Abb. 5-25 zeigt eine hohe Kristallinität der Probe. Bei der Auswertung wurden Referenzdiffraktogramme von CALGO, CaO, Al $_2$ O $_3$ und Lu $_2$ O $_3$ mit dem Ergebnis verglichen, um die Phasenreinheit zu prüfen. Es wurde angenommen, dass CaLuAlO $_4$ dieselbe Kristallstruktur wie CALGO aufweist und das mögliche Nebenphasen in erster Linie Teile der eingewogenen Oxide sind.

Tatsächlich erhält man eine sehr gute Übereinstimmung nur mit Lu $_2$ O $_3$, so dass man reines Lutetiumoxid statt CaLuAlO $_4$ aus einer Schmelze letzterer Zusammensetzung gewinnt. Insofern ist CaLuAlO $_4$, falls überhaupt existent, inkongruent schmelzend und die Phasenbeziehungen im System CaO-Lu $_2$ O $_3$ -Al $_2$ O $_3$ unterscheiden sich wohl stark von CaO-Gd $_2$ O $_3$ -Al $_2$ O $_3$ bzw. CaO-Y $_2$ O $_3$ -Al $_2$ O $_3$. Stabilität und Herstellbarkeit von ABCO $_4$ -Oxiden im Bereich des grünen Fragezeichens in Abb. 2-15 sind somit fraglich.

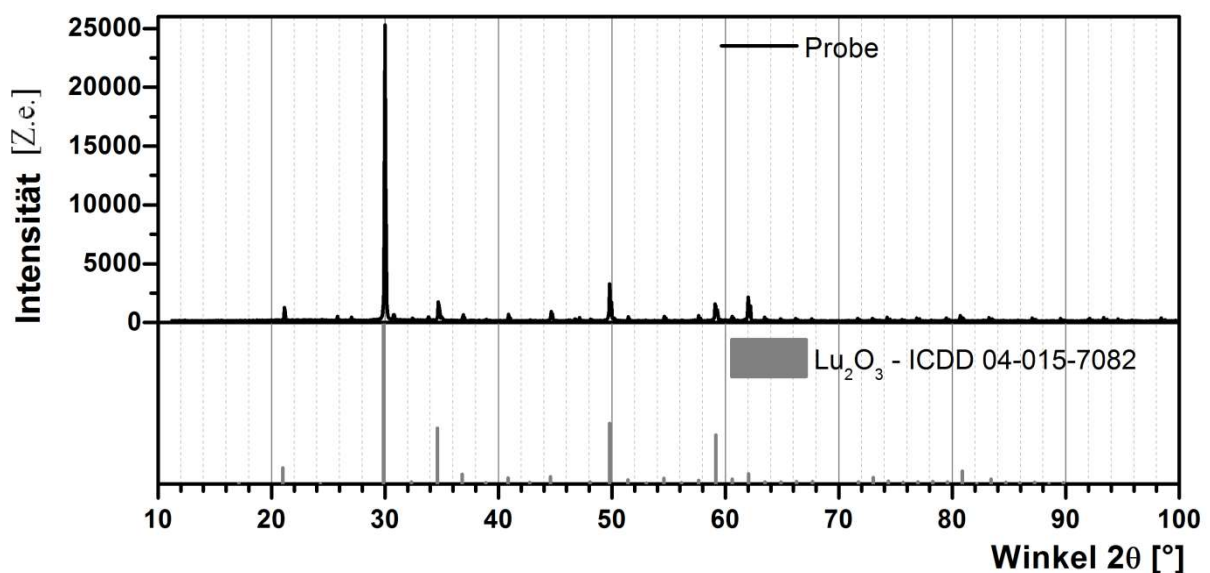


Abb. 5-25. Röntgendiffraktogramm des aus der Schmelzzusammensetzung CaLuAlO $_4$ kristallisierten Materials (oben) und Referenzdiffraktogramm von Lu $_2$ O $_3$ (unten). Die Einheit der Intensität ist in Zählereignissen (Z.e.) des Detektors angegeben. ICDD 04-015-7082 ist die Identifizierungsnummer der Referenzprobe des Internationalen Zentrums für Beugungsdaten („International Center for Diffraction Data“), siehe auch Marsella & Fiorentini (2004).

Mix (1999) berichtet in seiner Dissertation eine sehr geringe Schmelzviskosität von Lu_2O_3 . Die Probleme beim Anhaften des Meniskus und die erschwerte Keimbildung (\rightarrow Polykristallinität) hängen also eventuell damit zusammen.

Bei systematischen Untersuchungen sollte aus dem vorliegenden Ergebnis aber ein neues Flussmittelverfahren zur Züchtung von Lu_2O_3 entwickelt werden können. Das Sesquioxid ist ebenfalls für Yb-dotierte Hochleistungs-UKP-Laser von großem Interesse und sein Schmelzpunkt von $\sim 2450^\circ\text{C}$ (Mix 1999) macht die Züchtung aus einer reinen Lu_2O_3 -Schmelze extrem schwierig.

5.1.5 Bestimmung des Verteilungskoeffizienten

Die Kenntnis des Verteilungskoeffizienten $k_D(x)$ einer Schmelzkomponente x zwischen Kristall und Schmelze ist entscheidend, um die über eine Züchtung der Schmelze entnommene Stoffmenge dieser Komponente zu berechnen (Abschnitt 4.5). Bei zusätzlich bekannter Einwaagemenge $M_{s,0}(x)$ von x und dem Massenanteil g des insgesamt kristallisierten Materials an der Gesamteinwaage ist dies über Gleichung (4-10) möglich.

Die Werte für Yb in CALGO und CALYO sind wichtig, um beim Nachfüllen eines bereits verwendeten Schmelzansatzes die gewünschte Dotierung auch bei der Folgezüchtung einhalten zu können.

Um $k_D(\text{Yb})$ für beide Phasen möglichst genau zu ermitteln, wurden Kristallproben direkt unterhalb der Animpfstelle präpariert, da im Frühstadium des Wachstums noch kein Anreicherungseffekt des Dotierstoffs stattgefunden hat ($k_D(x) \neq 1$, Abschnitt 4.3). Über die Züchtung ändert sich die Konzentration in der Schmelze und im Kristall, so dass sie zu einem späteren Zeitpunkt nicht mehr dem Anfangswert entspricht und i. d. R. unbekannt ist. Das Verhältnis der Yb-Konzentration im Kristall zur momentanen Schmelzkonzentration ($= k_D(\text{Yb})$) ist daher zu Beginn der Züchtung am sichersten zu bestimmen. Es gilt dann schlicht: $c_K(\text{Yb}, g = 0) = k_D(\text{Yb})c_S(\text{Yb}, g = 0)$.

Die Messungen wurden ebenfalls mittels EMA unter den in 5.1.1 geschilderten Bedingungen an der Universität Mainz durchgeführt. Beprobte wurden 2, 5 und 8 Mol-% Yb-dotierter CALGO sowie 2 Mol-% Yb-dotierter CALYO. Diese Dotierungsangaben beziehen sich demnach immer auf die initiale Schmelzkonzentration. Tab. 5-13 zeigt eine Übersicht der Ergebnisse.

Tab. 5-13. Verteilungskoeffizienten $k_D(\text{Yb})$ für CALGO und CALYO

Material	Messpunkt	Yb-Gehalt im Kristall [Mol-%]	$k_D(\text{Yb})$
Yb:CALGO (2 Mol-%)	1	1,17	0,585
	2	1,57	0,785
	3	1,18	0,590
Yb:CALGO (5 Mol-%)	1	2,05	0,41
	2	2,24	0,448
	3	2,25	0,45
Yb:CALGO (8 Mol-%)	1	3,98	0,498
	2	4,15	0,519
	3	4,20	0,525
Yb:CALYO (2 Mol-%)	1	1,44	0,72
	2	1,56	0,78
	3	1,46	0,73

Es wurde jeweils einmal in der Mitte und an gegenüberliegenden Randbereichen einer Kristallprobe gemessen.

Die ermittelten Werte schwanken innerhalb des 2 % dotierten CALGOs sehr stark (0,6 – 0,8), liegen in den sonstigen Messungen für CaGdAlO₄ jedoch zwischen 0,4 und 0,53.

$k_D(\text{Yb}) = 0,785$ fließt daher als Ausreißer nicht in die Berechnung mit ein, der Mittelwert der übrigen acht Messwerte ist aber als gültiger Verteilungskoeffizient für CALGO anzunehmen. Für CALYO wird der Mittelwert aller drei Messwerte gebildet, da hier kein Ausreißer vorliegt.

$$\text{CALGO: } \bar{k}_D(\text{Yb}) = 0,503$$

$$\text{CALYO: } \bar{k}_D(\text{Yb}) = 0,743$$

Die Werte für CALGO stimmen sehr gut mit den bekannten Literaturdaten überein, so z. B. bei Jaffres (2013) oder Di et al. (2016), wo der $k_D(\text{Yb})$ zu 0,47 bestimmt wurde. Der Wert für CALYO war nach dem Wissen des Verfassers zum Zeitpunkt der Messung in der Literatur noch unveröffentlicht.

5.1.6 Ergebnis der Züchtungsexperimente

Für die Entstehungsweise der Einschlüsse/Streuzentren konnte ein möglicher Bildungsmechanismus ermittelt werden. Sehr wahrscheinlich stehen sie überdies in direktem Zusammenhang zur Kristallfarbe, da die Einschlussbildung zu Gitterfehlstellen führt. Diese können als färbende Defekte in Erscheinung treten (Kapitel 6).

Streuzentren und verfärbte Kristalle sind eine Folge der Selbststabilisierung des Materials und können sehr wahrscheinlich nicht vollständig vermieden werden, da sie aus der immer auftretenden statistischen Verteilung der Ca- und Gd-Kationen resultieren.

Dennoch sind bedeutende Verbesserungen der Kristallqualität durch angepasste Schmelzstöchiometrien erreicht worden: Einschlussdichte und Farbintensität wurden im Vergleich zum Zeitraum vor der Arbeit ganz wesentlich abgesenkt.

Eine größere Ordnung beim Kationeneinbau wird hierfür verantwortlich gemacht.

Neben der Schmelzzusammensetzung hat kein weiterer Parameter (vgl. Tab. 4-1, 5-14) einen vergleichbaren Einfluss auf das Züchtungsergebnis, wie zu Beginn dieses Kapitels vermutet.

Interessant ist die Tatsache, dass die Kristallfarbe nicht vom Herstellungsverfahren abzuhängen scheint. In der folgenden Abbildung sind mittels Festphasenreaktion (Sintern an Luft, 1400°C, 20 Stunden) aus den primären Oxiden erzeugte CALGO-Pulver zu sehen. Ein vollkommen stöchiometrischer Ansatz gemäß 1. in Tab. 5-2 hat einen orangen Farbton, ein Gemisch nach 7. in Tab. 5-2 ist farblos wie die entsprechenden Czochralski-gezüchteten Kristalle.

Aus einem mit 1 Mol-% Yb dotierten Keramikpressling der primären Oxide wurde über optisches Zonenschmelzen („Spiegelofen“) an der École Nationale Supérieure de Chimie de Paris ein CALGO-Kristall hergestellt und durch G. Aka (2014) zur Verfügung gestellt. Auch er zeigt eine orange Farbe. Dies belegt nochmals, dass die Farbzentren eine wirklich intrinsische Eigenschaft dieses Materials darstellen und äußere Prozessbedingungen dafür eine geringere Rolle als die stöchiometrische Zusammensetzung spielen.



Abb. 5-26. Gesintertes CaGdAlO_4 -Pulver (undotiert) nach Zusammensetzung 1. in Tab. 5-2 (unten rechts). 9,5 Mol-% Yb:CALGO nach 7. in Tab. 5-2 (oben rechts). Links: Yb:CALGO aus optischem Zonenschmelzen.

5.2 Rissbildung

Der zweite Arbeitspunkt zur Verbesserung der Kristallqualität ist die Vermeidung der Rissbildung im Material, wie in Abb. 5-1 zu sehen. Zum einen ist so die Materialausbeute aus einer Züchtung stark limitiert, da aus zerrissenen Bereichen keine Bauteile gefertigt werden können und auch die Abmessung der Stücke (z. B. Länge von Laserstäben) sehr begrenzt ist. Zum anderen lassen Risse auf starke interne Verspannungen des Materials schließen, was zu unerwünschten Änderungen der optischen Eigenschaften führt.

So verursachen Dichteunterschiede im Kristall eine Ortsabhängigkeit der Brechzahl (im Normalfall innerhalb einer Ebene konstant), was sich in der *Verzerrung der Wellenfront* eines durchlaufenden Strahlenbündels wegen lokal verschiedener Lichtgeschwindigkeiten äußert. Ebenso kommt es zu *Spannungsdoppelbrechung*, die insbesondere in der isotropen *Kreisschnittlage* (Ebene \perp c-Achse, im Normalfall keine Doppelbrechung) auffällig ist. Beide Effekte wurden interferometrisch nachgewiesen.

Das Verhalten der Wellenfront eines Lichtbündels beim Durchgang durch einen 5 Mol-% Yb-dotierten CALGO-Kristall in *Kreisschnittlage* (= c-Schnitt) wurde an einem *Fizeau-Interferometer* ermittelt. Die Probe stammte dabei aus einem zerrissenen Kristall (Abb. 5-29), die Strahlungsquelle war ein *Helium-Neon-Laser* ($\lambda = 632,8$ nm). Um Interferenzerscheinungen beobachten zu können, ist monochromatische und kohärente Strahlung erforderlich.

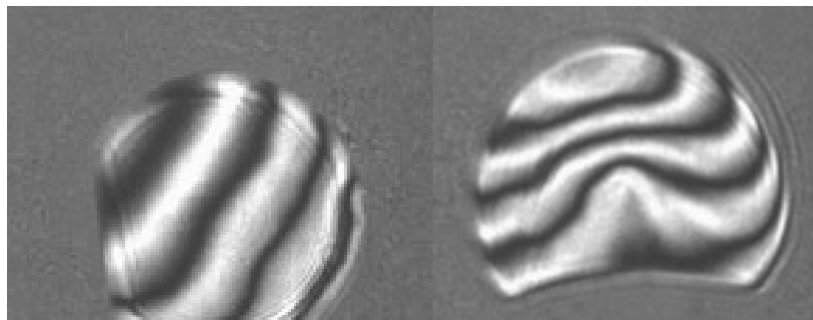


Abb. 5-27. Aufnahme des Interferenzmusters von Laserstrahlung der Wellenlänge $\lambda = 632,8$ nm beim Durchgang durch eine Kristallscheibe von Yb:CALGO (c-Schnitt) mit geringer Verspannung (links) und mit starken Verspannungen (rechts). Scheibendicke ~ 100 μm , Durchmesser 8 mm.

Abb. 5-27 zeigt das Interferenzmuster, das beim Durchgang des Laserstrahls durch eine unverspannte und eine verspannte Probe entsteht. Bei unverspanntem Material treten innerhalb der Aperturebene keine Brechzahlunterschiede auf, die Interferenzstreifen verlaufen parallel. Sind spannungsinduzierte Brechzahlunterschiede vorhanden, erscheinen die Interferenzstreifen dagegen deutlich verzerrt.

Eine quantitative Messung der resultierenden Gangunterschiede beider Scheiben ist in Abb. 5-28 gezeigt, es treten sowohl negative als auch positive Werte auf.

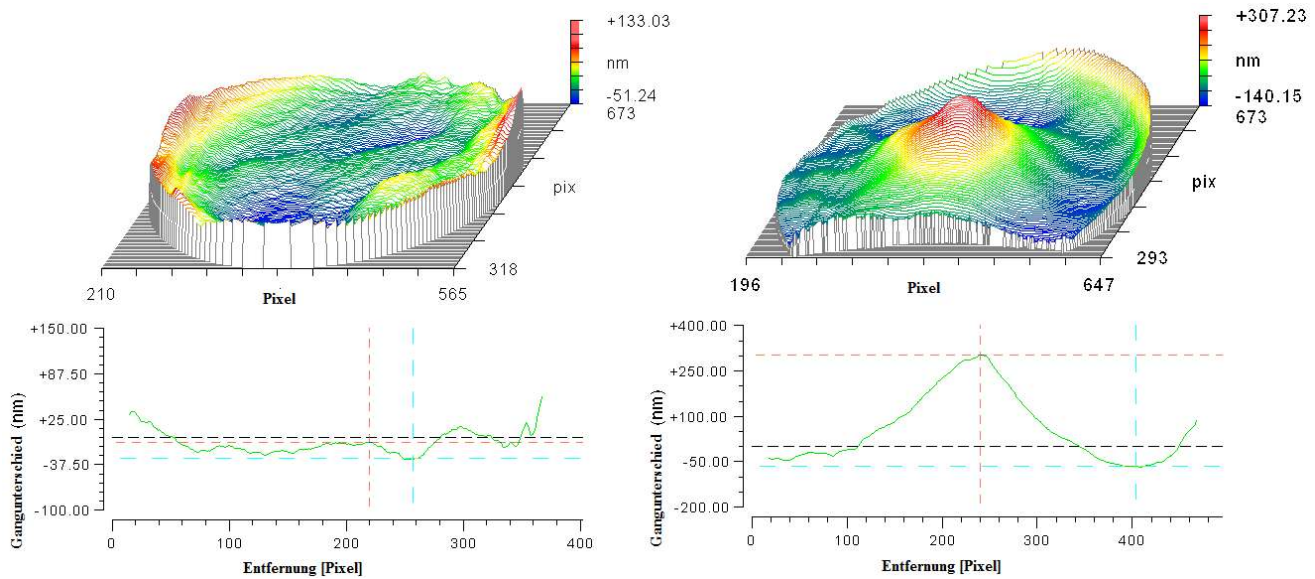


Abb. 5-28. Quantitative interferometrische Messung der *Wellenfrontverzerrung*. Scheibendicke $\sim 100 \mu\text{m}$, Durchmesser $\sim 8 \text{ mm}$. Ein Gangunterschied von 0 nm bezieht sich auf den Fall, dass keine Probe im Strahlengang ist. Um den Gangunterschied im Vergleich zu unverspanntem Probenmaterial zu erhalten, muss zu den gemessenen Werten eine entsprechende Konstante addiert werden, die an einer Referenzprobe zu messen wäre.

Die *Spannungsdoppelbrechung* in der isotropen a-a-Ebene desselben Kristalls, aus dem die Scheiben für die Wellenfrontmessung stammen, kann unter gekreuzten Polarisatoren sichtbar gemacht werden. In einer isotropen Schnittlage würde kein Licht beim Betrachter ankommen und die Probe schwarz erscheinen. Verspannungen induzieren jedoch eine gewisse Anisotropie und es treten Interferenzfarben infolge Doppelbrechung auf:

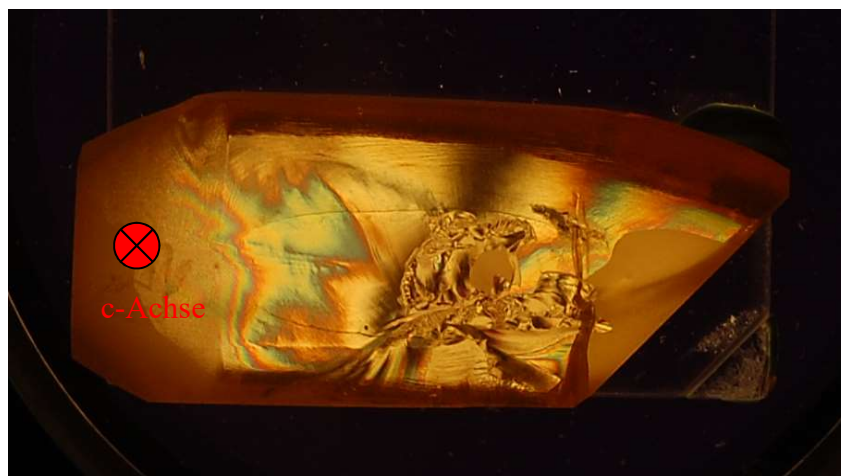


Abb. 5-29. Anomale Interferenzfarben infolge *spannungsinduzierter Doppelbrechung* in einem Yb:CALGO-Kristall (*Kreisschnittlage*). Man beachte die Risse bzw. den muscheligen internen Bruchverlauf.

Übrigens ist bei der Bildung der Einschlüsse innerhalb der Matrix ebenfalls eine gewisse Verspannung in deren Umgebung zu erwarten. Eine Aufnahme des c-Längsschnitts aus Abb. 5-3 unter gekreuzten Polarisatoren bestätigt diese Vermutung:

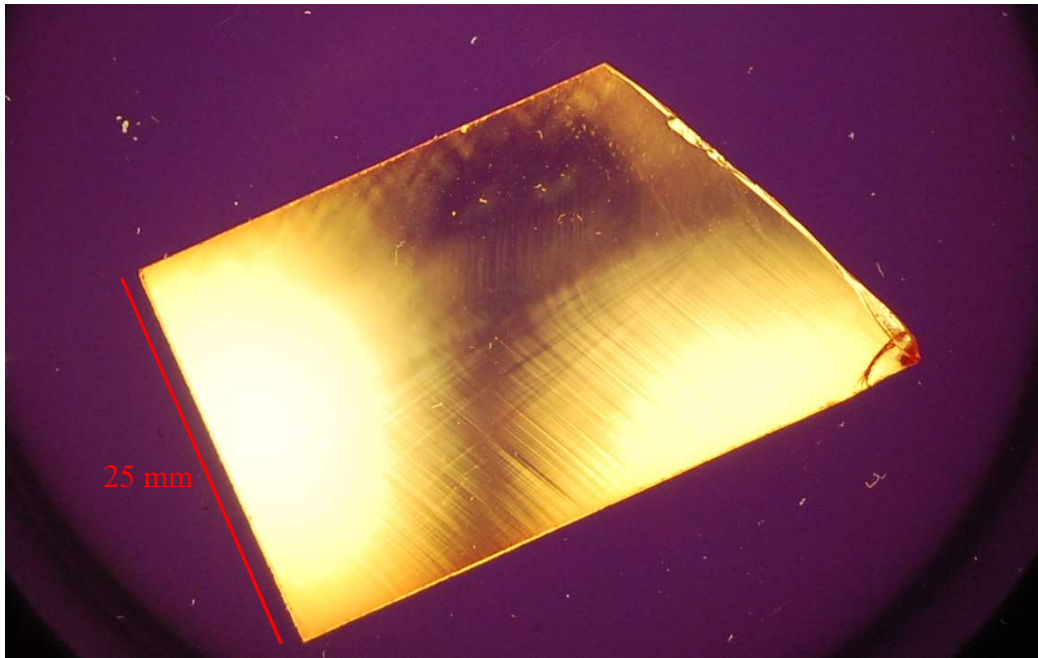


Abb. 5-30. *Spannungsdoppelbrechung* entlang einschlusreicher Zonen im c-Längsschnitt aus Abb. 5-3. Probendicke: 3 mm. In dem dunklen Bereich ist die spannungsinduzierte Anisotropie am geringsten ausgeprägt.

Zwei grundsätzlich verschiedene Typen der Rissbildung können unterschieden werden. In Abb. 5-1 ist ein CALGO-Kristall zu sehen, der neben einem zentralen Korn, das die Orientierung des Impflings hat, zwei Nebenkörner aufweist. Deren Wachstum beginnt bereits weit oben in der Schulter des Kristalls und ihre Orientierung weicht von derjenigen des Mittelteils ab. Die Trennung erfolgt entlang einer sehr glatten c-Fläche, was auf ungestörtes Wachstum der verschiedenen Bereiche nebeneinander hindeutet. Entlang von c-Flächen spaltet der Kristall sehr häufig, auch ohne vorhandene Zweitkörner (Abb. 2-8). Wegen der Bindungsschwäche in c-Richtung können zu steile (radiale) Temperaturgradienten beim Abkühlen leicht dazu führen. Ohne Zweitkörner ist diese Spaltfläche jedoch manchmal rau. Der zweite Typ von Rissen zeigt muschelige Bruchverläufe ohne bevorzugte Orientierung wie in Abb. 5-31 dargestellt. Diese können mit und ohne zusätzliche c-Spaltflächen auftreten (vgl. Abb. 5-1, 5-31). Ursache ist vermutlich die Lösung inhomogen verteilter Verspannungen, deren Existenz anhand von Abb. 5-29 belegbar ist und die sicher von der Symmetrie des Temperaturfeldes während der Züchtung abhängen. Die gegenseitige Behinderung von Haupt- und Zweitkörnern kann die interne Verspannung nochmals erhöhen.

Wie in Abb. 5-7, 5-9 und 5-14 erkennbar, scheinen auch die Einschlüsse Ausgangspunkte für Risse sein zu können, die sich jedoch dann vorrangig senkrecht zu c fortpflanzen. Sie wären also dem ersten Typ der Rissbildung zuzuordnen.

Zweitkörner entstehen, wenn in zu stark unterkühlter Schmelze zahlreiche *Keime* unterschiedlicher Orientierung wachsen und keine Vorzugsrichtung überwiegt. Auch können verschieden orientierte Domänen am Impfkristall zur Zweitkornbildung beitragen, ggf. erst, nachdem sie sich aus vorher homogenem Material durch zu schnelles *Animpfen* oder zu hohe Temperaturgradienten an der Animpfstelle gebildet haben.

Um dem entgegenzuwirken, kann eine Temperatur im Tiegel eingestellt werden, bei der der Impfkristall langsam abschmilzt. Abweichend orientierte Domänen verschwinden so in aller Regel vollständig. Noch während der Impfkristall abschmilzt, beginnt man zu ziehen und kühlt gleichzeitig ganz langsam ab, so dass es erst nach einigen Millimetern zur Durchmesserzunahme kommt. Auf diese Weise erhält man zunächst eine Einschnürung im oberen Bereich des wachsenden Kristalls, den in 4.6 bereits erwähnten *Flaschenhals*. Je weiter man diese Zone verlängert oder zumindest einen konstanten Durchmesser wahrt, umso eher wachsen etwaige Reste fehlorientierter Körner seitlich heraus. Abb. 5-31 zeigt einen Yb:CALGO-Kristall mit ausgeprägtem *Flaschenhals*. In der Schulter sind keine Zweitkörner entstanden und es liegt nur muscheliger Bruch vor. Auf diese Weise sind in der Frühphase des Wachstums die Temperaturgradienten um den Impfkristall herum sehr flach, einkristallines Wachstum wird gefördert.



Abb. 5-31. Gezogener *Flaschenhals* zur Vermeidung von Zweitkörnern im Bereich der Durchmesserzunahme an einem Yb:CALGO-Kristall. Muscheliger Bruch ist vorhanden.

Dennoch sind auch rissfreie Kristalle ohne *Flaschenhals* gezüchtet worden, solche mit einer kurzen Verlängerung des Impfkristalls und einige mit großen Verlängerungen waren oft ebenfalls rissfrei. Wiederum sind bei diesen Bedingungen auch zerrissene Exemplare entstanden. Einzig das Fernbleiben von Zweitkörnern im Schulterbereich durch Züchten einer Einschnürung kann als gesicherte Erkenntnis gelten.

Auch nach einem störungsfrei gewachsenen Schulterbereich (Durchmesserzunahme) können sich noch Zweitkörner bilden, die dann aber eher auf ein ungünstiges Temperaturfeld des gesamten Aufbaus denn auf mehrkörniges Wachstum an der Animpfstelle zurückgehen.

In einigen Züchtungen kam es aus ungeklärten Gründen während des Betriebs der automatischen *Durchmesserkontrolle* zu einer abrupten Durchmesserzunahme am Ende der Impfkristallverlängerung. Die Leistungsregelung konnte die ursprünglich gewünschte kegelförmige Schulter nicht verwirklichen. Gerade in diesen Fällen entstand aber ein facettierter, rissfreier Kristall ohne Zweitkörner und bei einem bestehenden Isolationsaufbau unter den Bedingungen aus Tab. 4-1 konnten so zehn Kristalle derselben Qualität gezüchtet werden. Abb. 5-32 zeigt einen Vertreter dieser Reihe.

Der Rest der Schulter unterhalb der plötzlichen Durchmesserzunahme zeigt stets ein sehr flaches Profil. Insgesamt sind also langsames Dickenwachstum und ein *Flaschenhals*

zusammen mit geringen Temperaturgradienten um die Animpfstelle die idealen Bedingungen, um rissfreies und dann oft facettiertes Material zu erhalten.

Das Zwischenfazit aus 5.1 erweist sich also auch in Bezug auf die Rissbildung als zutreffend. Auch der Verzicht auf jegliche Durchmesserzunahme erscheint wegen Abb. 5-32 erfolgversprechend. Man könnte eine komplette rissfreie Schulter eines bereits gezüchteten Kristalls zum *Animpfen* verwenden und sollte einen Kristall wie den abgebildeten erhalten, da dann keine Durchmesserzunahme mehr unnötig wäre. Zweitkornbildung würde vollständig verhindert.

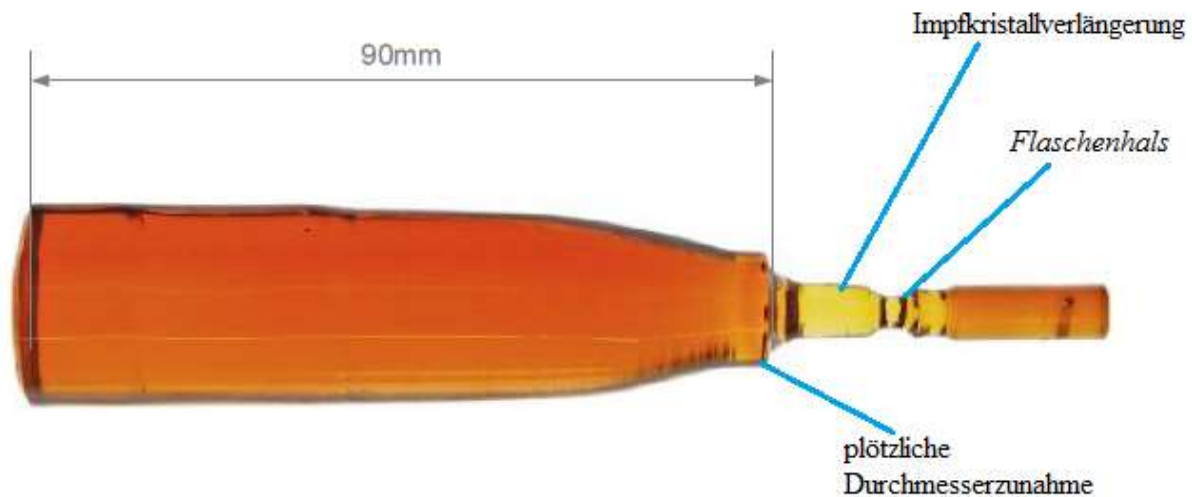


Abb. 5-32. Rissfreier Yb:CALGO-Kristall ohne Zweitkörner. Man beachte den *Flaschenhals* und die plötzliche Durchmesserzunahme am Ende der Impfkristallverlängerung. Unterhalb des plötzlichen Durchmessersprungs ist die Dickenzunahme des Kristalls sehr langsam, bei flachen radialen T-Gradienten würde sich ein ähnliches Profil einstellen. Das gebremste seitliche Wachstum verhindert die Bildung von Zweitkörnern.

Man könnte beim Betrachten von Abb. 5-32 auch argumentieren, dass gerade das plötzliche Durchmesserwachstum am Ende der Impfkristallverlängerung gegenüber einer langsamen Durchmesserzunahme von Vorteil sein sollte. Da CALGO als Oxidkristall mit hoher Packungsdichte aller Voraussicht nach aber *atomar glattes* und damit generell langsames Wachstum zeigt (Abschnitt 4.2.1, 4.2.2), ist die Interpretation vom Vorteil langsamer Durchmesserzunahme zu bevorzugen.

Zur Vermeidung von muscheligen Brüchen während der Abkühlphase wurden Modifikationen des Nachheizers vorgenommen. Im Vergleich zu Abb. 4-15 wurden die Vliesummantelung und das aufliegende Vlies verdoppelt. In einer solchen Konfiguration traten immer dann keine Risse in den Kristallen mehr auf, wenn auch während des Wachstums bereits keine zu erkennen waren. Messungen des axialen Temperaturgradienten ergaben geringfügig kleinere Werte als die im Standardaufbau ermittelten $3^{\circ}\text{C}/\text{mm}$ innerhalb des Nachheizers (vgl. 4.8).

Nach 10 - 15 Züchtungsdurchläufen empfiehlt sich aber auch eine grundlegende Erneuerung der Isolationsmaterialien, die im Lauf der Zeit eine gewisse Degradation erfahren. Genauso verändert sich durch Einbaukoeffizienten $\neq 1$ (siehe z. B. Tab. 5-3, wo mehr Ca als Gd im Kristall gemessen wurde) oder Reaktionen mit der Atmosphäre/der Isolation langsam die Schmelzzusammensetzung. Nach etwa zehn Züchtungen sollte also eine komplette

Tiegelreinigung und Neubefüllung erfolgen. Bei zunehmender Abweichung von der Idealstöchiometrie häufen sich sonst Baufehler und weitere Fremdphaseneinschlüsse.

Der radiale Temperaturgradient war mittels eines höhenverstellbaren Thermoelements nicht erfassbar, so dass er nur sehr grob pyrometrisch durch die Einblicköffnung (Abb. 4-10) der Züchtungskammer gemessen werden konnte. Er wurde stichprobenartig während einiger Züchtungen mit dem Standardaufbau (Abb. 4-15) bestimmt. Am Rande des wachsenden Kristalls wurden meistens Werte von $1720 \pm 50^\circ\text{C}$ gemessen, was die Schmelztemperatur des Materials von 1750°C ungefähr bestätigt. Kurz vor dem aufliegenden Ring beträgt die Temperatur etwa $1580^\circ\text{C} \pm 50^\circ\text{C}$, was bei einem Standardkristalldurchmesser von 25 mm, einem Tiegeldurchmesser von 60 mm und einem Ringüberstand von 8 mm einem Gradienten von $\sim 14 \pm 10^\circ\text{C}/\text{mm}$ entspricht. Durch Verstärkung der Isolation nach oben wird der Wärmetransport aus dem Aufbau heraus kleiner und neben dem axialen sollte auch der radiale Gradient abnehmen. Aufgrund der großen Schwankungen bei der Messung waren jedoch keine verlässlichen Aussagen über Unterschiede bei der Verdopplung der oberen Vlieslage möglich und es wurde auch kein „Standard“ definiert.

Immerhin wird sich die Situation zur Vermeidung von Zweitkörnern dadurch nicht verschlechtern.

Insgesamt stellt sich heraus, dass der benutzte (Standard-) Isolationsaufbau aus Abb. 4-15 geeignete Temperaturgradienten für die wiederholte Herstellung rissfreier CALGO-Kristalle bietet. Das Ziehen eines *Flaschenhalses* in Kombination mit der Impfkristallverlängerung und einer flachen Schulter verhindern die Bildung von Nebenkörnern, was oft die primäre Ursache der Rissbildung ist.

Auf hohe Rotationssymmetrie bei der Anordnung der Isolationsmaterialien und die Vermeidung großer Wärmeverluste nach oben (z. B. durch ein aufgelegtes Keramikvlies) ist zu achten. Der radiale Temperaturgradient des Aufbaus ist entscheidend und muss gleichmäßig und flach verlaufen.

Auch mit Hinblick auf eine ausgeglichene Kationenverteilung (Abschnitt 5.1.2) sind das rotationssymmetrische Temperaturprofil, flache Gradienten und eine geringe Ziehgeschwindigkeit der Kristallqualität sicher zuträglich. So entstehen nämlich defektarme, farbzentrenfreie Kristalle mit wenigen, homogen verteilten Einschlüssen. Es ist kaum *Überschussanisotropie* vorhanden, was die Stabilität wiederum erhöht.

Aktive Nachheizer in Form von Ir-Rohren mit Tiegeldurchmesser wären bezüglich all dieser Punkte ein interessanter Ansatz für weitere Untersuchungen. Auch größere Schmelzvolumina tragen zu gleichmäßigeren und stabilen Temperaturgradienten bei, weswegen die Züchtung aus größeren Tiegeln erprobt werden sollte.

5.3 Übersicht der gezüchteten Kristalle

In diesem Abschnitt wird eine tabellarische Zusammenstellung sämtlicher Kristalle gegeben, die im Rahmen der Arbeit gezüchtet wurden. Die jeweiligen Stöchiometrien der Schmelze werden dabei der Kürze wegen mit der Nummerierung von Tab. 5-2 ausgedrückt. Die Kristallnummer in der ersten Spalte ist wie folgt zu lesen: Ein führender Großbuchstabe X, Y oder Z bezieht sich auf das Jahr der Züchtung 2013, 2014 oder 2015. Die nachfolgende Zahl gibt an, um den wievielten Kristall des jeweiligen Jahres es sich handelt. Ende 2015 wird das Bezeichnungsschema geändert, ab diesem Zeitpunkt steht C am Anfang einer Kristallnummer für „Czochralski-Züchtung“, die folgenden Buchstaben A, B oder I sind verschiedenen Züchtungsanlagen zugeordnet. Die sich anschließende Zahl steht schließlich für die Anzahl der Züchtungsläufe, die auf der jeweiligen Anlage bereits durchgeführt wurden.

Die Nummern der qualitativ besten Kristalle sind in der Tabelle grün unterstrichen, diejenigen mit immer noch guter Qualität sind gelb markiert und eine „passable“ Qualität ist orange angedeutet. Gute Qualität bezieht sich dabei natürlich auf möglichst geringe Farbintensität, Rissfreiheit und, sofern untersucht, die Streuzentrendichte.

Die Unterschiede zwischen den farblich markierten Vertretern sind in Anhang A 1 nochmals anhand detaillierter Bildaufnahmen dargestellt.

Tab. 5-14. Übersicht der gezüchteten Kristalle

Kristallnr.	Stöchiometrie	Dotierung	Neueinwaage	Atmosphäre/ Durchfluss	Züchtungs- richtung	Ziehgeschwin- digkeit/Rotation	Schulterwinkel/ -länge	Zylinderlänge/ Durchmesser	Farbe/Risse/ Streuzentren
X09	2.	-	ja	N ₂ /200 l/h	22° zu a	0,7 mm/h/12 RPM	60°/32 mm	115 mm/35 mm	orange/nein/viel
X11	2.	2 Mol-% Yb	nein	N ₂ /250 l/h	22° zu a	0,7 mm/h/12 RPM	60°/32 mm	115 mm/35 mm	orange/ja/viel
X14	2.	2 Mol-% Yb	nein	N ₂ /250 l/h	22° zu a	0,5 mm/h/12 RPM	60°/32 mm	85 mm/25 mm	orange/nein/sehr viel
X16	2.	5 Mol-% Yb	nein	N ₂ /225 l/h	22° zu a	0,5 mm/h/12 RPM	60°/32 mm	85 mm/25 mm	orange/nein/viel
X29	8.	-	ja	N ₂ /225 l/h	Ir-Stange	0,7 mm/h/12 RPM	60°/32 mm	100 mm/25 mm	orange/ja/nicht bestimmt
X33	8.	-	nein	N ₂ /215 l/h	18° zu a	0,7 mm/h/12 RPM	60°/32 mm	75 mm/25 mm	orange/nein/viel
X37	8.	2 Mol-% Yb	nein	N ₂ /205 l/h	18° zu a	0,7 mm/h/12 RPM	60°/32 mm	75 mm/25 mm	orange/ja/sehr viel
X39	8.	5 Mol-% Yb	nein	N ₂ /190 l/h	18° zu a	0,7 mm/h/12 RPM	60°/32 mm	75 mm/35 mm	orange/ja/viel
X44	3.	8 Mol-% Yb	nein	N ₂ /190 l/h	22° zu a	0,7 mm/h/12 RPM	60°/32 mm	100 mm/25 mm	orange/ja/sehr viel
Y05	3.	0,5 Mol-% Tm	ja	N ₂ /200 l/h	22° zu a	0,7 mm/h/12 RPM	60°/32 mm	85 mm/25 mm	orange/nein/viel
Y09	3.	1 Mol-% Tm	nein	N ₂ /200 l/h	22° zu a	0,7 mm/h/12 RPM	60°/32 mm	85 mm/25 mm	orange/nein/viel
Y13	3.	5 Mol-% Yb	ja	N ₂ /200 l/h	22° zu a	0,7 mm/h/12 RPM	60°/32 mm	85 mm/25 mm	orange/ja/viel
Y15	4.	5 Mol-% Yb	ja	N ₂ /200 l/h	22° zu a	0,7 mm/h/12 RPM	60°/32 mm	85 mm/25 mm	orange/nein viel
Y21	4.	5 Mol-% Yb	nein	Ar, 35 l/h	22° zu a	0,7 mm/h/12 RPM	60°/32 mm	85 mm/25 mm	orange/ja/viel
Y44	3.	-	ja	N ₂ /210 l/h	<110>	0,7 mm/h/12 RPM	60°/32 mm	85 mm/25 mm	gelb- orange/nein/mittel
Y45	3.	2 Mol-% Yb	nein	N ₂ /210 l/h	<110>	0,7 mm/h/12 RPM	60°/32 mm	85 mm/25 mm	gelb- orange/ja/mittel
Y48	3.	2 Mol-% Yb	nein	N ₂ /210 l/h	<110>	0,7 mm/h/12 RPM	60°/32 mm	85 mm/25 mm	gelborange/ja/viel

Tab. 5-14. Übersicht der gezüchteten Kristalle (Fortsetzung)

Kristallnr.	Stöchiometrie	Dotierung	Neueinwaage	Atmosphäre/ Durchfluss	Züchtungs- richtung	Ziehgeschwin- digkeit/Rotation	Schulterwinkel/ -länge	Zylinderlänge/ Durchmesser	Farbe/Risse/ Streuzentren
Y59	3.	5 Mol-% Yb	ja	N ₂ /210 l/h	<110>	0,7 mm/h/12 RPM	60°/32 mm	40 mm/25 mm	gelborange/ja/viel
Y64	5.	-	ja	N ₂ /stehend, Luftabschluss	<110>	0,7 mm/h/12 RPM	60°/32 mm	40 mm/25 mm	gelborange/ja/viel
Y68	5.	5 Mol-% Yb	nein	N ₂ /stehend, Luftabschluss	<110>	0,7 mm/h/12 RPM	60°/32 mm	40 mm/25 mm	orange/nein/viel
<u>Y72</u>	7.	9,5 Mol-% Yb	nein	N ₂ /stehend, Luftabschluss	<110>	0,7 mm/h/12 RPM	60°/32 mm	40 mm/25 mm	farblos/ja/mittel
<u>Y77</u>	7.	9,5 Mol-% Yb	nein	N ₂ /stehend, Luftabschluss	<100>	0,7 mm/h/12 RPM	60°/32 mm	40 mm/25 mm	farblos/ja/mittel
Z24	5.	3 Mol-% Yb	ja	N ₂ + CO ₂ / stehend, Luftabschluss	<221>	0,7 mm/h/12 RPM	52°/32 mm	40 mm/20 mm	orange/ja/viel
<u>Z29</u>	5.	3 Mol-% Yb	nein	N ₂ /stehend, Luftabschluss	<221>	0,7 mm/h/12 RPM	52°/32 mm	45 mm/25 mm	hellgelb/ja/sehr viel
<u>Z35</u>	5.	5 Mol-% Yb	nein	N ₂ /stehend, Luftabschluss	<221>	0,7 mm/h/12 RPM	52°/32 mm	150 mm/35 mm	hellgelb/ja/sehr viel
Z40	1.	3 Mol-% Yb	ja	N ₂ /150 l/h	<100>	1 mm/h/12 RPM	50°/20 mm	40 mm/25 mm	orange/nein/mittel
Z44	1.	3 Mol-% Yb + 20 ppm Si	nein	N ₂ /150 l/h	<100>	1 mm/h/12 RPM	50°/20 mm	40 mm/25 mm	orange/nein/viel
Z48	1.	5 Mol-% Yb + 1 Mol-% Zr	nein	N ₂ /150 l/h	<100>	1 mm/h/12 RPM	50°/20 mm	65 mm/25 mm	orange/nein/sehr viel
Z54	1.	3 Mol-% Tm	ja	N ₂ /150 l/h	<100>	1 – 2 mm/h/12 RPM	50°/20 mm	120 mm/25 mm	orange/nein/viel
Z64	1.	2 Mol-% Yb	ja	N ₂ /160 l/h	<100>	1 mm/h/18 RPM	50°/20 mm	95 mm/25 mm	orange/ja/viel
Z71	6.	2 Mol-% Yb	ja	N ₂ /160 l/h	<100>	1 mm/h/18 RPM	50°/20 mm	160 mm/25 mm	orange/ja/viel
Z74	6.	2 Mol-% Yb	nein	N ₂ /160 l/h	<100>	1 mm/h/18 RPM	50°/35 mm	115 mm/40 mm	orange/ja/viel
Z91	1.	2 Mol-% Yb	ja	N ₂ /160 l/h	<100>	1 mm/h/18 RPM	50°/35 mm	40 mm/25 mm	orange/ja/nicht bestimmt
Z94	1.	-	ja	N ₂ /160 l/h	<100>	1 mm/h/18 RPM	50°/35 mm	40 mm/25 mm	gelborange/ja/ nicht bestimmt
Z95	1.	2 Mol-% Yb	Nein	N ₂ /160 l/h	<100>	1 mm/h/18 RPM	50°/35 mm	40 mm/25 mm	orange/nein/sehr viel

Tab. 5-14. Übersicht der gezüchteten Kristalle (Fortsetzung)

Kristallnr.	Stöchiometrie	Dotierung	Neueinwaage	Atmosphäre/ Durchfluss	Züchtungs- richtung	Ziehgeschwin- digkeit/Rotation	Schulterwinkel/ -länge	Zylinderlänge/ Durchmesser	Farbe/Risse/ Streuzentren
Z96	1.	-	nein	N ₂ /160 l/h	<100>	1 mm/h/18 RPM	50°/35 mm	40 mm/25 mm	gelborange/ja/ nicht bestimmt
Z98	1.	2 Mol-% Yb	nein	N ₂ /160 l/h	<100>	1 mm/h/18 RPM	50°/35 mm	40 mm/25 mm	orange/nein/sehr viel
CA0165	1.	-	nein	N ₂ /160 l/h	<100>	1 mm/h/12 RPM	50°/35 mm	40 mm/25 mm	gelborange/ja/ nicht bestimmt
CI0009	1.	2 Mol-% Yb	nein	N ₂ /160 l/h	<100>	1 mm/h/18 RPM	50°/35 mm	40 mm/25 mm	orange/nein/viel
CA0166	1.	-	nein	N ₂ /160 l/h	<100>	1 mm/h/12 RPM	50°/35 mm	40 mm/25 mm	gelborange/ja/ nicht bestimmt
CI0010	1.	2 Mol-% Yb	nein	N ₂ /160 l/h	<100>	1 mm/h/18 RPM	50°/35 mm	40 mm/20 mm	orange/nein/viel
CI0011	1.	2 Mol-% Yb	nein	N ₂ /160 l/h	<100>	1 mm/h/18 RPM	50°/35 mm	60 mm/25 mm	orange/nein/ nicht bestimmt
CI0012	1.	2 Mol-% Yb	nein	N ₂ /160 l/h	<100>	1 mm/h/18 RPM	50°/35 mm	65 mm/35 mm	orange/nein/ nicht bestimmt
CA0167	1.	-	nein	N ₂ /160 l/h	<100>	1 mm/h/12 RPM	50°/35 mm	40 mm/25 mm	gelborange/nein/ nicht bestimmt
CA0168	1.	-	nein	N ₂ /160 l/h	<100>	1 mm/h/12 RPM	50°/35 mm	47 mm/25 mm	gelborange/nein/ nicht bestimmt
CA0169	1.	-	nein	N ₂ /160 l/h	<100>	1 mm/h/12 RPM	50°/35 mm	47 mm/25 mm	gelborange/ja/ nicht bestimmt
CI0013	1.	2 Mol-% Yb	nein	N ₂ /160 l/h	<100>	1 mm/h/18 RPM	50°/35 mm	65 mm/33 mm	orange/nein/nicht bestimmt
CI0014	1.	2 Mol-% Yb	nein	N ₂ /160 l/h	<100>	1 mm/h/18 RPM	51°/40 mm	65 mm/40 mm	orange/ja/nicht bestimmt
CA0170	1.	-	nein	N ₂ /stehend, Luftabschluss	<100>	1 mm/h/12 RPM	50°/35 mm	50 mm/25 mm	orange/ja/nicht bestimmt
CI0015	1.	2 Mol-% Yb	nein	N ₂ /160 l/h	<100>	1 mm/h/12 RPM	50°/35 mm	65 mm/33 mm	orange/ja/nicht bestimmt
CI0016	1.	3 Mol-% Yb	ja	N ₂ /160 l/h	<100>	1 mm/h/12 RPM	50°/35 mm	65 mm/33 mm	orange/nein/nicht bestimmt
CA0171	1.	-	ja	N ₂ /stehend, Luftabschluss	<100>	1 mm/h/12 RPM	50°/35 mm	50 mm/25 mm	hellorange/ja/ nicht bestimmt
CA0172	1.	-	Nein	N ₂ /stehend, Luftabschluss	<100>	1 mm/h/12 RPM	50°/35 mm	50 mm/25 mm	hellorange/ja/ nicht bestimmt

Tab. 5-14. Übersicht der gezüchteten Kristalle (Fortsetzung)

Kristallnr.	Stöchiometrie	Dotierung	Neueinwaage	Atmosphäre/ Durchfluss	Züchtungs- richtung	Ziehgeschwin- digkeit/Rotation	Schulterwinkel/ -länge	Zylinderlänge/ Durchmesser	Farbe/Risse/ Streuzentren
CI0017	1.	3 Mol-% Yb	ja	N ₂ /160 l/h	<100>	1 mm/h/12 RPM	50°/35 mm	65 mm/33 mm	orange/ja/nicht bestimmt
CA0173	1.	-	nein	N ₂ /stehend, Luftabschluss	<100>	1 mm/h/12 RPM	40°/35 mm	55 mm/25 mm	hellorange/ja/ nicht bestimmt
CI0018	1.	3 Mol-% Yb	nein	N ₂ /160 l/h	<100>	1 mm/h/12 RPM	50°/35 mm	65 mm/33 mm	orange/ja/nicht bestimmt
CA0174	1.	-	nein	N ₂ /stehend, Luftabschluss	<100>	1 mm/h/12 RPM	40°/35 mm	55 mm/25 mm	hellorange/ja/ nicht bestimmt
CI0019	1.	3 Mol-% Yb	nein	N ₂ /160 l/h	<100>	1 mm/h/12 RPM	50°/35 mm	65 mm/33 mm	orange/ja/nicht bestimmt
CA0175	1.	-	nein	N ₂ /stehend, Luftabschluss	<100>	1 mm/h/12 RPM	40°/35 mm	55 mm/25 mm	hellorange/ja/ nicht bestimmt
CI0020	1.	3 Mol-% Yb	nein	N ₂ /160 l/h	<100>	1 mm/h/12 RPM	50°/35 mm	65 mm/33 mm	orange/nein/ nicht bestimmt
CI0021	1.	3 Mol-% Yb	nein	N ₂ /160 l/h	<100>	1 mm/h/12 RPM	50°/35 mm	65 mm/33 mm	orange/ja/nicht bestimmt
CI0022	1.	3 Mol-% Yb	nein	N ₂ /160 l/h	<100>	1 mm/h/12 RPM	50°/35 mm	65 mm/33 mm	orange/nein/nicht bestimmt
CI0023	1.	3 Mol-% Yb	nein	N ₂ /160 l/h	<100>	1 mm/h/12 RPM	50°/35 mm	85 mm/33 mm	orange/ja/nicht bestimmt
CI0024	1.	3 Mol-% Yb	ja	N ₂ /160 l/h	<100>	1 mm/h/12 RPM	51°/35 mm	85 mm/40 mm	orange/ja/nicht bestimmt
CI0025	1.	3 Mol-% Yb	Ja	N ₂ /160 l/h	<100>	1 mm/h/12 RPM	51°/35 mm	85 mm/40 mm	orange/ja/nicht bestimmt
CI0026	1.	3 Mol-% Yb	nein	N ₂ /160 l/h	<100>	1 mm/h/12 RPM	51°/35 mm	85 mm/40 mm	hellorange/ja/ nicht bestimmt
CB0428	5.	3 Mol-% Yb	ja	N ₂ /500 l/h	<100>	0,5 - 1 mm/h/10 RPM	40°/35 mm	75 mm/25 mm	gelborange/nein/ nicht bestimmt
CB0429	5.	3 Mol-% Yb	nein	N ₂ /500 l/h	<100>	1 mm/h/10 RPM	44°/25 mm	30 mm/25 mm	gelborange/ja/ nicht bestimmt
CB0430	5.	7 Mol-% Yb	nein	N ₂ /500 l/h	<100>	1 mm/h/10 RPM	44°/30 mm	70 mm/25 mm	gelborange/nein/ mittel
CI0027	5.	3 Mol-% Yb	nein	N ₂ /stehend, Luftabschluss	<100>	1 mm/h/12 RPM	50°/35 mm	60 mm/25 mm	hellorange/ja/ nicht bestimmt

Tab. 5-14. Übersicht der gezüchteten Kristalle (Fortsetzung)

Kristallnr.	Stöchiometrie	Dotierung	Neueinwaage	Atmosphäre/ Durchfluss	Züchtungs- richtung	Ziehgeschwin- digkeit/Rotation	Schulterwinkel/ -länge	Zylinderlänge/ Durchmesser	Farbe/Risse/ Streuzentren
CI0028	5.	3 Mol-% Yb	nein	N ₂ /stehend, Luftabschluss	<100>	1 mm/h/12 RPM	50°/35 mm	70 mm/25 mm	hellorange/ja/ nicht bestimmt
CA0183	5.	9,5 Mol-% Yb	nein	N ₂ /stehend, Luftabschluss	<100>	0,7 mm/h/12 RPM	60°/32 mm	65 mm/25 mm	hellorange/ja/ nicht bestimmt
CI0029	5.	9,5 Mol-% Yb	ja	N ₂ /stehend, Luftabschluss	<100>	0,7 mm/h/12 RPM	60°/32 mm	70 mm/25 mm	hellorange/nein/ nicht bestimmt
CA0184	5.	2 Mol-% Yb	ja	N ₂ /stehend, Luftabschluss	<100>	0,7 mm/h/12 RPM	60°/32 mm	65 mm/25 mm	hellorange/ja/ nicht bestimmt
CI0030	5.	9,5 Mol-% Yb	nein	N ₂ /stehend, Luftabschluss	<100>	0,7 mm/h/12 RPM	60°/32 mm	65 mm/25 mm	hellorange/nein/ nicht bestimmt
CA0185	5.	2 Mol-% Yb	nein	N ₂ /stehend, Luftabschluss	<100>	0,7 mm/h/12 RPM	60°/32 mm	70 mm/25 mm	gelborange/ja/ nicht bestimmt
CA0186	5.	2 Mol-% Yb	nein	N ₂ /stehend, Luftabschluss	<100>	0,7 mm/h/12 RPM	60°/32 mm	65 mm/25 mm	gelborange/ja/ nicht bestimmt
CI0031	5.	9,5 Mol-% Yb	nein	N ₂ /stehend, Luftabschluss	<100>	0,7 mm/h/12 RPM	60°/32 mm	70 mm/25 mm	hellorange/ja/ nicht bestimmt
CA0187	5.	5 Mol-% Yb	nein	N ₂ /stehend, Luftabschluss	<100>	0,7 mm/h/12 RPM	60°/32 mm	65 mm/25 mm	gelborange/ja/ nicht bestimmt
CI0032	5.	9,5 Mol-% Yb	nein	N ₂ /stehend, Luftabschluss	<100>	0,7 mm/h/12 RPM	60°/32 mm	70 mm/25 mm	hellorange/nein/ nicht bestimmt
CA0188	5.	5 Mol-% Yb	nein	N ₂ /stehend, Luftabschluss	<100>	0,7 mm/h/12 RPM	60°/20 mm	65 mm/25 mm	gelborange/ja/ nicht bestimmt
CI0033	5.	9,5 Mol-% Yb	nein	N ₂ /stehend, Luftabschluss	<100>	0,7 mm/h/12 RPM	60°/32 mm	70 mm/25 mm	hellorange/ja/ nicht bestimmt
<u>CA00189</u>	5.	5 Mol-% Yb	nein	N ₂ /stehend, Luftabschluss	<100>	0,7 mm/h/12 RPM	60°/20 mm	70 mm/25 mm	hellgelb/ja/ nicht bestimmt
<u>CI0034</u>	7.	9,5 Mol-% Yb	nein	N ₂ /stehend, Luftabschluss	<100>	0,7 mm/h/12 RPM	60°/32 mm	70 mm/25 mm	farblos/ja/ wenig
<u>CI0035</u>	7.	9,5 Mol-% Yb	nein	N ₂ /stehend, Luftabschluss	<100>	0,7 mm/h/12 RPM	60°/32 mm	70 mm/25 mm	farblos/ja/ wenig
<u>CI0036</u>	7.	9,5 Mol-% Yb	nein	N ₂ /stehend, Luftabschluss	<100>	0,7 mm/h/12 RPM	60°/32 mm	50 mm/25 mm	farblos/ja/ nicht bestimmt
<u>CI0037</u>	7.	2 Mol-% Yb	ja	N ₂ /stehend, Luftabschluss	<100>	0,7 mm/h/12 RPM	60°/32 mm	50 mm/25 mm	farblos/ja/ nicht bestimmt

Tab. 5-14. Übersicht der gezüchteten Kristalle (Fortsetzung)

Kristallnr.	Stöchiometrie	Dotierung	Neueinwaage	Atmosphäre/ Durchfluss	Züchtungs- richtung	Ziehgeschwin- digkeit/Rotation	Schulterwinkel/ -länge	Zylinderlänge/ Durchmesser	Farbe/Risse/ Streuzentren
<u>CI0038</u>	7.	2 Mol-% Yb	nein	N ₂ /stehend, Luftabschluss	<100>	0,7 mm/h/12 RPM	60°/32 mm	50 mm/25 mm	farblos/nein/ nicht bestimmt
<u>CI0039</u>	7.	2 Mol-% Yb	nein	N ₂ /stehend, Luftabschluss	<100>	0,7 mm/h/12 RPM	60°/32 mm	70 mm/25 mm	farblos/nein/ nicht bestimmt
<u>CI0040</u>	7.	2 Mol-% Yb	nein	N ₂ /160 l/h	<100>	0,7 mm/h/12 RPM	60°/32 mm	50 mm/25 mm	farblos/nein/ nicht bestimmt

6. Spektroskopische Materialcharakterisierung (UV-VIS-NIR) und färbende Gitterdefekte

Die orangegelbe Farbe vieler der gezüchteten (Yb:)CaGdAlO₄- und (Yb:)CaYAlO₄-Kristalle ist eine Eigenschaft, die für zahlreiche Schmelzzusammensetzungen unverändert zu beobachten ist. Die Züchtungsexperimente zeigen jedoch, dass mit genügend hohen Seltenerdüberschüssen bei gleichzeitiger Kalziumunterstöchiometrie annähernd farblose Kristalle erhalten werden.

Die lokale Entmischung als Selbststabilisierung der Matrix (Abbau von *Überschussanisotropie*, Kap. 3.5) führt zur Bildung von Gd-reichen Einschlüssen und Fehlstellen auf den Ca/SE (1)-, O (1)- und O (2)-Positionen (Abschnitt 5.1.2). Dieser Prozess ist nicht komplett vermeidbar und die Gitterdefekte stehen im Verdacht, je nach Sauerstoffposition reversible und irreversible Farbzentren zu induzieren (6.6, Besprechung von Stöchiometrie 1. aus Tab. 5-2 in Abschnitt 5.1.1, auch 5.1.2). Es könnte sich um delokalisierte Elektronen von Sauerstoffionen aus der näheren Umgebung, sog. *Polaronen*, handeln. Die Stöchiometrieänderungen der Einwaage nehmen auf die Einschluss-/Fehlstellenbildung Einfluss ohne die Zusammensetzung des Kristalls selbst messbar zu verändern. Die nähere Untersuchung der Kristallfarbe mittels spektroskopischer Verfahren ist daher ein wichtiger Schritt zur Überprüfung der Farbzentrenhypothese. Ein vertieftes Erklärungsmodell lässt sich durch Kombination der Ergebnisse aus 5.1.2 und dem vorliegenden Abschnitt gewinnen (Kap. 6.6). Ergänzende Betrachtungen zu einigen farbabhängigen Kristalleigenschaften werden zusätzlich vorgestellt (6.5).

6.1 Transmissionsmessungen

Für die Transmissionsmessungen stand ein Perkin Elmer Lambda 1050 *UV-VIS-NIR-Spektralphotometer* zur Verfügung. Aufgrund der optischen Anisotropie des Materials wurden in den meisten Fällen polarisierte Spektren aufgenommen. Dafür kam ein drehbares *Glan-Thompson-Prisma* mit Kalzit als doppelbrechendem Material zum Einsatz. Die Bandkante des Kalzits liegt bei 250 nm (Medeiros et al. 2007). Bei kleineren Wellenlängen waren daher keine Messungen mit polarisierter Strahlung mehr möglich.

Die Strahlungsquelle des Spektrometers liefert eine wellenlängenabhängige Ausgangsintensität $I_0(\lambda)$. Vor dem Einbringen der Probe in den Strahlengang wird daher ein Bezugsspektrum gemessen. Die Intensität der Strahlung nach Durchlauf durch die Probe $I_p(\lambda)$ wird schließlich durch die Ausgangsintensität geteilt, da sonst scheinbare Transmissionschwächungen im Spektrum auftreten und das Ergebnis verfälschen. Die in den Abbildungen gezeigten Transmissionswerte sind also durch $T(\lambda) = I_p(\lambda)/I_0(\lambda)$ gegeben.

Dabei ist zu beachten, dass ein Teil der Strahlung an den Grenzflächen der Probe reflektiert wird. Wenn die Intensitätsabnahme allein aufgrund von Prozessen im Probenvolumen erfasst werden soll (Absorption, Streuung), muss man $I_0(\lambda)$ um einen gewissen Reflexionsanteil $R(\lambda)$

korrigieren. Aus den *Fresnel-Gleichungen* folgt für senkrechten Einfall der Strahlung auf die Grenzfläche zwischen Luft und einem Medium mit der Brechzahl n

$R(\lambda) = ((n - 1)/(n + 1))^2$ (Demtröder 1995), wobei Mehrfachreflexionen zwischen beiden Probenenden nicht berücksichtigt werden.

Die Multiplikation $I_0(\lambda)(1 - R(\lambda))^2$ liefert den Anteil von $I_0(\lambda)$, der nach Reflexion an beiden Grenzflächen übrig ist und durch Absorption und Streuung noch geschwächt werden kann. Der um die Reflexionsverluste $R(\lambda)$ bereinigte Transmissionsgrad der Materialprobe ergibt sich also aus dem Verhältnis:

$$T_P(\lambda) = \frac{I_P(\lambda)}{I_0(\lambda)(1 - R(\lambda))^2} \quad (6-1)$$

Treten keine Streu- sondern nur homogen verteilte Absorptionsereignisse in der Probe auf, dann erfolgt die Intensitätsabschwächung nach dem *Lambert-Beer-Gesetz* exponentiell:

$T_P(\lambda) = \exp(-\varepsilon(\lambda)L)$. L ist die Weglänge der Strahlung innerhalb des Materials und die Konstante $\varepsilon(\lambda)$ ist der wellenlängenabhängige *Absorptionskoeffizient*. Er ist als weglängenunabhängige Maßzahl gut geeignet, um die Absorptionsfähigkeit verschiedener Stoffe zu vergleichen.

Die Intensitätsschwächung durch Absorption und Streuung zusammen wird als Extinktion bezeichnet. Sie wird durch einen ebenfalls wellenlängenabhängigen *Extinktionskoeffizienten* $\alpha(\lambda)$ charakterisiert. In vielen Fällen ist der gestreute Anteil der durchlaufenden Strahlung jedoch sehr gering. Daher werden beide Begriffe näherungsweise oft synonym verwendet, wie in dieser Arbeit geschehen: $\alpha(\lambda) \approx \varepsilon(\lambda)$.

Bei bekannter Konzentration $c(S)$ einer absorbierenden Spezies S ist $\alpha(\lambda) \approx \varepsilon(\lambda) = \sigma(\lambda)c(S)$. $\sigma(\lambda)$ heißt *Absorptionswirkungsquerschnitt* und charakterisiert die Absorptionsfähigkeit eines einzelnen Vertreters von S in der beprobten Substanz für Strahlung der Wellenlänge λ . Mit dem *Lambert-Beer-Gesetz* und (6-1) ergibt sich:

$$\alpha(\lambda) = -\frac{1}{L} \ln\left(\frac{I_P(\lambda)}{I_0(\lambda)(1 - R(\lambda))^2}\right) \quad (6-2)$$

$$\sigma(\lambda) = \frac{\alpha(\lambda)}{c(S)} \quad (6-3)$$

α bzw. ε sind also weglängenunabhängig, σ zudem sogar konzentrationsunabhängig. Es handelt sich um eine Größe, die eine Eigenschaft einzelner Ionen in ihrer jeweiligen (z. B.) kristallinen Umgebung beschreibt.

Um den Einfluss der Streuzentren auf den Transmissionsgrad von CaGdAlO_4 abzuschätzen und um die Näherung *Extinktionskoeffizient* \approx *Absorptionskoeffizient* zu rechtfertigen, wurden Messungen der Transmission in Zonen subjektiv niedriger und hoher Streuzentrendichte an der linken Kristallscheibe in Abb. 5-2 durchgeführt. Die Messpunkte und Spektren sind der folgenden Abbildung 6-1 zu entnehmen.

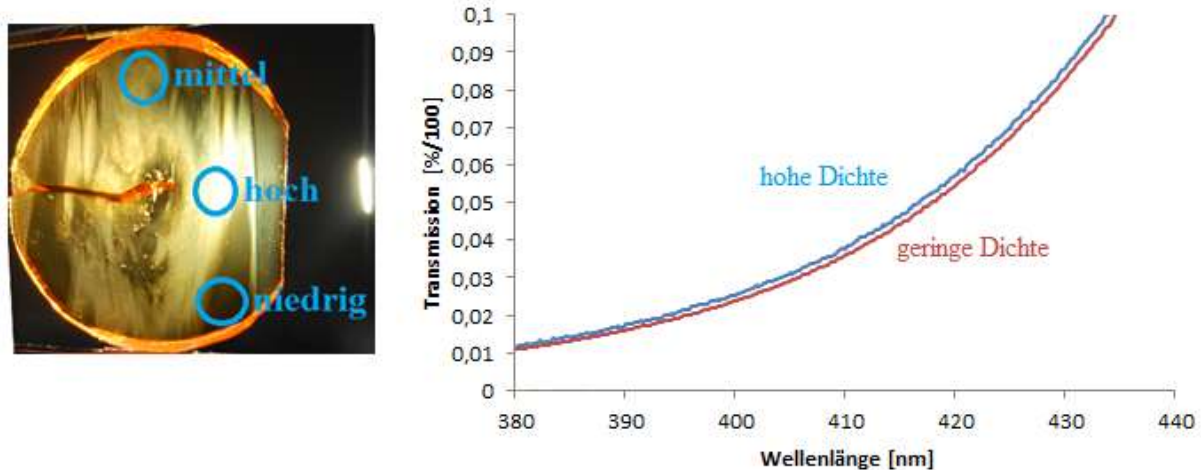


Abb. 6-1. Messpunkte in Zonen verschiedener Streuzentrendichten an einer Yb:CALGO-Scheibe (links) um den Einfluss auf die Transmissionseigenschaften herauszustellen. Transmissionsgrade (rechts). Polarisation $\parallel c$, Probendicke: 3 mm.

Es zeigt sich, dass der Unterschied im Transmissionsgrad weit unter einem Prozent liegt. Wir können die Annahme *Extinktionskoeffizient* \approx *Absorptionskoeffizient* daher trotz sehr variabler Streuzentrendichte als gültig betrachten.

Die Spektren sind auf den Bereich 380 – 440 nm begrenzt, da unterhalb von 380 nm keine Unterschiede mehr nachweisbar waren. Oberhalb von 440 nm kam es verstärkt zu Interferenzerscheinungen. Vermutliche Ursache ist die nie ganz perfekte Übereinstimmung von Kristallorientierung (händisch) und Polarisationsrichtung des Meßstrahls. $\sim \parallel c$ polarisierte Strahlung und ein geringer Anteil, der $\parallel a$ polarisiert ist, laufen dann gleichzeitig, aber unterschiedlich schnell durch den Kristall und überlagern sich. Die entstehenden Muster aus Maxima und Minima machen es schwierig, die Differenz der Transmissionswerte beider Kurven für $\lambda > 440$ nm korrekt anzugeben.

6.2 Messung der Brechungsindizes

Bei der Berechnung der *Extinktionskoeffizienten* eines Materials aus den Transmissionsdaten war für die Korrektur letzterer Werte um die *Fresnel-Reflexionsverluste* $R(\lambda)$ der Brechungsindex n entscheidend. Dieser ist jedoch selbst wellenlängen- und richtungsabhängig. In der Literatur war zu Beginn der Arbeit nur eine lineare Näherung der Dispersion für CALGO bekannt (Boudeille 2008), Werte für CALYO waren nicht vorhanden. Aus diesem Grund wurden Messungen des Brechungsindex an undotierten CALGO- und CALYO-Proben durchgeführt. Für jedes Material wurde jeweils die Wellenlängenabhängigkeit des Brechwertes von *ordentlichem* (Polarisation $\parallel a$) und *außerordentlichem Strahl* (Polarisation $\parallel c$), $n_o(\lambda)$ und $n_e(\lambda)$, bestimmt. Die Brechzahlen wurden mit Strahlung elf verschiedener Wellenlängen an CALGO- und CALYO-Prismen gemessen, der Einfallswinkel betrug 90° zur großen Prismenfläche (Abb. 6-2). Die Dispersion zwischen den Messpunkten wurde mit einem *Sellmeier-Ansatz* modelliert (Sellmeier 1871). Die folgende Abbildung zeigt die benutzten Probenkörper und die ermittelten Dispersionsverläufe. Die Messungen führte die Arbeitsgruppe Kristallographie von Herrn

Prof. Dr. L. Bohatý und Frau Dr. P. Becker-Bohatý am Institut für Geologie und Mineralogie der Universität zu Köln im Dez. 2013 aus.

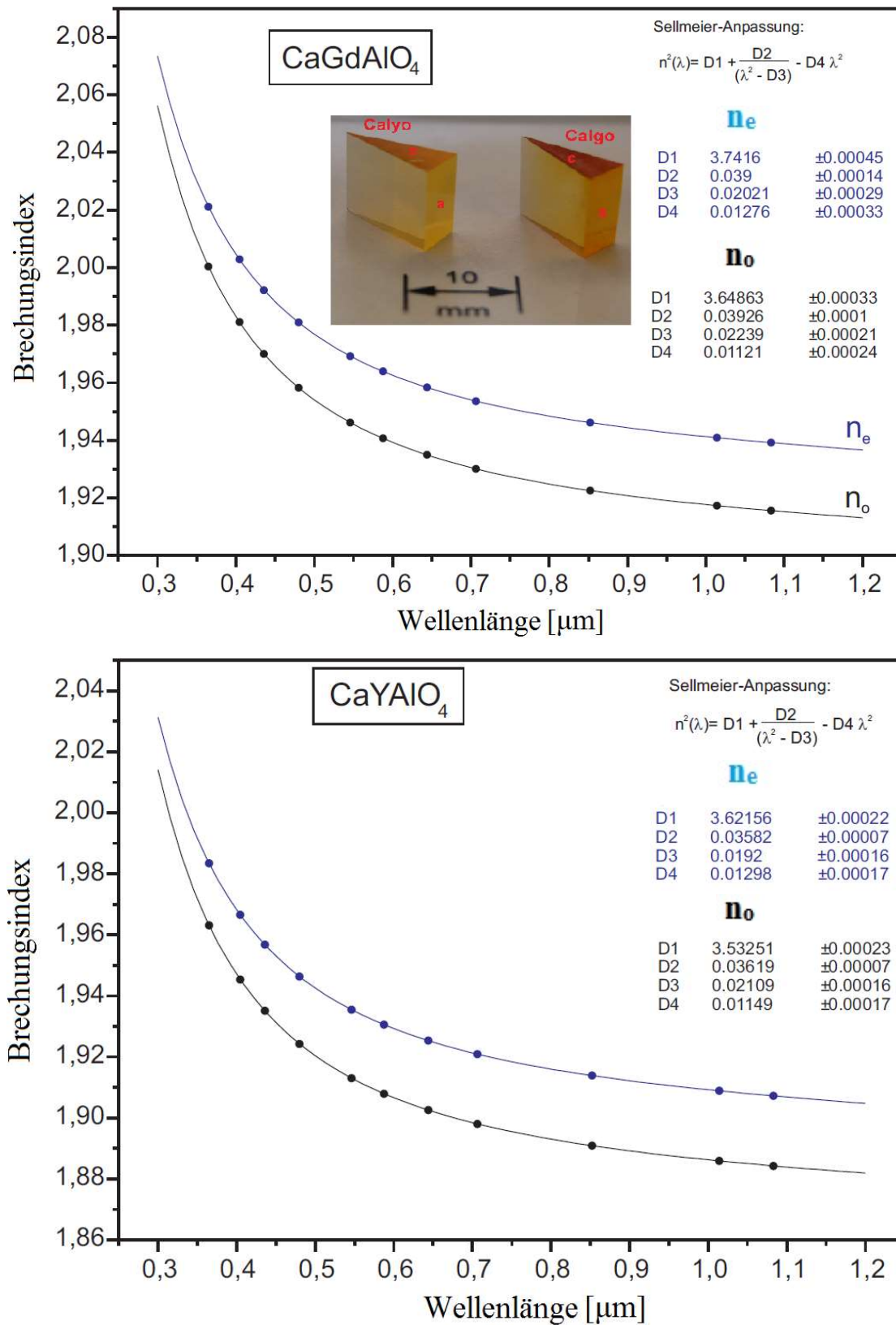


Abb. 6-2. Dispersionskurven für CALGO und CALYO sowie *Sellmeier-Gleichungen* mit entsprechenden Koeffizienten. Die CALGO- und CALYO-Prismen, an denen die Brechungsindizes bestimmt wurden, sind mit den Achsenlagen ebenfalls abgebildet. Messung und Berechnung der *Sellmeier-Koeffizienten*: Bohatý & Becker-Bohatý (2013).

Da die Brechzahlen zu kleineren Wellenlängen ansteigen, liegt bei beiden Substanzen normale Dispersion vor. Grund hierfür ist die Lage der UV-Bandkante bei etwa 280 nm, in deren Nähe die Absorption immer stärker wird. Bei einer absorbierten Wellenlänge steigt die Brechzahl grundsätzlich an (Demtröder 1996); Stichwort: *Kramers-Kronig-Beziehungen*. Deswegen sollten auch die Dispersionskurven für farbloses Material zu kurzen Wellenlängen hin etwas flacher ansteigen als in Abb. 6-2. Bei dotierten Kristallen ist im Bereich der Yb-Absorption (CALGO: Maximum bei ~ 980 nm, Abschnitt 6.3) eine zusätzliche Modifikation des Verlaufs zu erwarten. Weitergehende Untersuchungen hierzu wären interessant, um die Stärke der Abhängigkeit aufzuklären.

Das Vorzeichen der Differenz $\Delta n = n_e - n_o$ ist für beide untersuchten Materialien immer positiv. Das heißt, dass der *außerordentliche Strahl* (Pol. ||c) im Material langsamer verläuft als der *ordentliche*. Man spricht vom *optischen Charakter* der Substanz. CALGO und CALYO sind demnach optisch positive einachsige Kristalle. Als Grund hierfür kann qualitativ die geringe Rigidität der Bindungen in c-Richtung vermutet werden. Die ganz allgemein kleineren Brechzahlen bei CALYO haben dieselbe Ursache, wenn man von festeren ionischen Bindungen aufgrund einer höheren Packungsdichte dieses Kristalls ausgeht (siehe Ionenradienverhältnisse/Toleranzfaktor, Kap. 2.2, 2.3).

Ähnliche *Sellmeier-Gleichungen* für undotierten CALGO sind übrigens bei Hu et al. (2017) zu finden. Bei der Untersuchung von orangem und farblosem Material stellen die Autoren jedoch keine Unterschiede fest.

6.3 Grundlegende spektrale Eigenschaften von (Yb:)CaGdAlO₄ und (Yb:)CaYAlO₄

Die Pumpwellenlänge für Yb:CALGO/CALYO im Laserbetrieb ist um 980 nm zentriert, da sich dort das Absorptionsmaximum des Yb³⁺-Ions befindet (Abb. 6-3). Die Emission der Laserstrahlung geschieht vornehmlich zwischen 990 und 1060 nm (Abb. 1-1, Petit et al. 2008). CALGO und CALYO sind als Oxidverbindungen bei Raumtemperatur Nichtleiter, demnach ist die Energie für die Anregung von Valenzelektronen ins Leitungsband bei Energien im UV-Bereich zu vermuten (vgl. Bandlücke von YAG: Anregung ins Leitungsband ab Wellenlängen < 260 nm (Xu & Ching 1999)). In diesem Bereich ist also auch für die ABCO₄-Oxide die Bandlücke zu erwarten. Das Material wird für elektromagnetische Strahlung kleinerer Wellenlängen undurchlässig. Zwischen 400 und 900 nm liegen dagegen keine nennenswerten Absorptionen, da die Ionen Ca²⁺, Al³⁺ und O²⁻ vollkommen gefüllte Energieniveaus besitzen. Um bei ihnen elektronische Energieübergänge zu erzeugen, muss die Energie zwischen zwei oder mehreren Hauptenergieniveaus überwunden werden, was erst im Bereich der Röntgenstrahlung möglich ist (Stichwort: *charakteristische Röntgenstrahlung* → Funktionsweise der *Elektronenstrahlmikroanalyse*).

Eine Ausnahme stellt Gd³⁺ dar, dass mit sieben Elektronen ein halbgefülltes 4f-Valenzniveau hat. Gd-Absorptionen im betrachteten Wellenlängenbereich werden möglich. Dieke & Crosswhite (1968) geben für Gd³⁺-Ionen bei der Gasentladung und Wellenlängen um 275 nm vier verschiedene Übergänge vom Grundzustand ⁸S_{7/2} an: ⁸S_{7/2} → ⁶I_{15/2} + ⁶I_{13/2}, ⁸S_{7/2} → ⁶I_{11/2}, ⁸S_{7/2} → ⁶I_{9/2} + ⁶I_{17/2} und ⁸S_{7/2} → ⁶I_{7/2} (nach abnehmender Energie geordnet, „+“ bedeutet sehr nahe beieinander liegende, fast entartete Niveaus, daher als ein Übergang betrachtet). Die

Autoren betonen zudem, dass sich diese Energien beim Einbau des Ions in ein Kristallgitter nur geringfügig verschieben und sich deshalb relativ genau mit beobachteten Absorptionen an einem Gd-haltigen Kristall korrelieren lassen (Abb. 6-3). Im Bereich des sichtbaren Lichts absorbiert also auch Gd^{3+} keine Strahlung.

Da somit aus der chemischen Zusammensetzung auf keine Farbursache geschlossen werden kann, muss die orange Tönung einen anderen Grund haben. Sie muss sich im sichtbaren Spektralbereich als deutliche Absorption bemerkbar machen, die bei farblosem Material fehlt. Aus all den o. g. Gründen wurden spektroskopische Messungen zwischen 280 und 1200 nm durchgeführt. Abb. 6-3 zeigt den Unterschied der Transmissionsspektren einer orange verfärbten und einer farblosen Yb:CALGO-Probe.

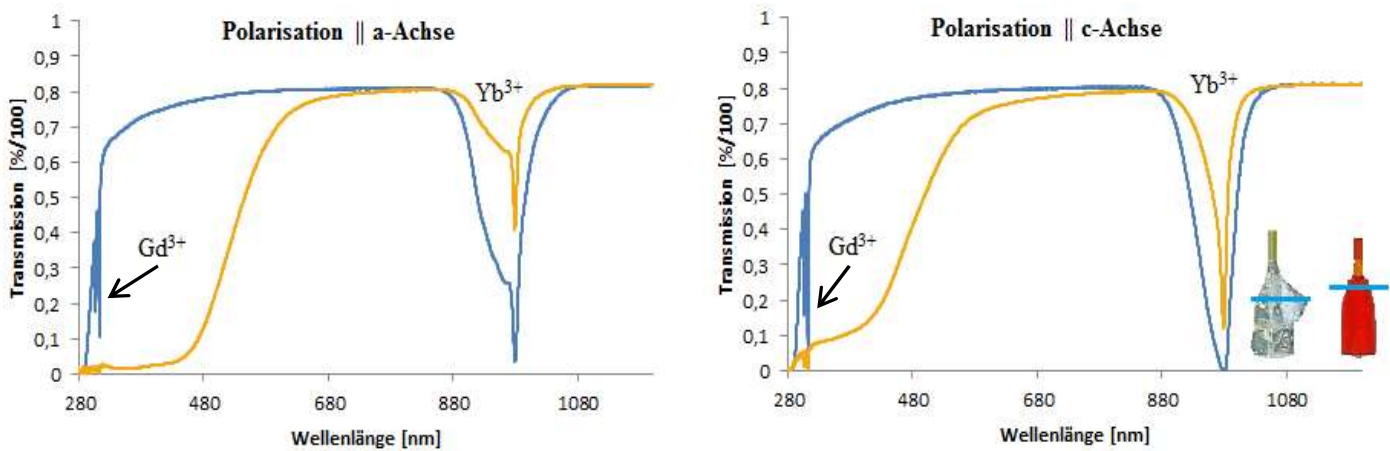


Abb. 6-3. Polarisierte Transmissionsspektren von 280 – 1200 nm einer farblosen (blaue Kurve) und einer orangen Yb:CALGO-Probe (gelborange Kurve). Man beachte die starke Richtungsabhängigkeit der Yb-Absorption. Die Kristalle, aus denen die Proben stammen, sind unten rechts abgebildet. Blauer Strich: Ort der Probenentnahme. Durchstrahlte Probenlänge: 3mm. Schmelzdotierungen: 9,5 Mol-% Yb (farblos), 2 Mol-% Yb (orange). Die hohe Yb-Dotierung der farblosen Probe macht das Material in einem engen Bereich um 980 nm intransparent, die Yb-Absorptionsbande ist im höher dotierten Fall deutlich verbreitert.

Es fällt der große Unterschied der Transmission im Bereich $\sim 300 - 880$ nm auf. Das orange Kristallmaterial besitzt vom UV-Bereich ausgehend mindestens eine sehr intensive und breite zusätzliche Absorptionsbande. Ihr Maximum liegt vermutlich bei Wellenlängen unterhalb von 300 nm und die Transmission gegenüber dem farblosen Material wird zwischen 300 und 500 nm um mehr als 75 % geschwächt. Die Absorptionsbanden des Gd^{3+} sind bei orangem Material also nur sehr schwach zu erkennen. Bei Wellenlängen über 1000 nm hingegen sind die Transmissionsgrade beider Proben nicht mehr zu unterscheiden.

Diese Beobachtungen erklären den Farbeindruck: transmittiertes sichtbares Licht verliert beim Durchgang durch das Material sämtliche Blau- und Grünanteile. Gelb- und Rottöne bleiben erhalten und ergeben zusammen das intensive Orange der Kristalle. Gerade die Bandbreite der fargebenden Absorption spricht für eine Vielzahl lokaler Umgebungen um die Absorptionszentren, was mit der statistischen Kationenverteilung in der Kristallstruktur zusammenhängen sollte. In Abschnitt 6.4, 6.4.1 und 6.4.2 wird die zu Beginn dieses Kapitels erwähnte Möglichkeit erörtert, dass Elektronen auf Kationen- und Sauerstofffehlstellen (vgl. Abschnitt 5.1.2) als Farbzentren wirken. Da zwei Typen von Sauerstofffehlstellen vorhanden

sind (O (1)- und O (2)-Positionen), ist auch der Überlapp mehrerer Absorptionsbanden zu einer einzigen, besonders breiten Bande denkbar.

Je mehr dieser Gitterdefekte vorhanden sind, umso mehr Relaxationsmöglichkeiten existieren für angeregte Zustände. Daraus folgt, dass ein Teil der durch Pumpen angeregten Yb^{3+} -Ionen strahlungslos oder über Zwischenniveaus, die im defektfreien Kristall nicht zur Verfügung stehen, auf den Grundzustand zurückfällt. Somit trägt ein geringerer Teil zur Emission von Laserstrahlung bei und der Wirkungsgrad nimmt ab. Anders beschrieben nimmt die mittlere Verweildauer der Yb-Ionen im oberen Laserniveau ab, man spricht von verkürzter *Fluoreszenzlebensdauer* (siehe z. B. Yb:YAlO_3 bei Petit et al. (2009)). Strahlungslose Prozesse sorgen sicher auch für eine zusätzliche Erhitzung der Kristalle.

Für die Emission der Laserstrahlung ist anhand der Spektren hingegen kein nachteiliger Effekt bei farbigen Kristallen zu erkennen.

Das Spektrum des farblosen Kristalls lässt die Lage der Bandlücke bei ~ 280 nm vermuten. Der Umstand, dass verfärbtes Material schon bei 500 nm fast intransparent ist, wird als *Pseudobandlücke* bezeichnet.

Abb. 6-4 konkretisiert die Überlegung, wie sich die farbgebende Absorption aus mehreren Einzelbanden zusammensetzt, die von verschiedenen Gitterpositionen der färbenden Defekte herrühren können.

Bemerkung 1: Y^{3+} besitzt wie Ca^{2+} und Al^{3+} nur komplett gefüllte Energieniveaus. Eine Absorption wie sie Gd^{3+} um 275 nm in Abb. 6-3 zeigt, ist bei CALYO daher nicht vorhanden. Transmissionsspektren von CALYO zwischen 280 und 1200 nm ähneln bis auf dieses Detail sehr stark den in Abb. 6-3 gezeigten CALGO-Spektren (siehe Abb. 6-11).

Bemerkung 2: Verunreinigungen mit Fremdionen können als Farbürsache nahezu ausgeschlossen werden, da dann deutlich schärfere zusätzliche Absorptionsbanden zu erwarten wären. Auch ergaben sich keine nachweislichen Veränderungen am Spektrum bei Nutzung von Chemikalien verschiedener Hersteller für den Schmelzansatz, was die Einschätzung bekräftigt.

Das Absorptionsverhalten von Yb^{3+} in CaGdAlO_4 und CaYAlO_4 wurde längen- und dotierungsunabhängig charakterisiert, da dies für die Anwendung beider Kristalle als Lasermedium von großer Bedeutung ist. Von jeweils einer Probe 2 Mol-% Yb:CALGO und Yb:CALYO wurde die Yb-Konzentration über EMA ermittelt. Transmissionsdaten derselben Proben lieferten dann die *Extinktionskoeffizienten* $\alpha(\lambda)$, womit dann nach Gleichung (6-3) die *Absorptionswirkungsquerschnitte* $\sigma(\lambda)$ erhalten wurden. Man erkennt die wesentlich intensivere Absorption für die Polarisation $\parallel c$ um 980 nm, was auch der Grund für die entsprechende Polarisation der Laserpumpstrahlung ist. In beiden Materialien unterscheiden sich die Wirkungsquerschnitte jedoch kaum, und auch die Maxima sind sehr ähnlich.

A. Jaffres (2013) bestimmt für die Polarisation $\parallel c$ bei Yb:CALGO einen etwas geringeren Wert von $4,42 \cdot 10^{-20} \text{cm}^{-2}$. Die Abweichung beruht jedoch vor allem auf dem Umstand, dass

EMA-Messpunkt und Ort der Transmissionsmessung meistens nicht exakt übereinstimmen bzw. die Messflecke verschieden groß sind. Die Ergebnisse werden in Abb. 6-5 präsentiert.

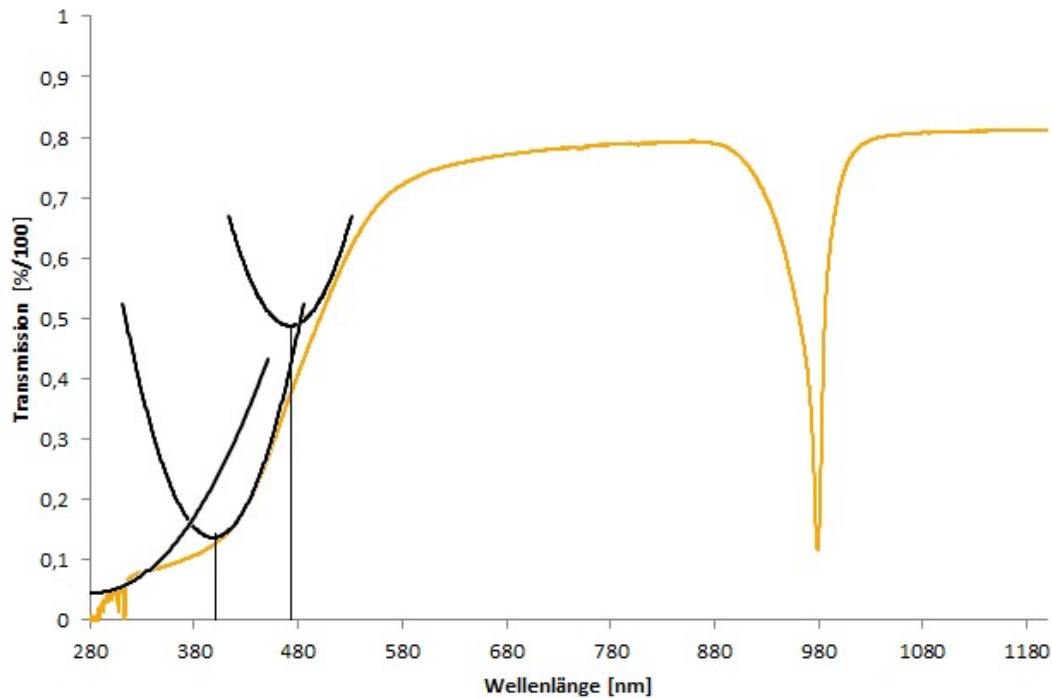


Abb. 6-4. Zustandekommen einer breiten Absorptionsbande durch den Überlapp mehrerer eng benachbarter Einzelabsorptionen. Je nach Anzahl der färbenden Defekte im Kristallgitter kann deren Intensität zu- oder abnehmen und so auch das sanfte, schulterförmige Profil in Abb. 6-3 (oder eben der orangen Kurve in diesem Bild) hervorrufen.

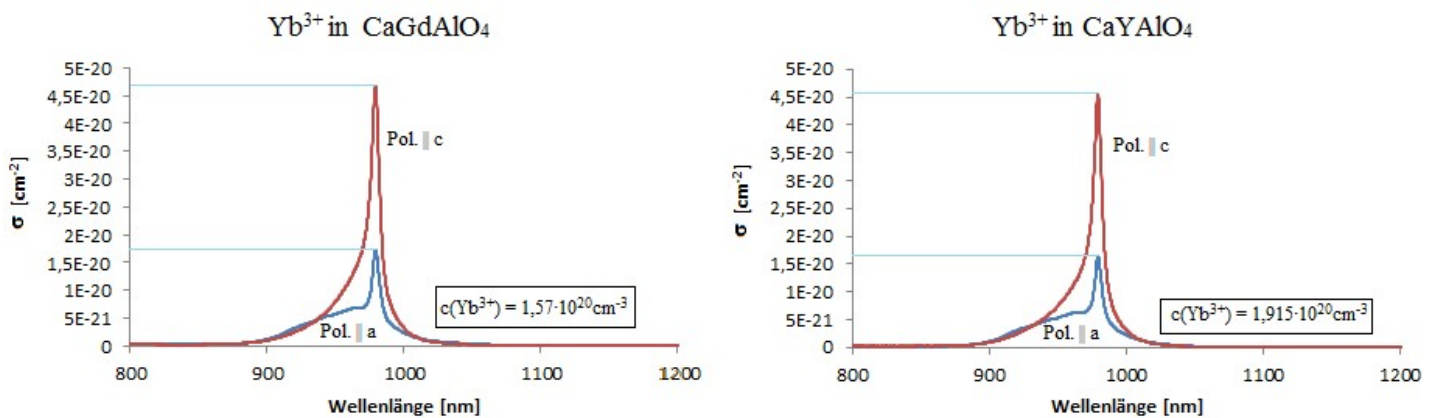


Abb. 6-5. Absorptionswirkungsquerschnitte $\sigma(\lambda)$ des Yb^{3+} -Ions in CaGdAlO_4 und CaYAlO_4 . Die Yb-Konzentrationen am Ort der Transmissionsmessung sind mit angegeben.

6.4 Farbzentren und Polaronen

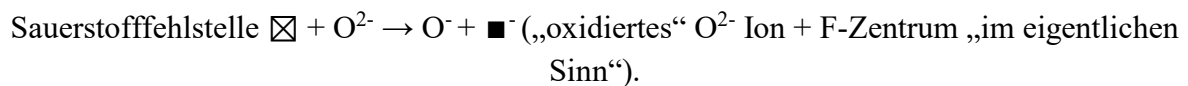
Von der Theorie her erscheint die Existenz reversibler und irreversibler Farbzentren sehr wahrscheinlich (Abschnitte 3.5 (insbesondere 3.5.5), 5.1.1 (dort unter der Besprechung der Stöchiometrie 1 aus Tab. 5-2) und 5.1.2). Dass sie auch tatsächlich vorhanden sind und mindestens zwei verschiedenen Arten färbender Defekte zugeordnet werden können, ist

anhand von Temperaturbehandlungen mit anschließender spektroskopischer Untersuchung belegbar. Dies wird im vorliegenden Abschnitt geschehen.

Zudem sollen Argumente dafür vorgestellt werden, dass tatsächlich delokalisierte Elektronen auf Fehlstellen für die Farbe verantwortlich sind.

Fehlen Ionen auf Gitterplätzen, werden Verschiebungen in der umgebenden Ladungsverteilung induziert. Im Extremfall kann es sogar zur Verlagerung von Ladung/Ladungsträgern auf eine solche Defektposition kommen, wodurch dort ein Absorptionszentrum entsteht. Die Vielfalt, in der Farbzentren entstehen, ist sehr groß. So können einzelne Elektronen delokalisiert auf Fehlstellen gebunden sein, wenn dem Kristallgitter Anionen fehlen (Kittel 1988). Man spricht dann von Farb- oder F-Zentren „im eigentlich Sinn“. Berard et al. (1968) beschreiben diesen Typ in verschiedenen Seltenerdsequioxiden, darunter Lu_2O_3 . In MgO können auf Sauerstofffehlstellen auch zwei Elektronen „eingesperrt“ sein (Rinke et al. 2012) und es gibt ebenfalls die systematische Kopplung von Elektroneneinfang und Substitution benachbarter Kationen, sog. F_A -Zentren (Hörsch & Paus 1986). Dies sind nur einige wenige Beispiele, weitere absorbierende Defekte können auch durch Einbau von Ionen auf Zwischengitterplätzen oder durch Verunreinigungen entstehen (z. B. Fe^{3+} in $\text{YAl}_3[\text{BO}_3]_4$, Buchen 2013). Eine grundlegende Einführung gibt Gordon (1959).

In den Perowskiten YAlO_3 und GdAlO_3 werden von Petit et al. (2009) spezielle F-Zentren vermutet. Dort ist eine Sauerstofffehlstelle an eine entsprechende Anzahl von Kationenfehlstellen gekoppelt und das Material bleibt elektrisch neutral. Dennoch existiert eine lokale Verzerrung der Ladungsverteilung um die Defekte und es kommt auf leeren Anionenplätzen zu einem Überschuss an positiver Ladung. Um eine Kationenfehlstelle existiert hingegen zu viel negative Ladung. Zum Ausgleich werden dortige O^{2-} -Ionen „oxidiert“ und ein Elektron wird auf einer Sauerstofffehlstelle eingebaut. Man spricht von *O-Polaronen* (Schirmer 2006). Da auch CALGO und CALYO elektrisch neutral sind (zeigen keine Leitfähigkeit; Messung mit herkömmlichem Multimeter an polierter Kristallscheibe), erscheint dieser Mechanismus wegen der bisherigen Erkenntnisse (insbesondere 3.5, 5.1.2) als mögliche Ursache der Kristallfarbe. Zusammengefasst gilt also für die Farbzentren:



Da es sich bei der Farbzentrenbildung also im Grunde um Redoxvorgänge handelt, wurde das Kristallmaterial Temperaturbehandlungen in reduzierenden und oxidierenden Atmosphären ausgesetzt. Einflussnahme mit ionisierender Strahlung ist ebenfalls denkbar.

6.4.1 Nachweis der Defekte - Elektronenspinresonanz (ESR)

Eine Möglichkeit, paramagnetische Teilchen (z. B. ungepaarte Elektronen) nachzuweisen, ist die *Elektronenspinresonanzspektroskopie*. Bringt man die Teilchen in ein Magnetfeld, so kommt es zur Aufspaltung entarteter Energieniveaus durch den *Zeeman-Effekt*. Die

entstehenden Energieunterschiede liegen für dieselbe Hauptquantenzahl im Mikrowellenbereich und bei entsprechender Bestrahlung der Probe treten Absorptionen auf, die bei Abschalten des Magnetfeldes verschwinden. Aus der Energie der Absorption kann auf Eigenschaften der jeweiligen paramagnetischen Spezies geschlossen werden. Zur Technik der Methode sei auf E. Zavoisky (1945) verwiesen.

Isolierte Elektronen in einem Kristallgitter sind paramagnetisch und sollten ein ESR-Signal zeigen. Auf diese Weise kann auch untersucht werden, inwiefern die Elektronen eine Kopplung des magnetischen Moments zu anderen Spezies aufweisen. Ist das nicht der Fall, können sie näherungsweise als *Teilchen im Kasten* beschrieben werden. Miller & Daane (1965) erklären mit diesem einfachen Modell erfolgreich die Farbe von sauerstoffdefizitärem Gd_2O_3 , Y_2O_3 und Lu_2O_3 , was die erwähnte Vermutung von Einzelelektronen auf O-Fehlstellen in Lu_2O_3 von Berard et al. (1968) unterstützt.

Sollten in CALGO/CALYO also polaronische Farbzentren der geschilderten Art vorliegen, müsste ein ESR-Signal gemessen werden können. CALGO entfällt hierbei, weil Gd^{3+} sieben ungepaarte 4f-Elektronen besitzt. Somit ist kein eindeutiges Ergebnis zu erwarten, das nur den färbenden Defekten zugeordnet werden könnte. $CaYAlO_4$ ist dagegen vollkommen diamagnetisch und gleicht hinsichtlich seiner Defektstruktur dem CALGO. ESR-Ergebnisse zu CALYO sind also wahrscheinlich auf CALGO übertragbar.

Yamaga et al. (1994) schließen beispielsweise aus ESR-Messungen an Ti:CALYO auf färbende O (1)-Fehlstellen und halten deren Oxidation durch gleichzeitige Reduktion von Ti^{4+} zu Ti^{3+} für möglich. Zahlreiche weitere $ABCO_4$ -Oxide wurden schon ESR-Messungen unterzogen, darunter die ebenfalls von sich aus diamagnetischen Kristalle SLA und SLG (Pajaczkowska & Gloubokov 1998). Die gelb bzw. grün gefärbten Kristalle konnten von den Autoren durch Tempern in einer reduzierenden Atmosphäre entfärbt werden und wurden vorher und nachher gemessen. Vor dem Tempern ist das den färbenden Defekten zugeschriebene ESR-Signal wesentlich schwächer, je geringer die Farbe ausgeprägt ist. Dieses Ergebnis deutet also stark auf paramagnetische Farbzentren hin. Ebenso fällt die Signalstärke nach der Temperbehandlung deutlich schwächer aus. Kaczmarek et al. (1999) finden in farblosen $SrLaAlO_4$ - und $SrLaGaO_4$ -Kristallen sogar überhaupt kein ESR-Signal und in denselben Kristallen, die nach γ -Bestrahlung gelblich bis dunkelgrün verfärbt sind, tritt eines auf. Die Intensität steigt mit der Farbe kontinuierlich an. Siehe auch Ubizskii et al. (1996), (1997).

Paramagnetismus und Redoxempfindlichkeit der Proben unterstützen die Polaronthese.

6.4.2 Temperaturbehandlungen

Es wurden Temperversuche an Luft (oxidierend) durchgeführt sowie in $N_2 + 5$ Volumen-% H_2 , $Ar + 5$ Volumen-% H_2 (reduzierend) und im Vakuum. Dabei wurde der Farbeindruck bei oxidierendem Tempern mit steigender Temperatur immer intensiver, bis fast schon ein

Übergang ins Braune erreicht wurde (Abb. 6-6). Reduzierend und im Vakuum getemperte Proben behielten dagegen nur einen leichten gelben Farbton (Abb. 6-7) zurück oder wurden bei geringer Probengröße sogar vollkommen farblos (Abb. 6-8).

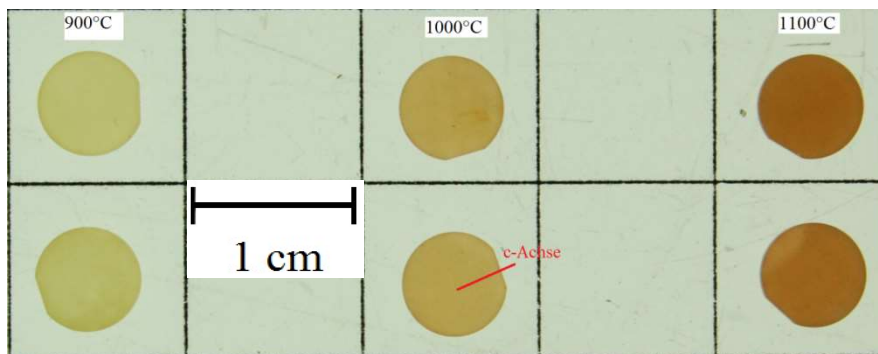


Abb. 6-6. Auswirkung verschiedener Temperaturen auf CaGdAlO_4 -Material beim Tempern an Luft. Haltezeit auf Temperatur: 6 Stunden.

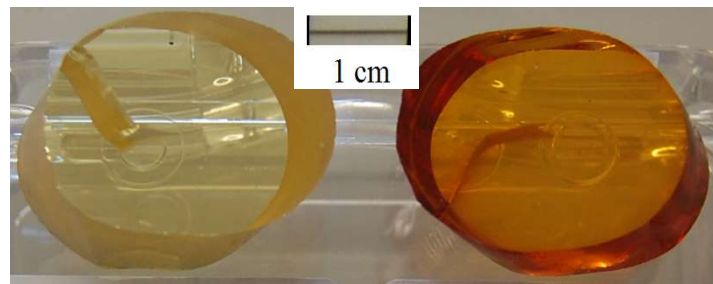


Abb. 6-7. Yb:CALGO-Probe vor dem Tempern (rechts) und nach dem Tempern im Vakuum (links, 1000°C, Haltezeit: 20 Stunden). Man beachte die unterschiedliche Probengröße; kleinere Proben erscheinen bei gleicher Temperdauer noch wesentlich heller (siehe folgende Abbildung).

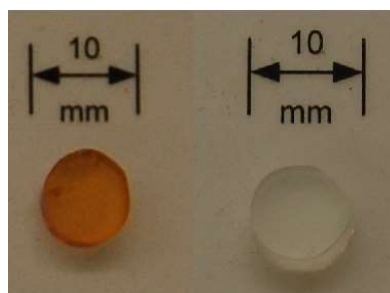


Abb. 6-8. Yb:CALGO-Probe vor dem Tempern (links) und nach dem Tempern im Vakuum (rechts, 1000°C, Haltezeit: 20 Stunden).

Zudem zeigt sich, dass der Temperprozess in jeder Richtung umkehrbar ist und einmal erzeugte Farbänderungen rückgängig gemacht werden können. Farblos gezüchtetes Material verfärbt sich beim oxidierendem Tempern gelblich (jedoch nie orange) und wird beim reduzierenden Tempern wieder farblos. Oranges Material lässt sich beim reduzierenden Tempern entfärben und wird beim Tempern an Luft wieder orange, bzw. kann sogar einen intensiveren Farbton annehmen. In beiden Richtungen sollte jedoch eine Begrenzung vorliegen, da die Anzahl der Gitterfehlstellen nach der Theorie dieser Arbeit (siehe Abschnitt 5.1.2) konstant ist. Hinweis darauf (neben der Feststellung, dass farblos gewachsene Kristalle

niemals durch Tempern orange werden) ist die Tatsache, dass farbloses Material nach einigen Tagen am Sonnenlicht wieder leicht gelblich ist. Die Farbintensität erscheint dann ungefähr wie die linke Probe in Abb. 6-7 und diese „Grenze“ wird nicht überschritten. Es bestätigt sich damit also nochmals, dass die Defektdichte wirklich nur durch den Züchtungsprozess bestimmt ist und farblose Kristalle dauerhaft weniger Gitterfehlstellen haben.

Ebenso zeigt sich dadurch die Beeinflussbarkeit der Farbe mittels elektromagnetischer Strahlung. Da sich die Proben hinter Fensterglas (UV-absorbierend) befanden, muss die Aktivierungsenergie für die Farbzentrenbildung im Bereich des sichtbaren Lichts oder bei noch geringeren Strahlungsenergien liegen. Dieser Prozess kann mit der reversiblen Farbzentrenentstehung auf den O (1)-Positionen identifiziert werden und zeigt deren Existenz in begrenzter Zahl. Das Tempern bei mehr als 1000°C in verschiedenen Atmosphären macht hingegen auch die vorderhand irreversibel genannten Farbzentren auf den O (2)-Positionen einer Beeinflussung zugänglich, die Verfärbung nimmt in einem gewissen Rahmen nochmals zu. Die folgende Abbildung 6-9 zeigt die Transmissionsspektren verschieden getemperter Yb:CALGO-Proben.

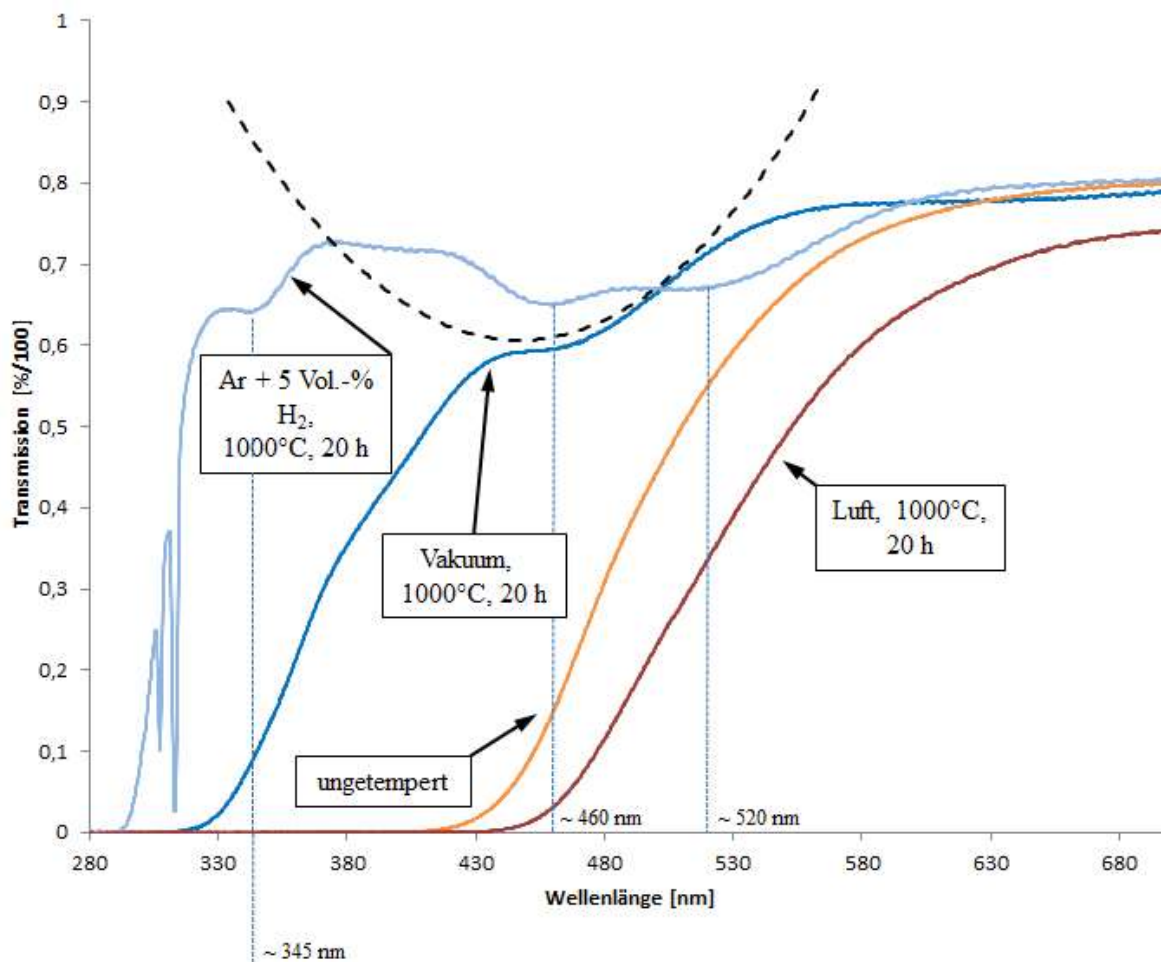


Abb. 6-9. Transmissionsspektren (Polarisation $\parallel c$) im Bereich der *Pseudobandlücke* von verschieden getemperten Yb:CALGO-Proben. Durchstrahlte Probenlänge: 2,8 – 3 mm. Die einbeschriebene Parabel deutet den Überlapp zweier benachbarter Absorptionen an.

Man erkennt deutlich, wie die Transmission einer an Luft getemperten Probe zu größeren Wellenlängen weiter abnimmt und so zu dem dunkleren Farbeindruck führt. Die

Verbesserung der Transparenz ist bei Verwendung einer wasserstoffhaltigen, stark reduzierenden Atmosphäre größer als bei bloßem Vakuumtempnern, was vermutlich mit der verstärkten Reduktion von *O-Polaronen* zusammenhängt. Drei einzelne Absorptionen bei 345 nm, 460 nm und 520 nm, deren Überlapp zur Verfärbung der Kristalle führt, zeichnen sich ab und belegen tatsächlich verschiedenartige Defektabsorptionen. Die entfärbende Wirkung des Vakuumtemperns ist temperaturabhängig. Interessanterweise sind höhere Temperaturen nicht automatisch mit einer Verbesserung der Transparenz zu kurzen Wellenlängen hin verbunden. Es wurden vier Proben aus demselben Kristall (2 Mol-% Yb:CALGO mit 10 Mol-% Ca-Überschuss in der Schmelze, 2. in Tab. 5-2) vermessen, eine davon ungetempert, eine bei 800°C, eine bei 925°C und eine bei 1000°C (jeweils 20 h). Die Transmissionsspektren sind in Abb. 6-10 enthalten.

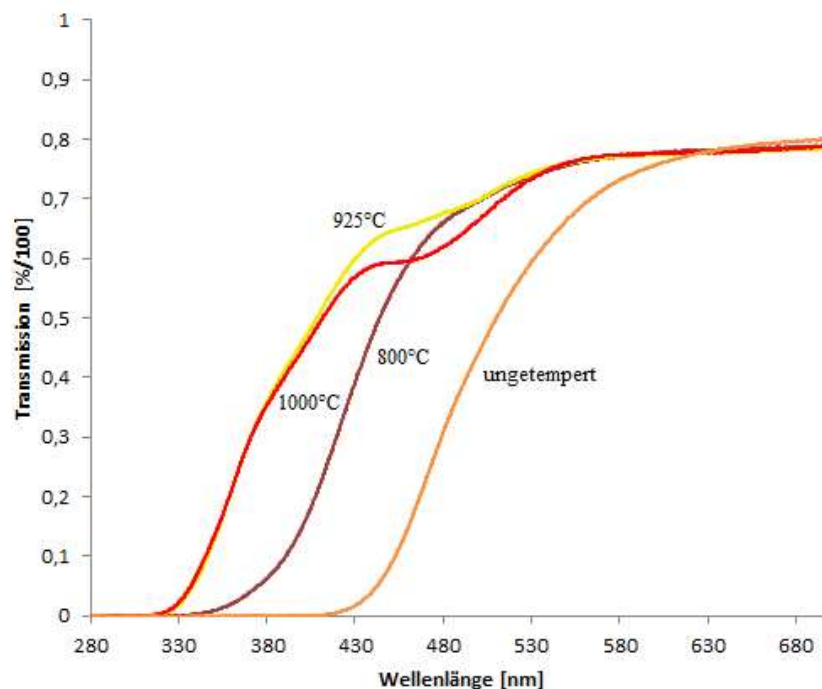


Abb. 6-10. Temperaturabhängigkeit des Vakuumtemperns auf die Transmission (Polarisation ||c) zwischen 280 und 700 nm. Probenlänge: 4,5 mm. 2 Mol-% Yb:CALGO.

Die Wirkung des Temperns unter reduzierender Atmosphäre ist also eine andere bzw. im Hinblick auf die Anwendung auch bessere als das Vakuumtempnern. Die höheren Temperaturen erhöhen aber nicht die Rate, mit der Farbzentren eliminiert werden. Die Absorption bei 460 nm aus Abb. 6-9 ist auch hier erkennbar.

Zum Vergleich wurden auch Proben von Yb:CALYO im Vakuum und in Ar + 5 Vol.-% H₂ getempert und die Transmission gemessen. Die Spektren sind einer ungetemperten Probe in Abb. 6-11 gegenübergestellt. Die Gd-Absorptionen um 300 nm fehlen erwartungsgemäß und aufgrund der unbesetzten 3d- und 4f-Orbitale des Y³⁺-Ions treten im betrachteten Wellenlängenbereich keine zusätzlichen Absorptionen auf. Die orange Farbe kann mit der breiten, schulterförmigen Absorptionsbande ab 300 nm korreliert werden und die Transparenz verbessert sich durch reduzierendes Tempnern und Vakuumtempnern. Bei CALYO zeigt das Tempnern im Vakuum eine etwas bessere Wirkung als die reduzierende Atmosphäre. Da

jedoch nur Proben eines einzelnen Kristalls verglichen wurden, sollte dieser Umstand systematisch untersucht werden um Gewissheit zu erlangen. Mit verbesserter Transparenz werden wieder die farbgebenden Absorptionen sichtbar, die bei zu CALGO vergleichbaren Wellenlängen liegen. Nur diejenige bei 520 nm ist nicht vorhanden. Grund kann die allgemein etwas bessere Transparenz des CALYOs sein, da mit der tendenziell höheren strukturellen Stabilität weniger Farbzentren einhergehen sollten (Kap. 2.3, 2.4). Es ist davon auszugehen, dass sie an dickeren Proben dennoch nachweisbar ist. Ferner bestätigen die Spektren die Vermutung, dass CALGO und CALYO sehr ähnliche Defektstrukturen haben, die zur Farbzentrenbildung führen. Die Bandlücke liegt bei ~ 290 nm.

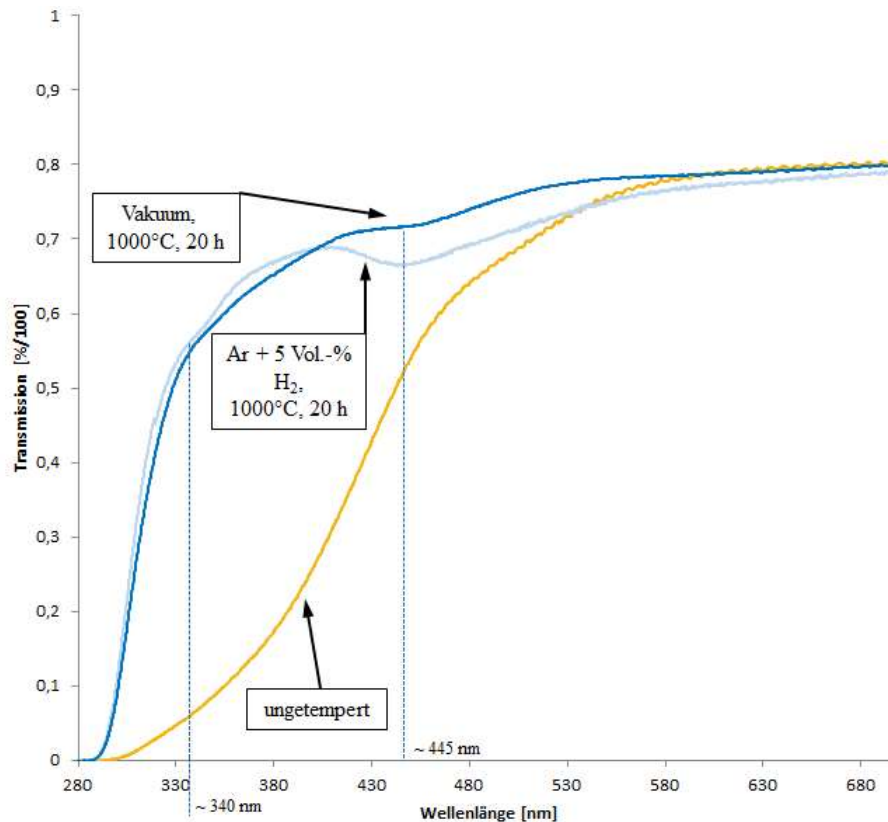


Abb. 6-11. Transmissionsspektren (Polarisation $\parallel c$) im Bereich der *Pseudobandlücke* von verschiedenen getemperten 2 Mol-% Yb:CALYO-Proben eines einzelnen Kristalls. Durchstrahlte Probenlänge: 2,8 mm.

Hu et al. (2017) beobachten übrigens an CALGO dasselbe Verhalten bei oxidierenden und reduzierenden Temperaturbehandlungen wie oben beschrieben. Theoretische Berechnungen (*Dichtefunktionaltheorie*) führen die Autoren zu der Annahme, dass O^{2-} -Ionen auf Zwischengitterplätzen für die Kristallfarbe verantwortlich sind. Ihr Diamagnetismus widerspricht jedoch den zahlreichen ESR-Messungen an verfärbten und farblosen $ABCO_4$ -Kristallen.

Von Kaczmarek et al. (1999) werden für $SrLaGa_3O_7$ und $BaLaGa_3O_7$ bei Bestrahlung mit Protonen bzw. Elektronen Einflüsse auf die Kristallfarbe und die Absorptionsspektren beobachtet. Protonenbestrahlung intensiviert die Defektabsorptionen, was mit einer oxidierenden Wirkung auf O^{2-} bzw. einer reduzierenden Wirkung auf unbesetzte Fehlstellen erklärt wird. Vergleichende Untersuchungen an $CaGdAlO_4$ und $CaYAlO_4$ könnten die Analogie zu oxidierenden und reduzierenden Temperaturbehandlungen rechtfertigen.

Die Ergebnisse dieses Abschnitts legen nahe, dass nur ein theoretischer ABCO_4 -Idealkristall (fehlstellenfrei!) vollkommen farblos sein und auch in diesem Zustand verbleiben kann. Zusammen mit den Literaturergebnissen zur ESR-Spektroskopie in 6.4.1 erhält die Theorie von polaronischen Farbzentren eine starke Fundierung: Mehr oder weniger fest gebundene Elektronen auf (verschiedenen) Gitterfehlstellen absorbieren Strahlung zwischen 300 und 700 nm und verleihen den Kristallen so ihre typische Farbe. Die immer vorhandene reale Defektstruktur ist Ausdruck der Selbststabilisierung des Materials (Abbau der *Überschussanisotropie*, speziell infolge der statistischen Kationenverteilung; Kap. 3.5) und kann nur durch besondere Züchtungsbedingungen (vor allem die Schmelzstöchiometrie, Kap. 5) oder die Auswahl eines stabileren Materials (z. B. CaNdAlO_4 gegenüber CALGO und CALYO; Kap. 2.3, 2.4, 3) verbessert werden.

Je weniger Defektzentren ein Kristall enthält, umso geringer ausgeprägt wird wiederum seine Farbänderung bei Temperaturbehandlungen oder Bestrahlung sein. Die Fehlstellendichte lässt sich nach der Züchtung nicht mehr verändern.

Treibende Kraft zur Besetzung der Fehlstellen mit Elektronen kann der Mangel an negativer Ladung durch die Entfernung eines O^{2-} -Ions sein. Da um eine kationische Fehlstelle wiederum negative Ladung im Überschuss existiert, scheint gerade die bei CALGO/CALYO auftretende gekoppelte Fehlstellenbildung den Prozess zu fördern (Kap. 3.5, 5.1.2).

Schließlich zeigt Abb. 6-12 die nach Gleichung (6-2) berechneten *Extinktionskoeffizienten* α im Wellenlängenbereich von 320 – 700 nm für ungetemperten, in Vakuum und in Ar + 5 Vol.-% H_2 getemperten Yb:CALGO. Auf diese Weise wird der Effekt der durchstrahlten Probenlänge eliminiert und eine bessere Vergleichbarkeit gegenüber den Transmissionsspektren in Abb. 6-9 erreicht. Es ergibt sich jedoch wieder dasselbe Gesamtbild mit den um 345, 460 und 520 nm zentrierten Absorptionen, die den Farbzentren zugeschrieben werden. Deren Absorptionswirkung fällt beim Tempern in Ar + H_2 stärker ab als beim Vakuumtempnern.

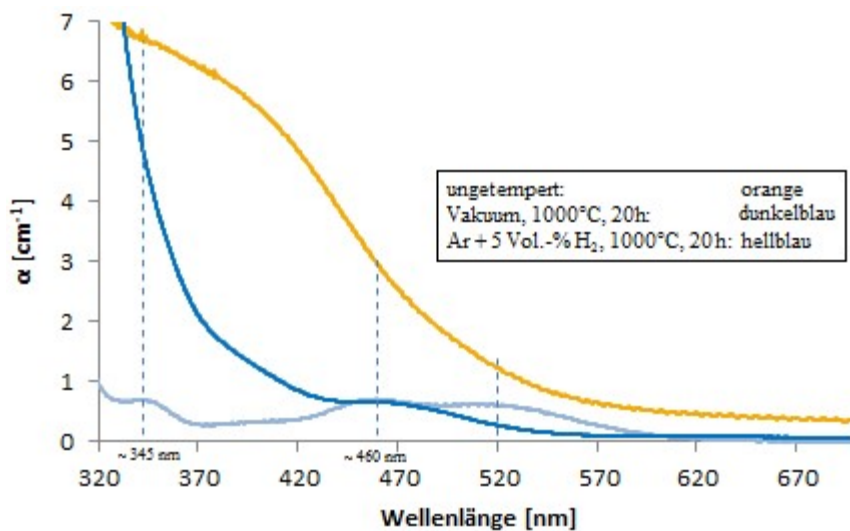


Abb. 6-12. *Extinktionskoeffizienten* $\alpha(\lambda)$ dreier verschieden getemperten Yb:CALGO-Proben (Polarisation $\parallel c$). Der Spektralbereich ist auf den für die Farbgebung relevanten Anteil eingeschränkt.

Die Unterschiede der Extinktionskurven bzw. auch der Transmissionsspektren beim Tempern in Vakuum und einer H₂-haltigen Gasmischung können evtl. zum Teil auch von der Reaktion des Wasserstoffs mit O²⁻ und „oxidierten Sauerstoffen“ O⁻ herrühren. OH-Gruppen im Kristall modifizieren das beobachtete Spektrum durchaus (Beispiel SrTiO₃: Varley et al. 2014). Da nur zwei verschiedene Sauerstofffehlstellen in CALGO/CALYO existieren, könnte dieser Effekt für die in Abb. 6-9 erkennbaren zusätzlichen Absorptionsbanden verantwortlich sein.

Zu Beginn des Abschnitts 6.4 war von polaronischen Farbzentren in YAlO₃ und GdAlO₃ die Rede, die wie im Fall von CALGO/CALYO auf der Kopplung von Kationen- und Sauerstofffehlstellen beruhen (Petit et al. 2009). Absorption an diesen Defekten gibt beiden Perowskiten eine orange bis braune Farbe. Vollkommen analoge Beobachtungen an SrTiO₃ machen Kok et al. (2016). Sie beschreiben gekoppelte Fehlstellenbildung auf Sr- und O-Positionen. Die Häufung solcher Fehlstellen an einem Ort erzeugt jedoch nach Auffassung der Autoren winzige Hohlräume im Kristallgitter, an denen Lichtstreuung zum orange-braunen Farbeindruck führt.

Interessant ist daran die Übereinstimmung mit den Ergebnissen dieser Arbeit, da in beiden Fällen gekoppelte Fehlstellenbildung auf Sauerstoff- und Kationenlagen mit der Farbe in Verbindung gebracht wird und der Farbton sich gleicht. Aufgrund der ESR-Signale, die auf Paramagnetismus im vollkommen diamagnetischen Material CaYAlO₄ hindeuten, wollen wir uns jedoch weiterhin an die Polaronthese halten.

Vor einer ergänzenden Diskussion der Farbzentren und dem Versuch, das umgebende Kristallfeld zu modellieren, werden einige mögliche Zusammenhänge zwischen der Kristallfarbe und ausgewählten physikalischen Eigenschaften skizziert.

6.5 Farbzentren und Materialeigenschaften

6.5.1 Zusammenhang von Farbzentren und Dotierion – ein reversibler Redoxvorgang

Die im Laserbetrieb auftretenden Strahlungen führen bei sehr hoher Intensität zu einer Abnahme der Leistung und der Effekt kann durch Lufttemporn für zwei Stunden bei 200°C wieder behoben werden (Schranz 2014). Bei farblos gezüchteten Kristallen kommt es nicht zu einer solchen Leistungsdegradation.

Für Yb:YAG berichtet S. Rydberg (2013), dass es bei UV-Bestrahlung ($\lambda \sim 210$ nm) zu einem Ladungstransfer von Sauerstoffanionen auf benachbarte Yb³⁺-Ionen kommt. Diese werden zu Yb²⁺ reduziert während O²⁻ zu O⁻ oxidiert wird; gleichzeitig entstehen neue Absorptionen bei 350 und 400 nm, die von Yb²⁺ herrühren (vgl. auch Rydberg & Engholm 2013). Eine Absorption bei 245 nm ist bei Yb:CALYO zu beobachten, die mit der Dotierung deutlich ansteigt, während sie bei undotiertem Material fehlt. Sie wird von Jaffres et al. (2014) ebendiesem Ladungstransfer zugeordnet, den die Autoren jedoch an Yb:CALGO beobachten.

Die Absorptionen bei 345, 460 und 520 nm (Yb:CALGO, Abb. 6-9) bzw. bei 340 und 445 nm (Yb:CALYO, Abb. 6-11) hängen jedoch nicht mit Yb^{2+} zusammen, da sie auch in undotierten Kristallen auftreten. Aufgrund der geringen Transmission von CALYO um 300 nm wurden Proben von 40 μm Dicke angefertigt und spektralphotometrisch vermessen (Abb. 6-13). Die großen *Extinktionskoeffizienten* um 245 nm weisen auf einen sehr intensiven/schnellen Prozess hin, der wohl mit dem Yb^{3+} - O^{2-} -Ladungstransfer zusammenhängt. Dies unterstreicht zunächst nochmals, dass durchaus eine Möglichkeit der Oxidation von O^{2-} -Ionen möglich ist und stützt die Polaronthese zu den Farbzentren aus Abschnitt 6.4.

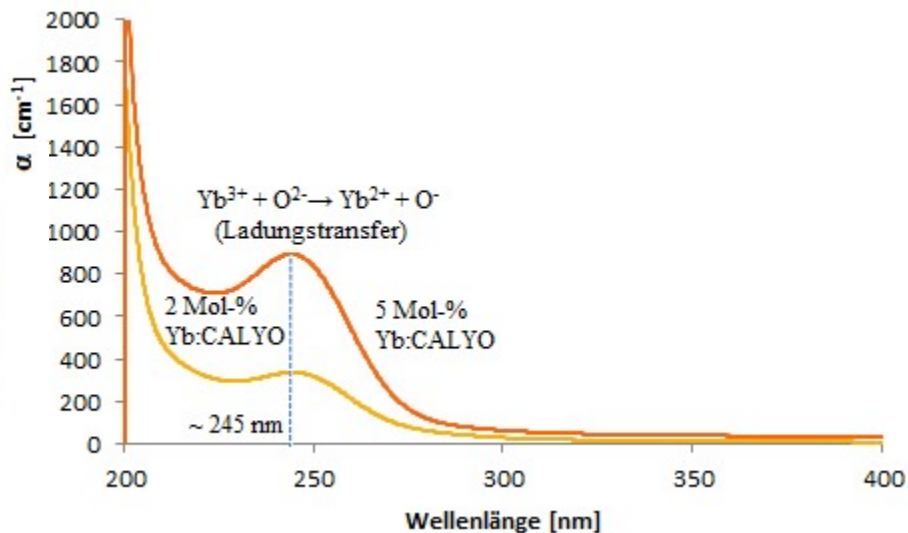


Abb. 6-13. Extinktionskurven von zwei verschiedenen Yb-dotierten CALYO-Kristallen im Bereich der Bandlücke. Die intensiven Absorptionen um 245 nm gehören wahrscheinlich zu einem Yb-Sauerstoff-Ladungstransfer. Man beachte den Anstieg der Absorption mit der Dotierung. Messung mit unpolarisierter Strahlung. Probendicke: 40 μm .

Die folgende Interpretation des Intensitätsverlusts bei orangen Yb:CALGO-Kristallen im Laserbetrieb erscheint mit den vorherigen Ausführungen denkbar:

Yb^{3+} besitzt 13 4f-Elektronen und daher eine gewisse reduzierende Wirkung, da ein vollbesetztes 4f-Niveau hohe Stabilität aufweist. Sind zahlreiche Elektronen auf Fehlstellen vorhanden, können diese eventuell bei hohen Pumpleistungen mobilisiert werden und Yb^{3+} zu Yb^{2+} reduzieren (Beachte Abschnitt 6.4: Beeinflussbarkeit der Farbzentren durch elektromagnetische Strahlung). Die Dotierionen stehen dem Laserprozess dann nicht mehr zur Verfügung und die Strahlungsleistung nimmt ab. Das oxidierende Tempern macht den Prozess rückgängig. Ein oranger Kristall besitzt mehr Fehlstellen/mögliche Farbzentren und der Prozess wirkt sich stärker aus als bei farblosem Material. Die abnehmende Laserleistung könnte also von dem Redoxvorgang $\text{Yb}^{3+} - \blacksquare^-$ herrühren (Symbol: Kap. 6.4), der dann jedoch bei wesentlich geringeren Energien als der Yb^{3+} - O^{2-} -Ladungstransfer ablaufen müsste und auch nur durch oxidierendes Tempern umkehrbar wäre. Der Yb^{3+} - O^{2-} -Ladungstransfer hinterlässt hingegen keine dauerhaft reduzierten Yb^{2+} -Ionen.

Bei geringeren Pumpleistungen ist dieser Schwächungseffekt auch in intensiv verfärbtem Yb:CALGO nicht zu beobachten. Da in farblos gewachsenem Yb:CALGO vermutlich weniger Fehlstellen vorliegen, ist es einsichtig, dass die Leistungsdegradation des Lasers dann gar nicht auftritt.

Interessant wäre es zu sehen, ob bei orange gewachsenem und anschließend reduzierend getempertem Material (Entfärbung!) bei hohen Pumpleistungen die Laserstrahlung auch an Intensität verliert. Dann wäre die Pumpstrahlung in der Lage, die beiden Redoxprozesse $\text{Yb}^{3+} - \blacksquare^-$ und $\blacksquare + \text{O}^{2-} \rightarrow \text{O}^- + \blacksquare^-$ zu induzieren (Symbole: Kap. 6.4). Zumindest auf den O (1)-Positionen (reversible Farbzentren) ist dies wahrscheinlich (vgl. Wirkung von Sonnenlicht ohne UV-Anteil, 6.4.2).

Sehr illustrativ lässt sich die Vermutung, dass ganz allgemein ein Redoxvorgang $\text{Yb}^{3+} \leftrightarrow \text{Yb}^{2+}$ auftreten kann, untermauern, wenn man die Veränderung der maximalen Yb-Extinktionskoeffizienten nach einer Temperbehandlung betrachtet (Abb. 6-14).

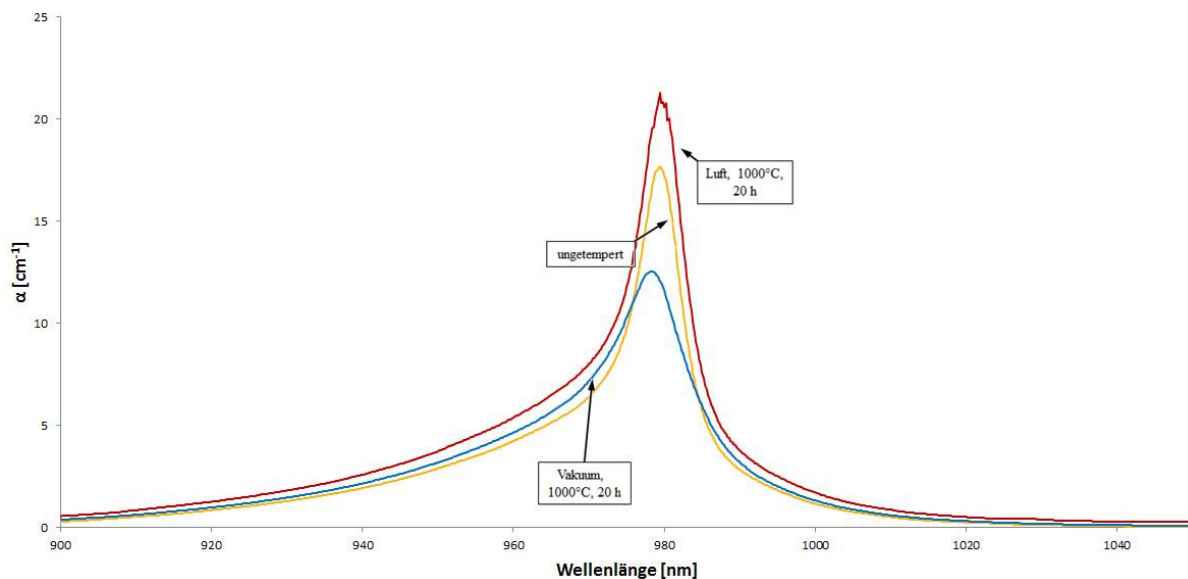


Abb. 6-14. Extinktionskoeffizienten im Bereich 900 – 1050 nm verschieden getemperteter Yb:CALGO-Proben aus demselben Kristall (Pol. ||c). Die Werte der ungetemperten und der im Vakuum getemperten Probe stammen vom selben Stück („vorher-nachher“), die an Luft getemperte Probe von einer benachbarten Position im Kristall.

Beim Tempern im Vakuum zeigt sich eine deutliche Abnahme des Maximums, was vermutlich mit der Reduktion des Yb^{3+} zu Yb^{2+} zusammenhängt. Das oxidierende Tempern bewirkt das Gegenteil, was darauf hindeutet, dass immer ein gewisser Anteil Yb^{2+} ab Züchtung vorliegt. Insbesondere sind bei 1000°C und jeweils 20 Stunden Behandlungszeit die Ab- und Zunahme des Maximums ~ betraglich gleich.

In welchen Anteilen Elektronen auf Gitterfehlstellen (also Farbzentren) zur Reduktion des Yb^{3+} während des Temprens beitragen oder ob der Effekt auch mit einer dauerhaften Form des O^{2-} - Yb^{3+} -Ladungstransfers erklärt werden kann, bleibt offen.

Eine Konkurrenz beider Möglichkeiten beschreiben jedenfalls A. Vedda et al. (2009) für Yb:YAlO₃. Falls Farbzentren eine Rolle spielen, müsste sich jedenfalls bei systematischer Degradation eines Yb:CALGO-Laserkristalls durch sehr hohe Pumpleistungen irgendwann auch eine sichtbare Veränderung zu helleren Farbtönen einstellen.

Insgesamt ist gezeigt worden, dass die Farbintensität der Kristalle sich neben der verkürzten Fluoreszenzlebensdauer des oberen Laserniveaus von Yb^{3+} (vgl. Kap. 7) auch speziell beim Hochleistungslaserbetrieb auswirkt und zum Abfall der auskoppelbaren Leistung führen kann.

Grund dafür scheint eine Redoxwechselwirkung zwischen Dotierion und Farbzentren zu sein, die in farblosem Material nicht auftreten sollte.

6.5.2 Zusammenhang von Kristallfarbe und axialem Temperaturgradient

Ubizskii et al. (1996) berichten bei der Züchtung von SrLaAlO_4 über zunehmende Farbintensitäten wenn im Isolationsaufbau der axiale Temperaturgradient größer wird. Die Autoren machen die steileren Gradienten für eine zunehmend statistische Verteilung der Sr/La-Kationen verantwortlich, was größere *Überschussanisotropie* nach sich zieht (Kapitel 3.5). Deren Abbau führt dann vermehrt zu Einschluss-, Fehlstellen- und folglich Farbzentrenbildung (vgl. 5.1.2). Auch berichten die Autoren, dass im Randbereich des Kristalls die Farbintensität größer ist als im Zentrum. Dies kann damit begründet werden, dass der Randbereich über die gesamte Züchtungsdauer aufgrund des direkten Kontakts zur Schmelze bzw. zur Züchtungsatmosphäre durchweg größeren thermischen Gradienten ausgesetzt ist als die Kristallmitte. Daher läuft der Kationeneinbau im Zentrum etwas gleichmäßiger ab und es ist weniger *Überschussanisotropie* abzubauen.

Bei einigen Züchtungen, in denen zwei statt einer Lage Vlies auf dem Nachheizerdeckel (Abb. 4-15) oder besonders hohe N_2 -Schutzgasdrücke (1,2 – 1,5 bar) verwendet wurden, konnten geringfügig aufgehellte Yb:CALGO-Kristalle gezüchtet werden (vgl. Anhang A 1, Abb. A 1-6). Ein Zusammenhang scheint also tatsächlich zu bestehen und für weitere ABCO_4 -Verbindungen neben SLA gültig zu sein.

6.5.3 Kristallmorphologie und Fehlstellen

Die letzten beiden Beispiele weisen auf die große Bedeutung der Gitterfehlstellen/Farbzentren für die Eigenschaften des Materials hin. Gemäß Abschnitt 5.1.2 ist die Abweichung von der vollkommen statistischen Verteilung der A/B-Kationen der wichtigste Schritt, um die in Kapitel 3.5 beschriebene *Überschussanisotropie* abzubauen und defektarme Kristalle zu erhalten. Das kann aber nur bedeuten, dass die A/B-Kationen eine „geordnetere“ Verteilung in dem qualitativ besseren Material einnehmen. An diese Ordnung von $\text{Gd}^{3+}/\text{Y}^{3+}$ bzw. Ca^{2+} sollte auch die Anordnung von Sauerstofffehlstellen geknüpft sein. Je ausgeglichener die Kationenverteilung, desto eher ist dann auch von einer gleichmäßigen Verteilung der Defekte (bei geringer Gesamtanzahl) bzw. der O^{2-} -Ionen selbst auszugehen. Es ist also ein Zusammenhang zwischen der „Ordnung“ der Sauerstoffionen und der Defektdichte herstellbar.

Diesen Ansatz verfolgen auch Woensdregt et al. (1997) um mittels Annahmen über die effektive Sauerstoffladung $Q_{\text{eff.}}(\text{O}^{2-})$ in einer Formeleinheit des Materials die *Theorie periodischer Bindungsketten* (Abschnitt 4.2.3) zur Ableitung der Kristallmorphologie von CaYAlO_4 anzuwenden. Dabei wird noch zwischen einem „geordneten“ und einem „ungeordneten“ Sauerstoffeinbau unterschieden. Geordnet bedeutet, dass jede zweite Sauerstoffposition einer Materiallage auf einer Fläche der Form $\{hkl\}$ besetzt ist, während die andere Hälfte unbesetzt bleibt. Ungeordnet bedeutet, dass jede Sauerstoffposition mit einer statistischen Wahrscheinlichkeit von 50 % besetzt wird. Der geordnete Zustand entspricht

Demnach wäre $Q_{\text{eff.}}(\text{O}^{2-}) = -1,4$ und es läge weder eine vollkommen geordnete noch eine absolut statistische Verteilung der Fehlstellen und damit der A/B-Kationen vor.

Die in Abschnitt 2.1 beschriebene äußere Morphologie stimmt mit der theoretischen Flächenvergesellschaftung überein. Diese Beobachtung kann also auf einen Zusammenhang zwischen äußerer Morphologie und innerer Defektstruktur, die ja Sauerstoffdefizite und einen gewissen Grad an Unordnung in der Ionenverteilung zugrunde legt, hindeuten. Wenngleich kein Beweis, so ergibt sich daraus doch eine weitere Motivation für die Überlegungen dieser Arbeit zu Fehlstellen/potenziellen Farbzentren.

Die Abweichungen zwischen Modellmorphologie und Wirklichkeit beruhen sicher nicht zuletzt darauf, dass nur die Extremfälle einer perfekten Ordnung und totaler Unordnung der Sauerstoffdefekte einander gegenübergestellt werden. Auch liegen graduelle Unterschiede zwischen CaGdAlO_4 und CaYAlO_4 im Rahmen des Möglichen. Genaue Vergleiche der Morphologie von CALYO-Kristallen mit Abb. 6-15 konnten aufgrund der geringen Anzahl gezüchteter Exemplare (vier, Tab. 5-14) nicht systematisch durchgeführt werden.

Zudem beziehen sich die Überlegungen von Woensdregt et al. (1997) auf ungestörtes Wachstum in allen Richtungen. Bei der *Czochralski-Züchtung* liegt aber gerichtetes Wachstum mit einer „aufgezwungenen“ Geschwindigkeit vor, was den Unterschied zum Modell ebenfalls verschärft.

Farblose Kristalle zeigen bei der Facettierung keinen deutlichen Unterschied zu den orangen Kristallen aus Abb. 2-4. Allerdings ist es unklar, wie stark die „Ordnung“ in der Ionenverteilung zunehmen muss, um farbloses, defektarmes Kristallmaterial zu ermöglichen und wie sehr sich ein infolgedessen verringertes Sauerstoffdefizit auf die effektive Ladung $Q_{\text{eff.}}(\text{O}^{2-})$ auswirkt. Eine Erklärung wäre, dass die Unterschiede zu klein sind, um andere der in Abb. 6-15 dargestellten Morphologien zu verwirklichen. Insbesondere ist nicht mit der Ausbildung der obersten beiden Beispiele zu rechnen, da wegen des nicht rein ionischen Charakters von CALGO/CALYO immer mit $|Q_{\text{eff.}}(\text{O}^{2-})| < 2$ zu rechnen ist.

Die Anordnung der Einschlüsse auf Flächen vom Typ $\{110\}$ und $\{101\}$ (Abb. 5-3) korreliert wie bereits in Abschnitt 5.1 angemerkt ebenfalls mit der morphologischen Bedeutung dieser Formen nach Woensdregt et al. (1997). Es besteht die Vermutung, dass die zur Einschlussbildung notwendigen Segregationsprozesse (5.1.2) auf diesen Netzebenen durch deren langsames Wachstum begünstigt ablaufen können und sie so „nachzeichnen“.

Bei einer Züchtung $\parallel c$ sollten sich die einschlussreichen Zonen nach dieser Überlegung senkrecht zu c einregeln, bei einer Züchtung in a -Richtung kann dies nicht geschehen, da $\{001\}$ senkrecht zur Phasenfront steht.

Die von Woensdregt et al. (1997) für CALYO ermittelten F-Flächen (= morphologisch bedeutsam, vgl. 4.2.3) sind in Abb. 6-15 dem Stereogramm zu entnehmen. In allen betrachteten Fällen herrschen die c -Flächen vor allen anderen vor. Diese mit den realen Kristallen übereinstimmende Beobachtung unterstreicht nochmals das langsame Wachstum aufgrund der Bindungsschwäche in dieser Richtung.

A. Pajaczkowska et al. (1997) bestätigen die Gültigkeit der theoretischen Wachstumsformen in Abb. 6-15 auch für SrLaAlO₄ und SrLaGaO₄ anhand ihrer Züchtungsversuche. SLG zeigt jedoch eine gewisse Variabilität, da der Redoxvorgang $\text{Ga}^{3+} \leftrightarrow \text{Ga}^+$ zusätzliche Defekte zu induzieren scheint.

Zur Identifikation einiger der o. g. Formen an einem Einkristall sind in Anhang A 2 entsprechende Laue-Aufnahmen enthalten.

6.6 Delokalisierte Elektronen auf Sauerstofffehlstellen als Farburgsache

In 5.1.2 war der Mechanismus der Fehlstellenbildung detailliert erörtert worden. Durch die gekoppelte Entfernung von benachbarten Gd³⁺- und O²⁻-Ionen von der A/B (1)- bzw. O (1)-Gitterposition (Abb. 2-6) entsteht an dieser Stelle ein scharfer Kontrast von negativer und positiver Ladungsdichte. Mit der „Oxidation“ eines O²⁻-Ions aus der unmittelbaren Umgebung und dem „Einbau“ eines Elektrons auf der Fehlstelle (genauer: dem Freiraum, den A/B- und O-Fehlstelle zusammen erzeugen, Abb. 6-16) kann dieser Gegensatz etwas abgeschwächt und der Zusammenhalt des Kristallgitters verbessert werden (vgl. 6.4.2). Die Kombination aus oxidiertem Sauerstoff und dem Elektron auf der Gitterfehlstelle wird auch als *O-Polaron* oder polaronisches Farbzentrum bezeichnet (Kap. 6.4, Schirmer 2006), das dann elektromagnetische Strahlung absorbieren kann. Auch auf den isoliert (ohne zugehörige Kationenvakanz) vorliegenden O (2)-Fehlstellen (vgl. 5.1.2) sind delokalisierte Elektronen denkbar. Jedoch ist das Elektron auf der „kombinierten“ A/B (1)-O (1)-Fehlstelle aufgrund der schwachen Bindungskräfte entlang der c-Richtung sehr wahrscheinlich weniger stark gebunden als solche auf O (2)-Fehlstellen, was jeweils den reversiblen und irreversiblen Charakter der Farbzentren ausmacht (vgl. 3.5 (besonders 3.5.5), 5.1.2, 6.4).

Für YAlO₃ und GdAlO₃ werden von Vedda et al. (2009) vergleichbare Defekte als Ursache einer rötlichen Färbung der ansonsten farblosen Kristalle angenommen. Die Autoren beschreiben zudem bei Zugabe einer Dotierung mit verschiedenen Seltenerden wie Ce³⁺, Pr³⁺ oder Tb³⁺ auch Wechselwirkungen zwischen Defekt-e⁻ und SE³⁺. Insbesondere die Möglichkeit der Oxidation $\text{Ce}^{3+} \rightarrow \text{Ce}^{4+} + \text{Defekt-e}^-$ und der Reduktion $\text{SE}^{3+} + \text{Defekt-e}^- \rightarrow \text{SE}^{2+}$ spielen dabei eine Rolle (genau wie bei Yb:CALGO und Yb:CALYO, wo der Redoxvorgang $\text{Yb}^{3+} + \text{e}^- \leftrightarrow \text{Yb}^{2+}$ über Defektelektronen möglich ist (6.5.1)). Auch bei Seltenerdgranaten SE₃Al₅O₁₂ werden solche Prozesse beobachtet (Nikl et al. 2008). Polaronische Farbzentren können also als eine typische Eigenschaft der Realstruktur von Oxidkristallen gelten.

Bernhardt (1980) wendet das Polaronenmodell von auf Fehlstellen gebundenen Elektronen auf die Farbzentren einiger Oxidkristalle (Y₃Al₅O₁₂/YAG, LiNbO₃, PbMoO₄) an und berechnet deren Absorptionslinien. Es wird für das Elektron das Modell des *harmonischen Oszillators* genutzt, die ionische Umgebung wird mittels ortsfester Ladungen beschrieben. Im folgenden soll daher auf dieselbe Weise versucht werden, die Absorptionswellenlängen von e⁻ auf A/B (1)-O (1)-Fehlstellen in CALGO zu berechnen und mit den Spektren in 6.4.2 zu korrelieren.

Kristallfeldanalyse

Um das Kristallfeld zu charakterisieren, dem ein einzelnes Elektron auf einer A/B (1)-O (1)-Fehlstelle ausgesetzt ist, wird ein einfacher elektrostatischer Ansatz gewählt:

- i) Nur die nächsten Nachbarn werden berücksichtigt.
- ii) Die umgebenden Ca/Gd-Ionen erhalten einheitlich die Ladung +2,5 (→ gleichmäßige statt statistischer Verteilung).
- iii) Alle Sauerstoffionen erhalten die Ladung -2, es erfolgt also keine Berücksichtigung eines „oxidierten Sauerstoffs“ O⁻ innerhalb der nächsten Nachbarn um die Fehlstelle.

Die nachfolgende Abbildung zeigt die Koordinationsumgebung eines Elektrons e⁻ bei gekoppelter Fehlstellenbildung auf der Ca/Gd (1)- und O (1)-Position sowie die Abstände zwischen den einzelnen Ionen.

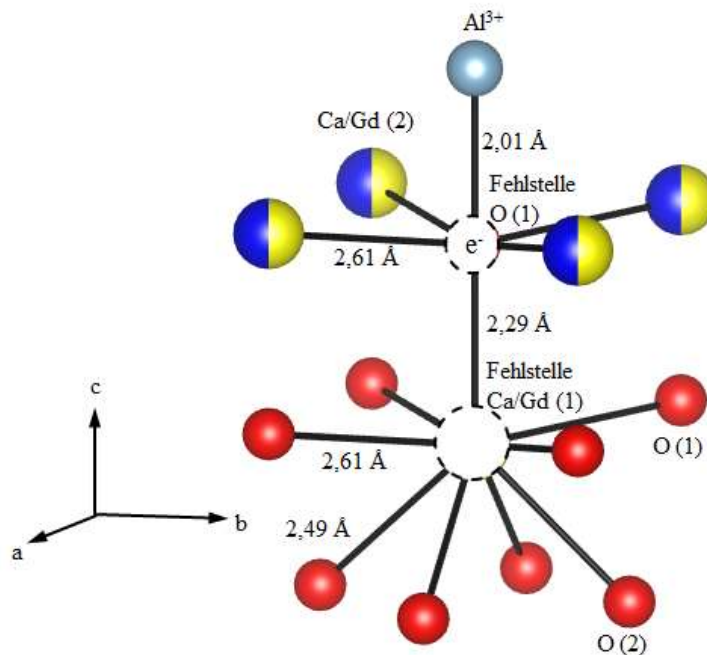


Abb. 6-16. Nächste Nachbarn eines Elektrons e⁻ auf einer Ca/Gd (1)-O (1)-Fehlstelle in CaGdAlO₄. Rot: Sauerstoff. Blau: Kalzium. Gelb: Gadolinium. Graublau: Aluminium. Zeichnung mit VESTA, siehe Momma & Izumi (2011). Strukturdaten von Sawada et al. (1998).

Die hohe negative Ladungsdichte um die Ca/Gd (1)-Fehlstelle verhindert mit großer Wahrscheinlichkeit den Aufenthalt des Elektrons genau dort. Die Ladung der vier O (2)-Anionen sei der Einfachheit des Modells halber durch die vier O (1)-Anionen abgeschirmt, am Ort der Ca/Gd (1)-Fehlstelle wird infolgedessen eine effektive Ladung von -8e angenommen. Weiterhin ist der Aufenthalt des Elektrons im Zentrum der vier Ca/Gd (2)-Ionen aufgrund ihrer hohen positiven Ladung wesentlich wahrscheinlicher als im Bereich des Al³⁺-Ions. Daher wird die O (1)-Fehlstelle in Abb. 6-16 als Gleichgewichtslage des Elektrons

angenommen und der Al-Position ebenfalls die effektive Ladung $-8e$ zugewiesen (wodurch die O (1)-Fehlstelle selbst die effektive Ladung $+8e$ bekommt; die mittlere Ladung $\bar{q}_{\text{Kat.}} = +2,5e$ der Kationen geht also nicht direkt in die Betrachtungen ein, statistische Variationen können jedoch über Abänderungen der effektiven Ladung $Q_{\text{eff.}} = -8e$ berücksichtigt werden: $\bar{q}_{\text{Kat.}} > +2,5e \rightarrow Q_{\text{eff.}} < -8e$ und umgekehrt).

Da bei Auslenkungen zu jeder Seite ($\parallel c$) also mit rücktreibenden Kräften auf e^- zur Ruhelage hin zu rechnen ist, erscheint das Modell des *harmonischen Oszillators* geeignet, die möglichen Energiezustände und Absorptionsenergien eines solchen Defektzentrums zu berechnen. Dabei sei vorausgesetzt, dass die Maximalauslenkungen des Defektelektrons aus der Gleichgewichtsposition viel kleiner als 1 \AA sind.

Der große Vorteil ist dann, dass die potenzielle Energie des Elektrons durch eine Parabel beschrieben werden kann, was die mathematische Behandlung wesentlich vereinfacht (vgl. Bernhardt 1980 und Anhang A 3). Die Abweichungen des Potentials von der Parabelform verursachen ansonsten Beiträge, die mit höheren Potenzen der Auslenkung als der zweiten gehen und als *Anharmonizitäten* bezeichnet werden. Die Näherung durch einen *harmonischen Oszillator* ist in solchen Fällen für immer kleinere und schließlich nur noch verschwindende Auslenkungen gültig, so dass sie unbrauchbar wird.

Für das weitere Vorgehen wird der Ursprung eines Koordinatensystems auf die Ruhelage des Defektelektrons, die O (1)-Fehlstelle, gelegt. Die x-Achse weise in a-Richtung, die y-Achse in b-Richtung und die z-Achse in c-Richtung, die Einheitslänge betrage $1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$. Tab. 6-1 listet die Koordinaten der einzelnen Ionen in Abb. 6-16 bezüglich dieses Ursprungs auf.

Tab. 6-1. Koordinaten der nächsten Nachbarn eines Elektrons auf einer O (1)-Fehlstelle bzgl. eines Achsensystems, dessen Ursprung auch dort liegt (vgl. Abb. 6-16). Die Koordinatenachsen fallen mit den kristallographischen zusammen, haben jedoch die Einheitslänge 1 \AA . Die Koordinaten der O (2)-Ionen sind ausgegraut, da sie in den nächsten Betrachtungen keine Rolle mehr spielen (siehe Text).

Ionenposition	x [\AA]	y [\AA]	z [\AA]
Al ³⁺	0	0	2,01
Ca/Gd (2)	1,846	1,846	0
	1,846	-1,846	0
	-1,846	-1,846	0
	-1,846	1,846	0
O (1)	1,846	1,846	-2,29 \approx -2
	1,846	-1,846	-2,29 \approx -2
	-1,846	-1,846	-2,29 \approx -2
	-1,846	1,846	-2,29 \approx -2
O (2)	1,846	0	-3,96
	0	1,846	-3,96
	-1,846	0	-3,96
	0	-1,846	-3,96

Um gleiche Maximalabstände in der +/-z-Richtung zu erhalten, setzen wir noch $2,29 \text{ \AA} \approx 2 \text{ \AA}$. Die effektiven Ladungen von $-8e$ bei $z = +/-2 \text{ \AA}$ werden als hypothetische Ionen mit einem Radius von 2 \AA angenommen, was deren Dichtestpackung in z-Richtung gleichkommt. $\parallel c$

polarisierte elektromagnetische Strahlung ist in der Lage, dass Defektelektron in z-Richtung in Schwingung zu versetzen.

Die Herleitung der folgenden Ausdrücke zur Berechnung seiner Grundschiebungsfrequenz folgt Bernhard (1980) und ist auch in Anhang A 3 ausgeführt. Entfernungen werden der Einfachheit halber im Text in Å angegeben, jedoch gelten alle Formeln für Meter. Unter Berücksichtigung, dass sich die potenzielle Energie des Elektrons aus dem elektrostatischen Potenzial der effektiven Ladungen $Q_{\text{eff.}} = -8e$ bei $z = \pm 2$ Å und der potenziellen Energie einer Deformation des Kristallgitters durch das delokalisierte Elektron zusammensetzt (vgl. Anhang A 3), ergibt sich für die Grundschiebungsfrequenz $\nu = \omega/2\pi$ des Defektelektrons der Ausdruck

$$\nu_{e^-, \text{Def.}} = \frac{4A}{\pi} \sqrt{\frac{10}{m_{e^-}} \frac{(r_1 + r_2)}{a^3 \sqrt{2U_{\text{Git.}}}}} \quad (6-4)$$

mit

$$A = \frac{Q_{\text{eff.}} \cdot e}{2\pi\epsilon_0\epsilon}$$

Dabei ist $e = 1,6022 \cdot 10^{-19}$ C die Elementarladung und $m_{e^-} = 9,109 \cdot 10^{-31}$ kg die Masse eines Elektrons (allgemeiner der schwingenden Spezies, die das Farbzentrum induziert). r_1 und r_2 sind die Radien von 2 Å hypothetischer Ionen, deren Mittelpunkt bei $z = \pm 2$ Å liegt und die die Ladung $Q_{\text{eff.}} = -8e$ tragen. a ist der Abstand von 4 Å zwischen diesen Mittelpunkten, also der Abstand zwischen dem Al^{3+} -Ion und der Ca/Gd (1)-Fehlstelle in Abb. 6-16 (nach Näherung $2,29$ Å ≈ 2 Å). $U_{\text{Git.}}$ ist die Gitterenergie je Formeleinheit eines Ionenkristalls, der aus einer Dichtestpackung von Defektumgebungen wie in Abb. 6-16 besteht. In jeder Formeleinheit eines solchen „Kristalls“ liegen nur zwei Ionen der Ladung $Q_{\text{eff.}} = -8e$ mit einem Radius von 2 Å vor. Zur Berechnung wurde die *Kapustinskii-Gleichung* verwendet (Kapustinskii 1956), mit der näherungsweise die Gitterenergie von Ionenkristallen bestimmt werden kann:

$$U_{\text{Git.}} = 1,2025 \cdot 10^{-4} J \cdot m \cdot \text{mol}^{-1} \frac{n z_1 z_2}{r_1 + r_2} \left(1 - \frac{3,45 \cdot 10^{-11} m}{r_1 + r_2}\right) [kJ/mol] \quad (6-5)$$

n ist die Anzahl der verschiedenen Ionen in einer Formeleinheit, hier also zwei. z_1 und z_2 sind die Anzahlen der vorhandenen positiven und negativen Elementarladungen, also im vorliegenden Fall jeweils acht (beachte: hypothetische Ionen bei $z = \pm 2$ Å haben $Q_{\text{eff.}} = -8e$, auf der O (1)-Fehlstelle muss dementsprechend $Q_{\text{eff.}} = +8e$ sein, wenn die Umgebung aus Abb. 6-16 stabil sein soll). r_1 und r_2 sind wieder die Ionenradien von 2 Å. Für ein einzelnes Defektzentrum ergibt sich mit (6-5) schließlich $U_{\text{Git.}}/N_A = U_{\text{Git.}}/(6,022 \cdot 10^{23})$, was also wiederum $U_{\text{Git.}}$ in (6-4) darstellt.

$\epsilon_0 = 8,8542 \cdot 10^{-12}$ As/Vm im obigen Ausdruck für A in (6-4) ist die Dielektrizitätskonstante des Vakuums und $\epsilon = \epsilon_{\text{rel., c}}$ die relative Dielektrizitätskonstante in c-Richtung von CaYAlO_4 , die den Wert 16 hat (Shannon et al. 1992). Für CaGdAlO_4 war der entsprechende Wert nicht verfügbar.

Ist $\nu_{e-, Def.}$ einmal bekannt, ergeben sich die möglichen Energieniveaus eines zugehörigen *harmonischen Oszillators* zu $E_n = h\nu_{e-, Def.}(n + 1/2)$, die Differenz ΔE zwischen zwei Zuständen beträgt also immer ein Vielfaches von $h\nu_{e-, Def.}$. Im Modell des Elektrons auf dem O (1)-Platz von Abb. 6-16 wurde mit (6-4) $\nu_{e-, Def.} = 5,68 \cdot 10^{14}$ Hz berechnet, womit sich für $n = 1$ (erste Oberschwingung) aus $\Delta E = h\nu_{e-, Def.} = hc/\lambda$ die Absorptionswellenlänge $\lambda = 528,4$ nm ergibt.

$h = 6,626 \cdot 10^{-34}$ J·s ist das *Plancksche Wirkungsquantum* und $c = 3 \cdot 10^8$ m/s die Vakuumlichtgeschwindigkeit.

In Abb. 6-9 war eine den Farbzentren zugeschriebene Absorption bei 520 nm (CALGO) aufgetreten. Das theoretische Ergebnis stimmt damit gut überein und stützt die Überlegung, dass tatsächlich delokalisierte Elektronen auf O (1)-Fehlstellen für die Farbe der Kristalle verantwortlich sind.

Die zusätzlichen Absorptionen bei $\lambda = 460$ bzw. 345 nm, also bei höherer Energie, könnten von Elektronen auf O (2)-Fehlstellen herrühren, da die basale Al-O (2)-Bindung fester erscheint als die axiale Al-O (1)-Bindung (bezüglich des Al-Oktaeders, Abb. 2-6). Das Vorhandensein zusätzlicher/komplizierter Defektstrukturen ist jedoch ebenfalls denkbar (vgl. z. B. Diskussion am Ende von 6.4.2).

Es sollte nicht unerwähnt bleiben, dass die Anzahl der veränderlichen Parameter dieser Berechnung und somit die Schwankungsbreite der errechneten Wellenlänge sehr groß ist. Angefangen bei der Näherung $2,29 \text{ \AA} \approx 2 \text{ \AA}$ über die Annahme eines harmonischen Potentials bis zur Konstruktion eines hypothetischen Kristalls aus zwei sich direkt berührenden Ionen der Ladung $-8e$ mit Radius 2 \AA (zusammengehalten durch eine Punktladung $+8e$ bei $z = 0$) für die Berechnung von $U_{Git.}$ wird schnell klar, dass auch zahlreiche andere Kombinationen der eingehenden Größen denkbar sind. Dennoch erscheint das Modell aufgrund seiner relativ einfachen Übertragbarkeit auf verschiedene Materialien und Defektumgebungen attraktiv und erhält durch die Erfolge von Bernhardt (1980), damit defektinduzierte Absorptionen in Al_2O_3 , $Y_3Al_5O_{12}$ (YAG) und $PbMoO_4$ zu erklären, seine Rechtfertigung.

Natürlich sind die auftretenden Absorptionsbanden in Abb. 6-9 sehr breit und die Berechnung dieses Abschnitts liefert nur die Mittenfrequenz. Würde man jedoch, anders als in den Anfangsannahmen, z. B. die statistische Variation der Kationenumgebung berücksichtigen und dadurch $Q_{eff.}$ zu einer gewissen Schwankung um den Wert $-8e$ verhelfen (vgl. weiter oben), so ergäben sich zahlreiche nahe bei 528,4 nm liegende Absorptionswellenlängen. Auch die leichte Abänderung des Abstands 2 \AA hätte einen ähnlichen Effekt, so dass mehrere Durchläufe dieses statischen Modells die beobachtete Wirklichkeit durchaus erfassen können.

7. Versuche im Laserbetrieb

Um die Auswirkung von Veränderungen der Kristallqualität bei Yb:CALGO auf seine Eignung als Verstärkungsmedium in Hochleistungs-UKP-Lasern zu bewerten, wurden Proben unterschiedlicher Güte präpariert und von M. Kemnitzer et al. (Firma Spectra-Physics) im Jahr 2014 getestet.

Aus dem 5 Mol-% Yb-dotierten CALGO-Kristall von Abb. 5-2 mit einer stark veränderlichen Streuzentrendichte wurden Bereiche hohen, mittleren und geringen Einschlussbestands ausgesucht. Die Wahl erfolgte anhand einer subjektiven Einschätzung.

Das Kristallsegment mit den einzelnen Dichtestufen sowie Durchlichtaufnahmen der fertigen Laserkristalle sind unten dargestellt.

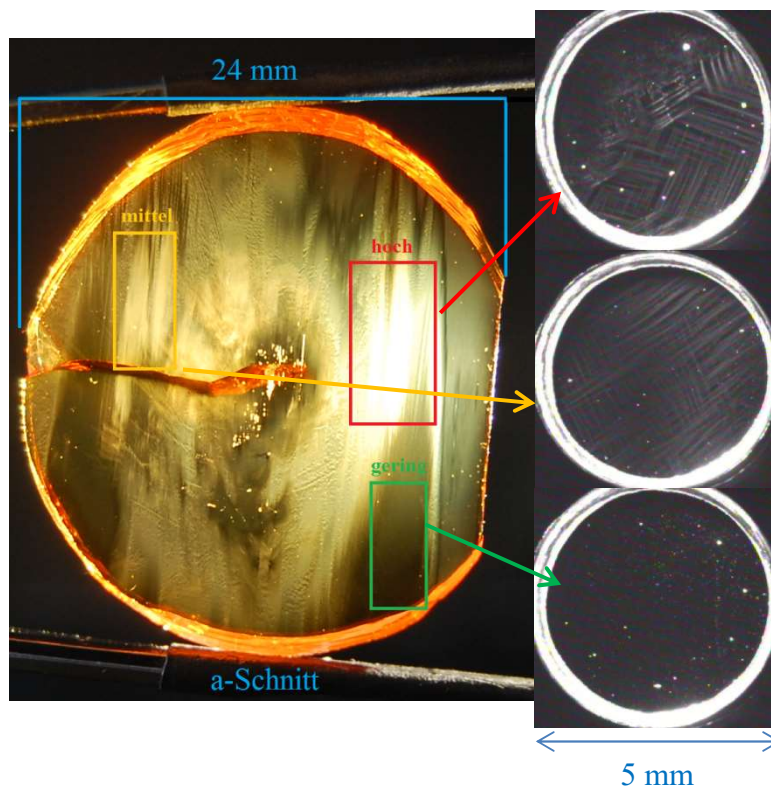


Abb. 7-1. Lasertests: 5 Mol-% Yb:CALGO-Segment, aus dem in den markierten Bereichen Proben für Versuche im Laserbetrieb hergestellt wurden. Hohe Dichte: rot. Mittlere Dichte: orange. Geringe Dichte: grün. a-Achse senkrecht auf Bildfläche. Rechte Bildseite: Durchlichtaufnahmen der fertigen Laserkristalle (5 mm Durchmesser, 100 μm Dicke, a-Schnitt). Man erkennt die unterschiedlichen Dichten sehr deutlich und die typische Orientierung der Einschlüsse nach $\{101\}$ (vgl. Abb. 5-3).

Aus jedem Bereich wurden zwei Laserkristalle von 5 mm Durchmesser und 100 μm Dicke hergestellt. Zwei weitere Kristalle gleicher Bemaßung aus dem Bereich geringer Streuzentrendichte wurden im Vakuum bei 1000°C für 20 Stunden getempert (vgl. Transmissionsspektren in Abb. 6-9). Mit den verfügbaren Proben sollte der Einfluss der Einschlussdichte auf die Laserparameter überprüft werden. Die getemperten Proben, die nach der Behandlung farblos waren, erlaubten es, den Einfluss der Kristallfarbe zu ergründen.

Gemessen wurden der *differenzielle Wirkungsgrad* und die maximal mögliche Leistung des Laserstrahls. In einer Kurve, in der die Strahlleistung gegenüber der Pumpleistung abgetragen wird, herrscht oberhalb der *Laserschwelle* i. d. R. ein linearer Anstieg. Die Steigung dieser Kurve heißt *differenzieller Wirkungsgrad* und ist damit ein Maß für die Effizienz, mit der die eingestrahelte Pumpleistung zum Laserprozess beiträgt. Sie ergibt sich als Verhältnis von Pumpleistung zu Laserleistung. Je größer ihr Wert ist, desto effizienter läuft der Laser.

Laserstrahlung hat immer eine geringere Energie als die Pumpstrahlung, da in einem reinen Zweizustandssystem (besteht nur aus Grund- und angeregtem Zustand) keine für Lasertätigkeit notwendige *Besetzungsumkehr* (Anteil angeregter laseraktiver Spezies größer als der Anteil im Grundzustand) erreicht werden kann. Der Grund dafür liegt in der gleichen Wahrscheinlichkeit der stimulierten Emission und Absorption bei Vorliegen von nur zwei Energieniveaus, so dass dann keine Verstärkung von Strahlung eintreten kann. Zum Erreichen einer Verstärkung muss zwischen Grund- (E_1) und angeregtem Zustand (E_2) mindestens ein weiteres Energieniveau E_3 liegen, über das eine Relaxation von E_2 nach E_1 möglich ist. E_3 wird dann als *oberes Laserniveau* bezeichnet. Durch den zusätzlichen Zeitaufwand, von E_2 über E_3 nach E_1 zu gelangen, ist es bei entsprechend intensiver Pumpleistung möglich, mehr als die Hälfte der laseraktiven Spezies auf E_3 anzuheben und eine Strahlverstärkung zu bewirken. Für ein Lasersystem sind also insgesamt eine große Differenz zwischen E_1 und E_2 , eine geringe Differenz von E_2 zu E_3 , eine hohe Lebensdauer von E_3 und eine geringe Lebensdauer von E_2 von Vorteil. Gleichzeitig sollte der Übergang $E_3 \rightarrow E_1$ der einzige Relaxationsmechanismus sein, um unnötige Verluste zu vermeiden. Gerade Kristalldefekte wie Baufehler, Farbzentren oder auch Verunreinigungen können jedoch zusätzliche Zerfallskanäle bedingen, was zu einer Schwächung des Laserstrahls und im Fall strahlungsloser Übergänge zu beträchtlicher Erhitzung führen kann. Mögliche Folgen sind thermische Linsen, Verschlechterung des Strahlprofils oder die Zerstörung des Laserkristalls durch Risse. Die Energiedifferenz zwischen E_2 und E_3 wird weiterhin durch den sog. *Quantendefekt* q beschrieben: $q = E_2 - E_3 = h(\nu_{\text{Pumpe}} - \nu_{\text{Laser}}) = h\nu_{\text{Pumpe}} \cdot (1 - \lambda_{\text{Pumpe}}/\lambda_{\text{Laser}})$. Er stellt eine obere Grenze der möglichen Laserleistung des jeweiligen Mediums dar. Eine weitere Folgerung ist, dass der *differenzielle Wirkungsgrad* < 1 sein muss, was ja aus der Unmöglichkeit von Lasertätigkeit in einem Zweizustandssystem resultiert.

Für die einzelnen Begriffe und eine allgemeine Einführung zu Lasern sei auf Eichhorn (2013), Kneubühl & Sigrist (1991) und auch Kap. 1 verwiesen. Zu thermischen Effekten im Laserbetrieb von Yb:CALGO, insbesondere thermischen Linsen, berichten Loiko et al. (2014) zahlreiche Ergebnisse. So wird insbesondere die Temperaturabhängigkeit der Brechzahlen n_o und n_e bestimmt.

Yb:CALGO zeigt nach Petit et al. (2005) einen sehr kleinen *Quantendefekt* von 3,5 %, was selbst für Yb-dotierte Materialien ein sehr geringer Wert ist (Kap. 1.2: Geringer *Quantendefekt* ist generell ein Vorteil von Yb als laseraktivem Ion). Neben einer effektiven Umwandlung der Pumpstrahlung in Laserstrahlung ist also nur eine schwache Erwärmung aufgrund der Relaxation $E_2 \rightarrow E_3$ gegeben. Daher ist das Material in Kombination mit seiner hohen Wärmeleitfähigkeit (Tab. 2-8) für Hochleistungslaser ganz besonders interessant.

Da in den gezüchteten Kristallen Einschlüsse vorhanden sind, kann von einer starken Streuung der Pumpstrahlung ausgegangen werden. Gitterfehler wie Versetzungen sind aufgrund dessen sehr wahrscheinlich ebenfalls vorhanden, die sich zusammen mit den Farbzentren auf die Relaxationsmöglichkeiten angeregter Yb-Ionen auswirken können. In Kapitel 1.4, 6.3, 6.5 und anderswo waren Hinweise auf einen solchen Zusammenhang von Kristallfarbe und Laserbetrieb bereits gegeben worden.

An jedem Laserkristall wurden zehn Messungen des *differenziellen Wirkungsgrades* durchgeführt. Die Mittelwerte für hohe, mittlere und geringe Streuzentrendichten sowie für die durch Tempern farblos gewordenen Kristalle geringer Streuzentrendichte sind in der folgenden Abbildung zusammengefasst.

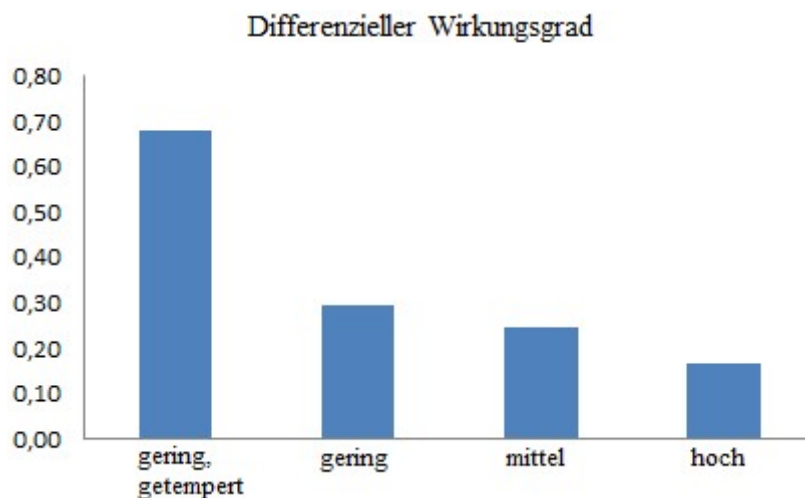


Abb. 7-2. Differenzielle Wirkungsgrade unter Benutzung von 5 Mol-% Yb:CALGO unterschiedlicher Kristallgüte: Hohe, mittlere und geringe Streuzentrendichte, sowie geringe Streuzentrendichte in farblosen Kristallen (getempert im Vakuum, 1000°C, 20 h). Alle Laserkristalle stammen aus dem Segment in Abb. 7-1, jeweils aus den markierten Zonen. 5 mm Durchmesser, 0,1 mm Dicke, a-Schnitt, zwei Kristalle je Qualitätsstufe, zehn Messpunkte pro Kristall. Die Zahlenwerte sind Mittelwerte dieser zwei Mal zehn Messungen. Experimentelle Durchführung von M. Kemnitzer et al. (2014).

Die maximal erzielbaren Laserleistungen unter Verwendung ein und derselben Pumpquelle variieren ebenfalls stark und sind nachfolgend dargestellt (mit denselben Proben ermittelt):

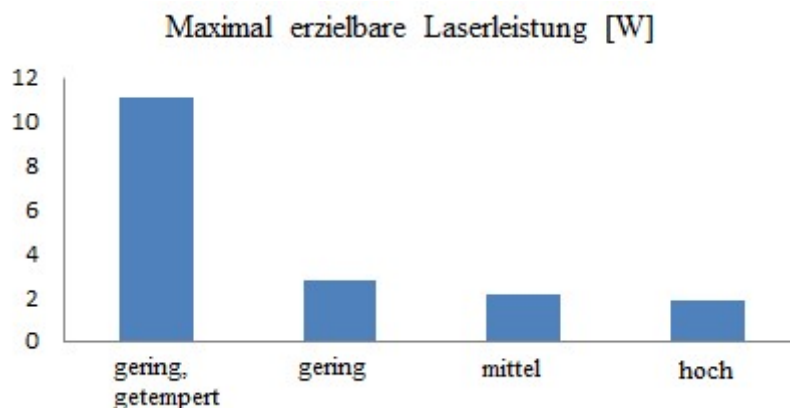


Abb. 7-3. Maximal erzielbare Laserleistung in Abhängigkeit der Kristallqualität (Streuzentrendichte und Farbe). Bedingungen und Parameter: Siehe Bildunterschrift Abb. 7-2. Experimentelle Durchführung von M. Kemnitzer et al. (2014).

Auffällig ist die eher geringe Korrelation zwischen *differenziellem Wirkungsgrad* und der Streuzentrendichte. Im Fall der hohen Streuzentrendichte beträgt er 20 %, bei Laserkristallen mit geringer Einschlussdichte knapp 30 %. Die Kristalle, die einer Temperbehandlung im Vakuum unterzogen wurden und die infolgedessen farblos waren, erreichen hingegen *differenzielle Wirkungsgrade* von fast 70 % (vgl. Beil et al. 2013). Die maximal erreichbare Laserleistung zeigt das gleiche Verhalten.

Diese Ergebnisse sind überraschend, da eher von einer massiven Beeinträchtigung des Lasers durch die Einschlüsse ausgegangen worden war. In den Spektren in Abb. 6-3 wird deutlich, dass die farbgebenden Defekte keine zusätzliche Absorption im Bereich der Pumpwellenlänge von 980 nm oder der Laserwellenlänge oberhalb von 1030 nm verursachen. Daher schien die Kristallfarbe nicht das Hauptproblem für die Qualität zu sein. Die vorliegenden Ergebnisse zeigen, dass dies sehr wohl der Fall ist.

Zur Bestätigung wurden scheibenförmige Kristalle verschiedener Dicken auch aus farblos gezüchtetem Material (Abb. 5-16) hergestellt. Zusammen mit der geringen Streuzentrendichte in diesen Kristallen wurden vergleichbare oder noch höhere Wirkungsgrade erwartet. Insbesondere erscheint es als großer Vorteil, ohne Temperbehandlung auszukommen, da deren Effekte nie exakt reproduzierbar sind. Farblos gewachsene Kristalle sollten also gleichmäßigere Eigenschaften zeigen und, da sie weniger Fehlstellen enthalten, keinen Degradationseffekten wie in Abschnitt 6.5.1 unterliegen.

K. Hasse und C. Kränkel vom Institut für Laserphysik (ILP) der Universität Hamburg führten im Juli 2015 entsprechende Messungen an farblos gezüchtetem 9,5 % Mol-% Yb:CALGO aus dieser Arbeit durch. Es handelte sich dabei wieder um Scheiben von 5 mm Durchmesser, aber 1,5 mm Dicke. Die Streuzentrendichte war sehr gering, wie auf Abb. 5-16 erkennbar ist und den Bereichen geringer Dichte in Abb. 7-1 vergleichbar. Die differenziellen Wirkungsgrade lagen zwischen 60 und 70 %, was die Vermutung über die Auswirkung der Farbzentren für die Lasereigenschaften bekräftigt. Die Verbesserung gegenüber orangem Material liegt bei einem Faktor 2 – 3.

Der Grund für die starke Abhängigkeit der Wirkungsgrade von der Kristallfarbe wird im Zusammenhang mit den delokalisierten Elektronen auf Sauerstofffehlstellen gesehen (Farbzentren, Kap. 6), wenn so zusätzliche Relaxationsmöglichkeiten angeregter Yb-Ionen eröffnet werden. „Reduzierte“ Fehlstellen ohne ein Elektron scheinen jedoch wiederum keinen Einfluss zu haben, wie die Versuche an getemperten Kristallen belegen, da ja nach 5.1.2 die Fehlstellenzahl in einem Kristall konstant bleibt, sobald er einmal gewachsen ist.

Nähere Untersuchungen hierzu wären interessant um herauszuarbeiten, ob die von E. Schranz (2014) beobachtete dauerhafte Degradation der Laserstrahlung bei hohen Pumpleistungen (Kap. 6.5.1) auf einem vergleichbaren Mechanismus beruht. Eine zeitweilige oder dauerhafte Reduktion von Yb^{3+} zu Yb^{2+} zusammen mit der Entfernung eines Defektelektrons von einer Sauerstofffehlstelle wäre dann ursächlich (vgl. 6.6: Beobachtung von Vedda et al. (2009) – SE-Dotierungen in verschiedenen Oxiden stehen mit polaronischen Farbzentren in Redoxbeziehung → sehr starke Parallele!) und die Reversibilität (allgemein niedriger Wirkungsgrad bei verfärbten Kristallen, aber sich nicht verschlechternd, Fall wie in diesem Kapitel beschrieben) oder Irreversibilität (dauerhafte Degradation) des Vorgangs von

der Pumpleistung abhängig. Natürlich ist auch einfach ein Energieübertrag des angeregten Yb^{3+} auf das Farbzentrum denkbar, ohne dass ein Redoxprozess einsetzt. Zudem ist bekannt, dass vorhandenes Yb^{2+} die Yb^{3+} -Fluoreszenz ganz allgemein zu löschen im Stande ist, wie Fagundes-Peters et al. (2007) für $\text{Yb}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (YbAG) berichten. Nach 6.5.1 ist in farbzentrenreichem Material wegen der Wechselwirkung Yb^{3+} - \blacksquare^- mit mehr Yb^{2+} -Ionen zu rechnen.

8. Wärmeleitfähigkeitsmessung

Die geringen *differenziellen Wirkungsgrade* bei Verwendung von orange verfärbten Yb:CALGO-Laserkristallen gegenüber farblosen war zunächst mit einer schlechteren Wärmeleitfähigkeit erklärt worden.

Eine höhere Defektdichte würde dann die vermehrte Streuung von Phononen bedingen, so dass gerichteter Transport kinetischer Energie aus dem Kristall heraus wesentlich erschwert ist. Damit ginge dann eine zunehmende thermische Besetzung des *unteren Laserniveaus* der Yb³⁺-Ionen einher und emittierte Laserstrahlung würde zu einem großen Teil reabsorbiert. Geringe Wirkungsgrade wären die Folge (Kap. 1.2: Reabsorptionsphänomene sind bei Yb generell von Bedeutung.)

Diese Hypothese wird widerlegt durch die gleich hohen Wirkungsgrade farblos getemperten und farblos gezüchteten Materials (Kap. 7). Die Anzahl an Fehlstellen ist nach dem Tempern dieselbe wie zuvor, nur deren Besetzung mit Elektronen sollte sich verändern. Farblos gezüchtete Kristalle sollten von sich aus weniger Fehlstellen haben. Demnach ist vielmehr das Vorhandensein von Defektelektronen für die Lasereigenschaften wichtig als die bloße Anzahl Gitterfehlstellen, wie in Kap. 7 bereits diskutiert. Die Wärmeleitfähigkeit spielt also anscheinend nur eine untergeordnete Rolle für den Wirkungsgrad und sie sollte für farblos getempertes und oranges Material in etwa gleich sein. Für farblos gewachsenes Material hingegen liegt eine bessere Wärmeleitfähigkeit im Rahmen des Möglichen.

Dennoch wurden Messungen der Wärmeleitfähigkeit an orangen und durch Tempern nahezu entfärbten 5 Mol-% Yb:CALGO-Proben durchgeführt. Eine detaillierte Vorstellung der Farbzentren und farblos gewachsenes Material in ausreichender Menge standen zum Zeitpunkt der Messung noch nicht zur Verfügung. Es wurden zwei benachbarte, jeweils 10 mm dicke Scheiben (a-Schnitt) aus einem entsprechenden Kristall herausgesägt und eine davon im Vakuum bei 1000°C für 20 Stunden getempert. Die Proben sind in Abb. 6-7 zu sehen. Aus der orangen und der blassgelben Probe wurde jeweils ein Würfel mit den Kanten in Richtung der kristallographischen a-, b- und c-Achse gefertigt. Die Kantenlänge betrug 10 mm. Auf zwei gegenüberliegenden a-Flächen war eine Politur vorhanden.

Die Messung führte B. Viana an der École Nationale Supérieure de Chimie de Paris im September 2015 durch. Zum Einsatz kam ein C-Therm TCi-Gerät. Die Probe wird dabei auf eine Oberfläche gelegt, unter der sich in der Ebene eine Heizspirale befindet. Ein thermisch isolierender Schutzring um die Spirale ermöglicht es, dass der Wärmefluss von der Spirale ausschließlich in Richtung der Probe stattfindet. Ein Strom fester Stärke fließt für drei Sekunden durch das Heizelement. Dabei kommt es zur Temperaturerhöhung an der Probenunterseite, die die Spannung eines angeschlossenen Sensors abfallen lässt. Dieser Spannungsabfall ist vom Hersteller auf die Temperatur geeicht. Da die Probe die erzeugte Wärme mit der Zeit aufnimmt, steigt die Sensorspannung langsam wieder auf den Ursprungswert an und aus der Geschwindigkeit dieses Anstiegs kann auf die Wärmeleitfähigkeit der Probe geschlossen werden. Die Methode wird von C-Therm, dem Hersteller der Messapparatur, als *Technik einer modifizierten, ebenen Quelle kurzer Dauer*

(„Modified Transient Plane Source Technique“) bezeichnet. Eine Beschreibung findet sich auch im Internet (C-Therm 2017).

In der Tat wurden für das kaum gefärbte, getemperte Material $\lambda_a = 5,67$ W/mK gemessen und für das orange, unveränderte Material $\lambda_a = 5,64$ W/mK. Eine zweite Messung ergab 5,73 W/mK. Für 5 Mol-% Yb:CALGO stimmen diese Werte gut mit den Ergebnissen von A. Jaffres (2013) in Abb. 2-16 überein und es scheint sich zu bestätigen, dass Yb zu 80 % Gd ersetzt und nur zu 20 % Ca.

Das Ergebnis zeigt, dass die Wärmeleitfähigkeit nicht mit der Farbe korreliert ist, es dafür also kaum eine Rolle spielt, ob Elektronen die Gitterfehlstellen besetzen oder nicht. Vielmehr sollte die absolute Fehlstellenanzahl bedeutend sein, deren Anzahl sich durch Temperaturbehandlungen nicht mehr verändern lässt. Die eingangs aufgeworfene Vermutung hat sich somit bestätigt.

Wiederum sind es die Farbzentren, der Theorie nach Elektronen auf Sauerstofffehlstellen, die für die Effizienz des Lasers ausschlaggebend sind.

9. Ergebnisse der Arbeit

Zu Beginn dieser Arbeit war die Kristallqualität der nach dem *Czochralski-Verfahren* gezüchteten Yb:CaGdAlO₄-Einkristalle für die Anwendung im Hochleistungs-UKP-Laser unzureichend. Den theoretisch herausragenden Eigenschaften als Lasermedium standen stets wesentlich schwächere Leistungsdaten beim praktischen Einsatz gegenüber.

Eine massive Durchsetzung des Kristallvolumens mit Streuzentren trat in praktisch allen gezüchteten Exemplaren auf. Das an sich farblose Material zeigte stets orange Verfärbung, deren Ursache ein starker Transmissionsabfall im Bereich der UV-Bandkante ist. Oftmals bildeten sich Spaltflächen $\parallel\{001\}$ und regellose Risse, was die verwertbaren Bereiche eines gezüchteten Kristalls sehr klein werden ließ und die Auswahl der geeigneten Zonen für die Fertigung verkomplizierte. Die Ursachen und etwaigen Zusammenhänge dieser drei Problemkomplexe waren in weiten Teilen unklar.

Ihre Aufklärung durch ein besseres Verständnis der Kristalleigenschaften sollte die Züchtung einchluss- und rissfreier, transparenter Einkristalle mit hoher Leistungsfähigkeit ermöglichen. Auf diesen Erkenntnissen aufbauend war die Herausarbeitung optimaler Züchtungsparameter die Zielsetzung der Arbeit.

Die Entstehung der Streuzentren als örtlich begrenzte Entmischung ist Ausdruck einer instabilen Kristallstruktur. Die statistische Verteilung von Ca²⁺ und Gd³⁺ auf demselben Gitterplatz bewirkt eine statistische Verteilung von Überschüssen positiver Ladung. Damit einher gehen starke anisotrope Variationen der Bindungskräfte, die unter dem Begriff der *Überschussanisotropie* zusammengefasst sind (Kap. 3.5, Choisnet 1999). In den betroffenen Kristallbereichen findet unter Ausscheidung von Gd³⁺ in Form von Gd₂O₃-Einschlüssen die Selbststabilisierung der Wirtsmatrix statt, die *Überschussanisotropie* wird abgebaut. Die Teile der CaGdAlO₄-Matrix, aus denen Gd³⁺ entfernt wurde, bleiben beinahe isostrukturell als CaGd₂Al₂O₇ zurück und bilden zusammen mit Gd₂O₃ eine auffällige Verwachsung. In der Folge treten Ca/Gd- und Sauerstofffehlstellen auf, die im Verdacht stehen, durch Wechselwirkung mit benachbarten O²⁻-Ionen Elektronen einzubauen und so zu Farbzentren zu werden.

Die theoretische Modellierung der elektrostatischen Umgebung eines solchen Defektelektrons stützt diese Vermutung; Einschlüsse und die Kristallfarbe stehen demnach in einem engen Zusammenhang.

Auf die Unterdrückung der Gd₂O₃-Einschlussbildung ausgerichtete Korrekturen der Einwaagestöchiometrie sollten hohe Seltenerdüberschüsse und einen gewissen Ca-Mangel beinhalten, um die Möglichkeit der Gd-Segregation zu minimieren. Diverse Schmelzzusammensetzungen wurden erprobt. Tatsächlich erlaubt die Kombination von Gd-Überschuss und Ca-Unterstöchiometrie die Züchtung fast farbloser Einkristalle mit signifikant reduzierter Streuzentrendichte.

Modifikationen des Isolationsaufbaus führen zu geringeren Wärmegradienten und es konnten zahlreiche rissfreie Kristalle gezüchtet werden. Allerdings hat sich die Schmelzzusammensetzung als mit Abstand wichtigste Stellgröße für die Kristallqualität erwiesen.

Die Ursachen der anfangs bestehenden Einschränkungen von Yb:CALGO für den Einsatz als Lasermedium konnten zum Großteil erklärt und die Kristallqualität in ganz erheblichem Maß verbessert werden.

Versuche im Laserbetrieb zeigen, dass der Wirkungsgrad des Materials um das doppelte bis dreifache angestiegen ist. Dabei wird klar, dass die Verfärbung der Kristalle als entscheidende Limitierung zu sehen ist, während die Streuzentren weniger stark als erwartet mit den Lasereigenschaften korrelieren. Yb:CaGdAlO₄ ist also vom Status des potenziell geeigneten Hochleistungs-UKP-Lasermaterials zur Anwendungsreife gebracht worden.

Mineralogisch wurde umfassende Kenntnis der Stabilität von ABCO₄-Oxiden mit K₂NiF₄-Struktur (Raumgruppe I4/mmm) erlangt, wichtige Stabilitätskriterien erarbeitet und grundlegende Stabilisierungsmechanismen beleuchtet. Es wurde ein Zusammenhang zu den Phasenbeziehungen der ternären Rahmensysteme AO-B₂O₃-C₂O₃ hergestellt und Schlüsse für das Schmelz- und Kristallisationsverhalten gezogen.

Zahlreiche Literaturergebnisse konnten nach Wissen des Autors in einer so noch nicht vorhandenen Weise zusammengefasst, geordnet und erweitert werden. Zudem wurde gezeigt, wie sich die K₂NiF₄-Struktur aus der einfacheren Perowskitstruktur ableiten lässt und inwieweit Stabilitätskriterien für Perowskite übertragen werden können. Eine Extrapolation auf kompliziertere Kristallstrukturen (*Ruddlesden-Popper-Phasen*) mit Implikationen für deren Eigenschaften wird kurz angesprochen.

Schließlich wurde aufgezeigt, welchen markanten Einfluss eine statistische gegenüber einer geordneten Verteilung von Gitterbausteinen, insbesondere bei verschiedener Ladung, auf Stabilität und physikalische Eigenschaften einer kristallinen Substanz haben kann. Für die entstehenden strukturellen Spannungen wird der Begriff der *Überschussanisotropie* eingeführt und die Vielfalt an Kompensationsmöglichkeiten zu ihrem Abbau erläutert.

Das Ausmaß der Verteilungsinhomogenitäten im wachsenden Kristall kann in vielen Fällen jedoch auch kontrolliert werden und ist Ausgangspunkt für ein großes gegenwärtiges und zukünftiges Interesse an ABCO₄-Oxiden mit K₂NiF₄-Struktur sowie *Ruddlesden-Popper-Phasen*.

Auf diese Weise kann nämlich eine Variation der Bandlücke der Materialien erfolgen, was wiederum starke Auswirkungen auf die elektronischen Eigenschaften hat, die so in einem weiten Bereich einstellbar sind. Am Beispiel von SrLaAlO₄ (SLA) berichten Balachandran & Rondinelli (2015) über dieses Thema.

Auch die Inversionssymmetrie der K₂NiF₄-Struktur kann durch zunehmende Kationenordnung gebrochen werden, was neue Anwendungsmöglichkeiten im Bereich der Ferro- und Piezoelektrizität sowie bei der Frequenzkonversion eröffnet (Balachandran et al. 2014a). Allgemeine Betrachtungen und Prinzipien dazu sind schließlich bei Balachandran et al. (2014b) zu finden.

Anhang A 1

In 5.3 war angekündigt worden, die Entwicklung der Kristallqualität über die Zeit der verschiedenen Züchtungsexperimente hinweg nochmals darzustellen. Die in Tab. 5-14 orange (passable Qualität), gelb (gute Qualität) und grün (sehr gute Qualität) markierten Kristalle werden einander in diesem ersten Teil des Anhangs nach zunehmender Güte gegenübergestellt. Hinzu kommt ein Vertreter, der den Ausgangspunkt zu Beginn der Arbeit repräsentiert (vgl. auch Abb. 5-1). Die jeweils verwendeten Stöchiometrien (Tab. 5-2) werden mit angegeben sowie die Kristallbezeichnung. In Tab. 5-14 können dann Details zu den Züchtungsbedingungen nachgeschlagen werden.



Abb. A 1-1. 2 Mol-% Yb:CaGdAlO₄ Z91. 150 g. Stöchiometrie: 1. Qualität, die zu Beginn der Arbeit Standard war (tieforange Farbe, Risse, Zweitkörner).

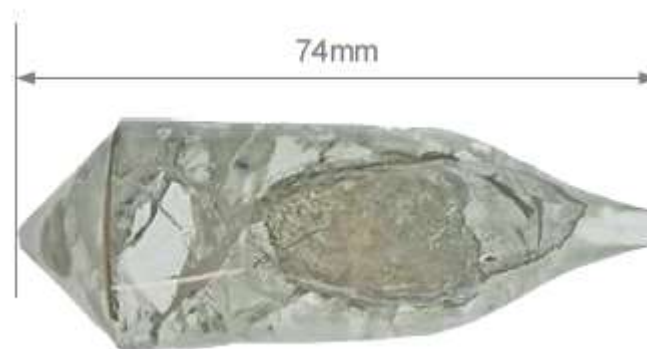


Abb. A 1-2. 9,5 Mol-% Yb:CaGdAlO₄ Y72. 148 g. Stöchiometrie: 7. Erster farbloser Kristall, jedoch stark zerrissen und Ansatz eines Zweitkorns.



Abb. A 1-3. 9,5 Mol-% Yb:CaGdAlO₄ Y77. 152 g. Stöchiometrie: 7. Zweiter farbloser Kristall, direkter Nachfolger von Y72 aus der selben Schmelze. Stark zerrissen und parasitäre Kornbildung.

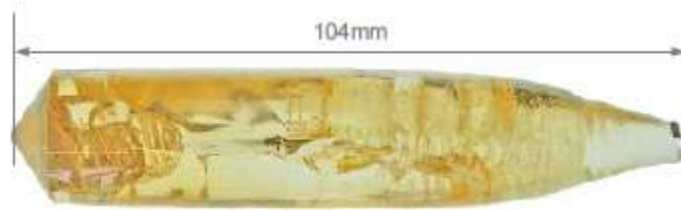


Abb. A 1-4. 3 Mol-% Yb:CaGdAlO₄ Z29. 160 g. Stöchiometrie: 5. Hellgelber Kristall mit zahlreichen Rissen. Erster Versuch, farbloses Material mit einer geringeren als der 9,5 % Yb-Dotierung zu züchten. Fehlendes Yb nicht durch Gd ersetzt, daher insgesamt geringerer SE-Gehalt als in Abb. A 1-2 und A 1-3 (Y72, Y77).



Abb. A 1-5. 5 Mol-% Yb:CaGdAlO₄ Z35. 283 g. Stöchiometrie: 5. Hellgelber Kristall mit zahlreichen Rissen. Direkter Nachfolger von Z29 aus der selben Schmelze.

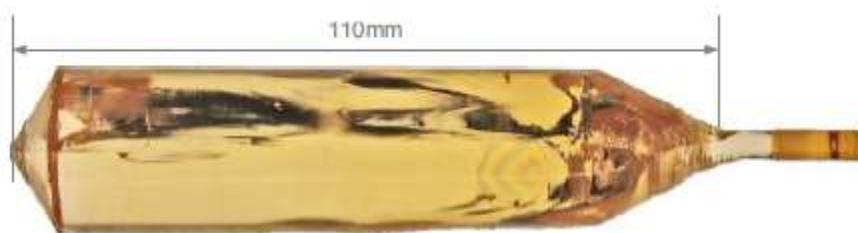


Abb. A 1-6. 5 Mol-% Yb:CaGdAlO₄ CA0189. 275 g. Stöchiometrie: 5. Hellgelber Kristall, der mit der gleichen Schmelzzusammensetzung wie Z29 und Z35 gezüchtet wurde, jedoch 1,5 Jahre später. Der thermische Gradient war bei dieser Züchtung besonders flach (vgl. Kap. 6.5.2), trotzdem treten Risse auf. Die Farbaufhellung ist zufriedenstellend.

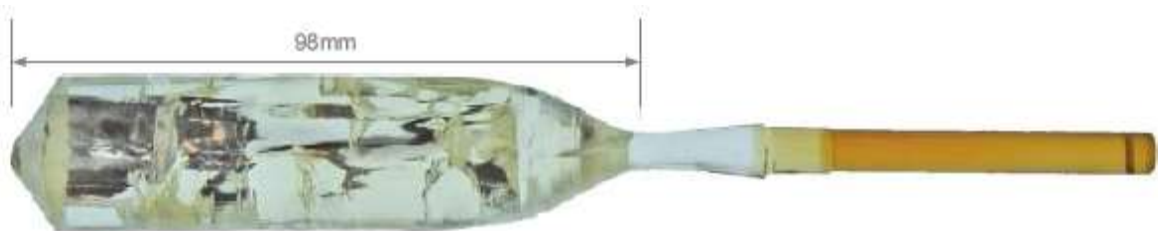


Abb. A 1-7. 9,5 Mol-% Yb:CaGdAlO₄ CI0034. 248 g. Stöchiometrie: 7. Farbloser Kristall vom Dezember 2016. Reproduktion der Qualität von Y72/sogar geringfügige Verbesserung.

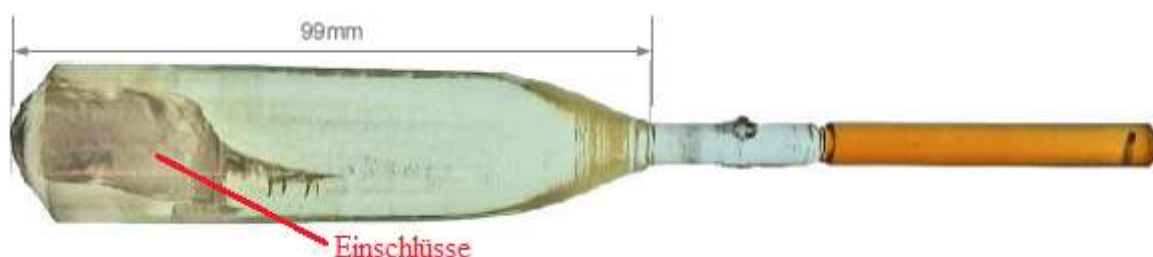


Abb. A 1-8. 9,5 Mol-% Yb:CaGdAlO₄ CI0035. 255 g. Stöchiometrie: 7. Direkter Nachfolger von CI0034 aus der selben Schmelze. Erstmals farblos und rissfrei. Zahlreiche Einschlüsse am Unterende.

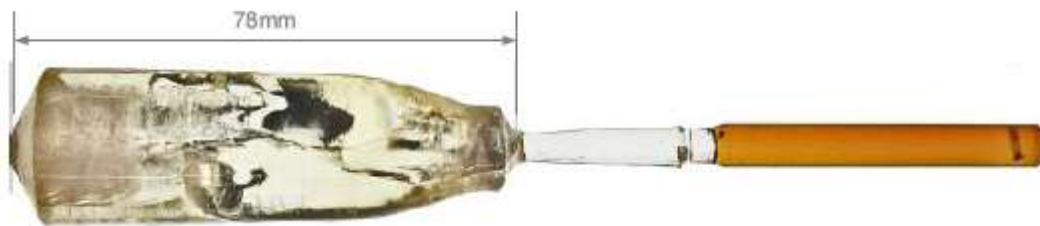


Abb. A 1-9. 9,5 Mol-% Yb:CaGdAlO₄ CI0036. 190 g. Stöchiometrie: 7. Direkter Nachfolger von CI0035, achter Kristall aus dem selben Schmelzansatz. Womöglich Schmelzzusammensetzung zu weit vom Soll entfernt (vgl. 4.6.3), deswegen Rissbildung.

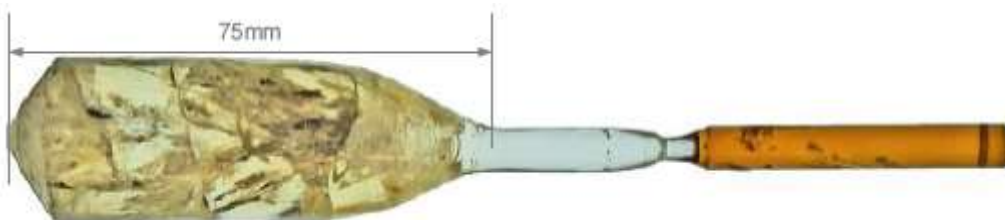


Abb. A 1-10. 2 Mol-% Yb:CaGdAlO₄ CI0037. 178 g. Stöchiometrie: 7. Neuansatz. Versuch, mit geringerer Dotierung als 9,5 % Yb farbloses Material zu erzeugen. Fehlender Yb-Gehalt diesmal durch Gd ersetzt (vgl. Abb. A 1-4, A 1-5).



Abb. A 1-11. 2 Mol-% Yb:CaGdAlO₄ CI0038. 178 g. Stöchiometrie: 7. Neuansatz. Größtenteils rissfreier und farbloser Kristall mit geringerer Dotierung als 9,5 % Yb.



Abb. A 1-12. 2 Mol-% Yb:CaGdAlO₄ CI0039. 218 g. Stöchiometrie: 7. Neuansatz. Erster vollkommen rissfreier und farbloser Kristall mit 2 % Yb (vgl. Abb. 5-16).

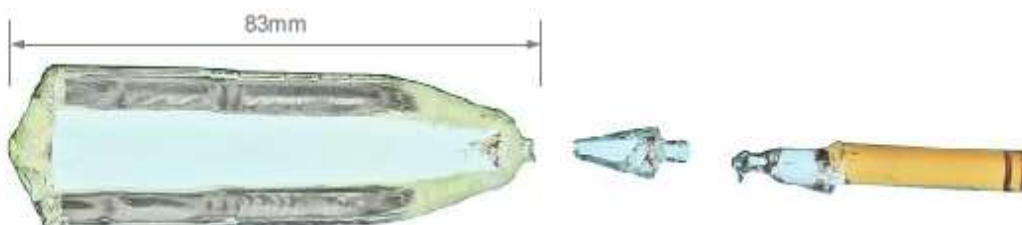


Abb. A 1-13. 2 Mol-% Yb:CaGdAlO₄ CI0040. 186 g. Stöchiometrie: 7. Direkter Nachfolger von CI0039 aus demselben Schmelzansatz. Qualität reproduzierbar, Impfkristall ist abgerissen.

Anhang A 2 – Kristallorientierung

In Kapitel 2.1, 6.5.3 und an vielen anderen Stellen der Arbeit war von den morphologisch bedeutsamen Formen $\{hkl\}$ die Rede. Die reale Flächenvergesellschaftung ist z. B. in Abb. 2-4 dargestellt, die nach der *Theorie periodischer Bindungsketten* (4.2.3) für CaYAlO_4 aufgestellte Rangfolge der Kristallformen (Woensdregt et al. 1997) ist in Abb. 6-15 zu finden (und zeigt eine relativ gute Übereinstimmung mit dem Experiment). In Kap. 4.7 wird die *Kernbildung* nach $\{101\}$ samt zugehöriger Facetten an der Wachstumsfront beschrieben und in 4.8 ist die Züchtungsrichtung $\langle 100 \rangle$ als „Standard“ dieser Arbeit definiert. In Abb. A 2-1 werden daher die wichtigsten Kristallorientierungen anhand von Laue-Aufnahmen gezeigt, was auch die Überprüfung der korrekten Orientierung bei der Herstellung entsprechender Impfkristalle erleichtert.

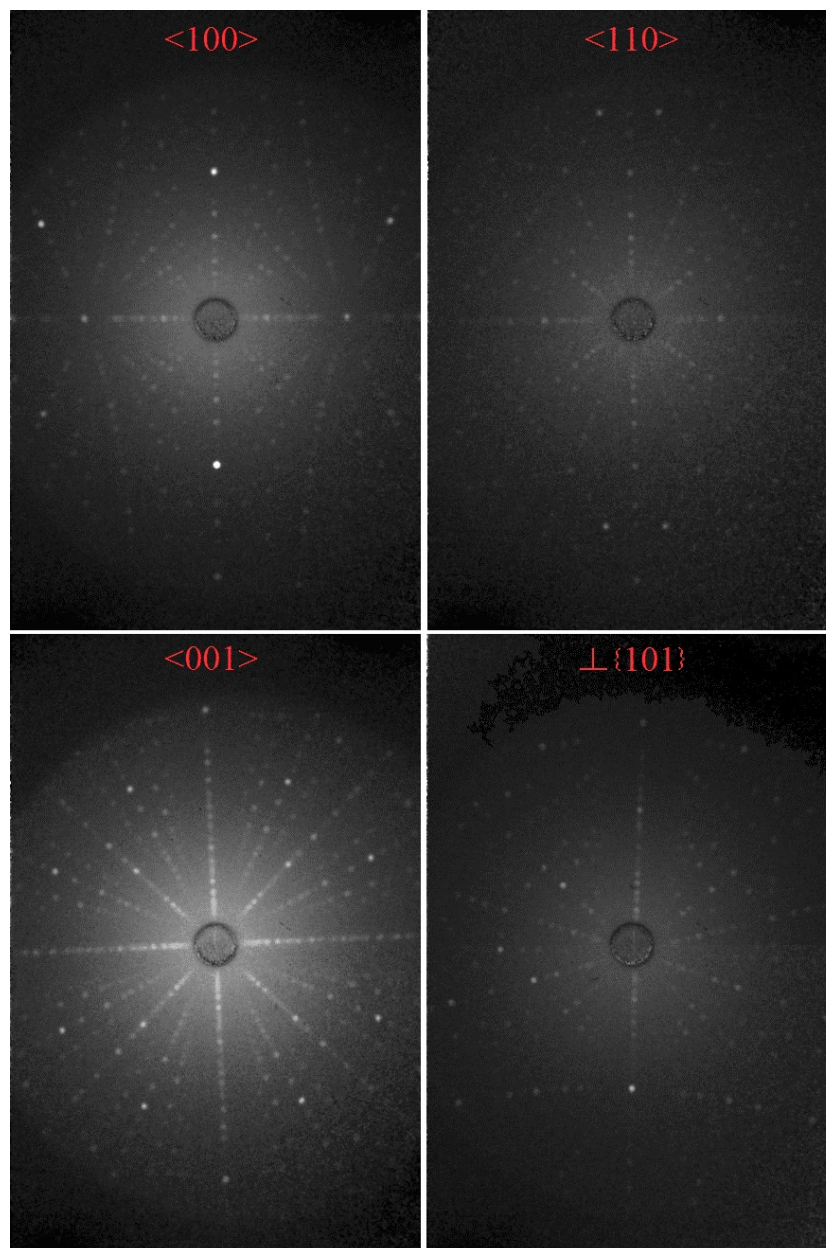


Abb. A 2-1. Lauebilder der wichtigsten Kristallorientierungen von Yb:CALGO/CALYO. Man beachte: $\langle 101 \rangle$ steht im tetragonalen Kristallsystem nicht senkrecht auf $\{101\}$.

Anhang A 3

In diesem Abschnitt soll die Herleitung des Ausdrucks für die Grundswingungsfrequenz $\nu_{e-, Def.}$ der Defektelektronen aus Kap. 6.6 (Gleichung (6-4)) erfolgen. Sie folgt Bernhardt (1980).

Um die potenzielle Energie eines Elektrons auf einer Sauerstofffehlstelle wie in Abb. 6-16 zu erfassen, denken wir sie uns aus zwei Anteilen zusammengesetzt. Einen Teil stellt die potenzielle Coulomb-Energie $U_{Coul.}$ dar, der das Defektelektron (Ruhelage bei $z = 0 \text{ \AA}$) aufgrund der bei $z = \pm 2 \text{ \AA}$ vorhandenen Ladungen q ausgesetzt ist. Der zweite Teil ist die potenzielle Energie des Kristallgitters $U_{Krist.}$, die aus der polarisierenden Wirkung des e^- resultiert. Nimmt man an, dass $U_{Krist.}$ näherungsweise das Hookesche Gesetz befolgt, so gilt $U_{Krist.} = (k/2)d^2$, wobei k die Dehnungskonstante des Kristalls in c Richtung ist ($z||c$). Weiterhin ist $\epsilon = \epsilon_{rel}$ die relative Dielektrizitätskonstante des Materials in c -Richtung, d die Verzerrungskordinate des Kristallgitters (entlang z) und $a = 4 \text{ \AA}$ der Abstand zwischen den Ladungen q entlang der c - bzw. z -Achse. Damit hat man für das ruhende Defektelektron ($z = 0$) im Feld einer der beiden Ladungen q bei $z = \pm 2 \text{ \AA}$ die potenzielle Energie:

$$U_{Coul.} + U_{Krist.} = \frac{-eq}{4\pi\epsilon_0\epsilon(a/2 - d)} + \frac{kd^2}{2} \quad (A 3-1)$$

Aufgrund der Polarisation durch das Elektron sind bei $z = \pm 2 \text{ \AA}$ induzierte Dipole zu erwarten, in deren elektrischem Feld es sich befindet. Die Entfernung der beiden effektiven Ladungen $Q_{eff.}$ der Dipole ($= \pm 8e$, vgl. 6.6) entspricht gerade der Gitterverzerrung d . Ist $d \ll a/2 = 2 \text{ \AA}$, dann lässt sich die potenzielle Energie $U_{Dip.}$ des Elektrons im Dipolfeld in z -Richtung nach Demtröder (1995) formulieren als:

$$U_{Dip.} = -\frac{eQ_{eff.}d}{4\pi\epsilon_0 r^2} \quad (A 3-2)$$

Dabei ist r die Entfernung in z -Richtung vom Dipolmittelpunkt bei $z = \pm 2 \text{ \AA}$. $U_{Dip.}$ verhält sich also wie die potenzielle Energie eines Elektrons im elektrischen Feld der Punktladung $q^* = Q_{eff.}d/r$. Daher kann man q^* mit der Ladung q identifizieren, die die potenzielle Coulomb-Energie $U_{Coul.}$ des Defektelektrons in (A 3-1) verursacht. Es ist also $q = Q_{eff.}d/r$. Der Ort des ruhenden Elektrons liegt vom Mittelpunkt des Dipols aus gesehen bei $r = a/2$, so dass $q = Q_{eff.}2d/a$. In (A 3-1) eingesetzt folgt so für die Gesamtenergie $E = U_{Coul.} + U_{Krist.}$ wegen $d \ll a/2 \rightarrow a/2 - d \approx a/2$:

$$E = U_{Coul.} + U_{Krist.} = -\frac{Q_{eff.}ed}{4\pi\epsilon_0\epsilon(a/2)^2} + \frac{kd^2}{2} \quad (A 3-3)$$

Die Annahme $d \ll a/2$ ist in aller Regel gültig, da der induzierte Dipol einen wesentlich kleineren Ladungsabstand hat als die Gitterbausteine. Der d -Wert, für den die gesamte potenzielle Energie E ihr Minimum annimmt, ergibt sich durch Ableiten von (A 3-3) nach d :

$$\frac{dE}{dd} = -\frac{Q_{eff} \cdot e}{4\pi\epsilon_0\epsilon(a/2)^2} + kd \stackrel{!}{=} 0 \Rightarrow d^{(0)} = \frac{Q_{eff} \cdot e}{\pi\epsilon_0\epsilon k a^2} \quad (A\ 3-4)$$

Solange das Elektron ortsfest bleibt und auch keine sonstige Störung vorliegt, sollte dies der „Gleichgewichtsabstand“ der Ladungen des Dipols sein.

Das Defektelektron in dem Modell aus 6.6 (Abb. 6-16) befindet sich aber nicht nur im Feld einer, sondern zweier Ladungen q . Die Polarisation aufgrund der Wechselwirkung der zweiten Ladung mit dem Defektelektron hat für sich genommen nochmals eine Gitterverzerrung der Größe d zur Folge. Außerdem verdoppeln sich die beiden Dipolabstände, da sich die polarisierende Wirkung des Elektrons durch die symmetrische Lage einer zusätzlichen Ladung q verzweifacht. Eine einzelne Ladung q verschiebt nämlich das Defektelektron etwas aus seiner Gleichgewichtsposition, während dieses wiederum am Ort von q den Dipol induziert. Kommt die zweite Ladung q hinzu, so wird aufgrund der elektrostatischen Kräfte e^- wieder in seine Gleichgewichtslage gebracht und kann dieselbe Polarisation am Ort der ersten Ladung q ein zweites Mal verursachen. Dabei soll das Defektelektron die beiden Ladungen q voneinander abschirmen.

Befindet sich also das Defektelektron in seiner Ruhelage bei $z = 0$, dann folgt durch Einsetzen des Ausdrucks $4d^{(0)}$ aus (A 3-4) in (A 3-3), dass seine gesamte potenzielle Energie

$$E = \frac{Q_{eff}^2 \cdot e^2}{4(\pi\epsilon_0\epsilon)^2 (a/2)^4 k} \text{ beträgt.}$$

Erfährt das Defektelektron eine Auslenkung x in z -Richtung (z. B. durch eine $\parallel c$ polarisierte elektromagnetische Welle), so ist sein Aufenthaltsort vom Mittelpunkt des Dipols aus nicht bei $r = a/2$, sondern bei $r = a/2 - x$. Somit erhält man statt (A 3-3):

$$E = U_{Coul.} + U_{Krist.} = -\frac{Q_{eff} \cdot e d}{4\pi\epsilon_0\epsilon (a/2 - x)^2} + \frac{k d^2}{2} \quad (A\ 3-5)$$

Mit der Verschiebung x des Elektrons wird auch $d^{(0)}$ eine Funktion von x . Ist $x \ll a/2$, kann man auch $(a/2 - x) \approx (a/2 - x/2)$ setzen und vollkommen analog zu (A 3-4) folgt aus (A 3-5):

$$d^{(0)}(x) = \frac{Q_{eff} \cdot e}{\pi\epsilon_0\epsilon k (a - x)^2} \quad (A\ 3-6)$$

Da dieser Abstand wieder vierfach in (A 3-5) eingeht, wird im Nenner $(a - x)^2$ zu $(a/2 - x/2)^2 \approx (a/2 - x)^2$. Die potenzielle Energie des um x ausgelenkten Elektrons beträgt also:

$$E = \frac{Q_{eff}^2 \cdot e^2}{4(\pi\epsilon_0\epsilon)^2 (a/2 - x)^4 k} \quad (A\ 3-7)$$

Die Taylor-Entwicklung von $f(x) = 1/(a/2 - x)^4$ um $x = 0$ liefert den quadratischen Beitrag $640x^2/a^6$. Wegen der Annahme $x \ll a/2$ sollte das Defektelektron harmonisch schwingen, also

in der Entwicklung von (A 3-7) andere Beiträge als der quadratische nur eine geringe Rolle spielen. Diese *harmonische Näherung* für (A 3-7) lautet daher:

$$E \approx \frac{640A^2}{a^6 k} x^2, \quad A = \frac{Q_{eff} \cdot e}{2\pi \epsilon_0 \epsilon} \quad (A \ 3-8)$$

In der elektrostatischen Umgebung aus Abb. 6-16 besitzt ein farbaktives Defektelektron unter der Annahme, dass es bei Einfall elektromagnetischer Strahlung harmonisch schwingt, also die „Federkonstante“ $k^* = 640A^2/a^6k$ (mit k als Dehnungskonstante des Kristallgitters in c -Richtung).

Das Defektelektron hat die Kreisfrequenz $\omega_{e^-, Def.} = 2\pi\nu_{e^-, Def.} = \sqrt{(k^*/m_{e^-})}$, woraus mit dem Ausdruck für k^* $\nu_{e^-, Def.} = 4A/\pi\sqrt{(10/m_{e^-})1/(a^3\sqrt{k})}$ folgt. Für k stellen wir uns vor, dass das Material in c -Richtung eine Dichtestpackung aus Ionen der Radien r_1 und r_2 aufweist mit $a = r_1 + r_2$ (im Modell aus 6.6 war diese Annahme getroffen worden). Zwei benachbarte Ionen dieser Kette üben in einem stabilen Kristall eine Bindungswirkung von der Größe der Gitterenergie je Teilchen $U_{Git.}/N_A$ (N_A Avogadrozahl) aufeinander aus. Wird der Abstand b der Teilchen geringfügig verändert, so variiert die Energie der gegenseitigen Wechselwirkung U_{Ww} gemäß dem Hookeschen Gesetz: $U_{Ww} = kb^2/2$. Für $b = a = r_1 + r_2$ geht U_{Ww} in $U_{Git.}/N_A$ über und man hat $k = 2(U_{Git.}/N_A)/(r_1 + r_2)^2$. Setzt man dies auch noch in den Ausdruck für $\nu_{e^-, Def.}$ ein, erhält man schließlich die Grundschiebungsfrequenz des Defektelektrons aus Gleichung (6-4):

$$\nu_{e^-, Def.} = \frac{4A}{\pi} \sqrt{\frac{10}{m_{e^-}} \frac{(r_1 + r_2)}{a^3 \sqrt{2U_{Git.}}}} \quad (A \ 3-9)$$

Wichtig: $U_{Git.}$ in (6-4) und (A 3-9) ist also die Gitterenergie nach der *Kapustinskii-Gleichung* (6-5) geteilt durch die Avogadrozahl. (6-5) ergibt die Gitterenergie von einem Mol eines Kristalls, der entlang der c -Achse aus einer Dichtestpackung von Ionen der Ladung $Q_{eff.} = -8e$ besteht. Diese Ionen haben einen Radius von 2 \AA und sind genau an ihrer Berührungsstelle von einer Punktladung von $+8e$ getrennt (vgl. 6.6). Der hypothetische Kristall besteht also nur aus Defektumgebungen wie in Abb. 6-16 gezeigt und das in (6-4) eingehende $U_{Git.}$ ist die Bindungsenergie, die in einer solchen Einheit enthalten ist.

Die hier verwendete Dehnungskonstante k in c -Richtung ist also auch nicht allgemein für CaGdAlO_4 gültig, sondern nur in unmittelbarer Umgebung einer Ca/Gd (1)-Fehlstelle, die von einem Elektron besetzt ist.

Quellenverzeichnis

- Agnesi A., Greborio A., Pirzio F., Reali G., Aus der Au J., Guandalini A. (2012). 40-fs Yb³⁺:CaGdAlO₄ laser pumped by a singlemode 350-mW laser diode. *Optics Express*, **20**(9): 10077-10082.
- Aka G. (2014). *Yb:CALGO aus optischem Zonenschmelzverfahren*. Materialprobe. Paris: École Nationale Supérieure de Chimie de Paris.
- Archaimbault F., Choynet J., Zvereva I. (1993). Crystal chemistry and magnetic properties of the K₂NiF₄ type diluted solid solution YCaAl_{1-x}Cr_xO₄ (0 ≤ x ≤ 0.10): evidence for Cr³⁺ clustering. *Materials Chemistry and Physics*, **34**(3-4): 300-305.
- Balachandran P.V., Puggioni D., Rondinelli J.M. (2014) a. Crystal-Chemistry Guidelines for Noncentrosymmetric A₂BO₄ Ruddlesden–Popper Oxides. *Inorganic Chemistry*, **53**: 336-348.
- Balachandran P.V., Cammarata A., Nelson-Cheeseman B.B., Bhattacharya A., Rondinelli J.M. (2014) b. Inductive crystal field control in layered metal oxides with correlated electrons. *APL Materials*, **2**: 076110-1 – 9.
- Balachandran P.V., Rondinelli J.M. (2015). Massive band gap variation in layered oxides through cation ordering. *Nature Communications*, **6**, Artikelnummer 6191.
- Balz D., Plieth K. (1955). Die Struktur des Kaliumnickelfluorids, K₂NiF. *Zeitschrift für Elektrochemie*, **59**(6): 545-551.
- Bargel H.-J. (1978). *Werkstoffkunde*, 10. bearbeitete Auflage 2008. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg. S. 42, S.45.
- Bauer B. (2010). *Einkristallzüchtung und Charakterisierung Al-reicher komplexer metallischer Phasen in Al-Cr-Fe und benachbarten Systemen*. Dissertation. München: Ludwig-Maximilians-Universität München. S. 23.
- Becerra-Toledo A.E., Marks L.D. (2010). Strontium oxide segregation at SrLaAlO₄ surfaces. *Surface Science*, **604**: 1476-1480.
- Beck A. (1998). *Aufbau und Konzeption eines Praktikumsversuchs zur Sauerstoffpartialdruckmessung mit der λ-Sonde und Ionenleitung in Yttrium stabilisiertem Zirkondioxid*. Staatsexamensarbeit. Augsburg: Universität Augsburg.
- Beil K., Deppe B., Kränkel C. (2013). Yb:CaGdAlO₄ thin-disk laser with 70% slope efficiency and 90 nm wavelength tuning range. *Optics Letters*, **38**(11): 1966-1968.
- Berard M.F., Wirkus C.D., Wilder D.R. (1968). Diffusion of Oxygen in Selected Monocrystalline Rare Earth Oxides. *Journal of the American Ceramic Society*, **51**(11): 643-647.

- Bergmann O. (2014). *Röntgendiffraktometrische Untersuchungen an Kristallpulvern (XRPD)*. Bachelorarbeit. Birkenfeld: Hochschule Trier – Umwelt-Campus Birkenfeld.
- Bernhardt H.J. (1980). Some Investigations on the description of Optical Absorption of Hole Centres in Oxide Crystals. *physica status solidi (b)*, **100**: 117-127.
- Bohatý L. & Becker-Bohatý P. (2013). *Messung und Modellierung der Brechungsindizes n_e und n_o von CaGdAlO_4 und CaYAlO_4 zwischen 300 und 1200 nm*. Persönliche Mitteilung. Köln: Institut für Geologie und Mineralogie der Universität zu Köln.
- Borchardt-Ott W., Sowa H. (2013). *Kristallographie*. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg. S.18, S. 37, S. 92.
- Boudeille J. (2008). *Développement de nouvelles sources laser femtosecondes à base de cristaux dopés ytterbium et pompés par diode laser*. Dissertation. Paris: Université Paris-Sud XI.
- Boudeulle M. (1994). Disproportionation in Mineral Solid Solutions: Symmetry Constraints on Precipitate Orientation and Morphology. Implications for the Study of Oriented Intergrowths. *Journal of Applied Crystallography*, **27**: 567-573.
- Bown M.P., Gay P. (1959). The identification of oriented inclusions in pyroxene crystals. *American Mineralogist*, **44**: 592-602.
- Brandle C.D., Miller D.C., Nielsen J.W. (1972). The elimination of defects in czochralski grown rare-earth gallium garnets. *Journal of Crystal Growth*, **12**: 195-200.
- Brenier A. (2001). A new evaluation of Yb^{3+} -doped crystals for laser applications. *Journal of Luminescence*, **92**: 199-204.
- Brenier A., Guyot Y., Canibano H., Boulon G., Ródenas A., Jaque D., Eganyan A., Petrosyan A.G. (2006). Growth, spectroscopic, and laser properties of Yb^{3+} -doped $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ garnet crystal. *Journal of the Optical Society of America B*, **23**(4): 676-683.
- Brown R., Pendrick V., Kalokitis D., Chai B.H.T. (1990). Low-loss substrate for microwave application of high-temperature superconductor films. *Applied Physics Letters*, **57**: 1351-1353.
- Buchen J. (2013). *Absorption Centers and Structural Defects in $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4$* . Diplomarbeit. Mainz: Johannes Gutenberg-Universität Mainz.
- Burton J.A., Prim R.C., Slichter W.P. (1953). The Distribution of Solute in Crystals Grown from the Melt. Part I. Theoretical. *The Journal of Chemical Physics*, **21**(11): 1987-1991.
- Buttner R.H., Maslen R.N. (1992). Structural Parameters and Electron Difference Density in BaTiO_3 . *Acta Crystallographica B*, **48**: 764-769.
- Byszewski P., Domagła J., Fink-Finowicki J., Pajaczkowska A. (1992). Thermal properties of CaNdAlO_4 and SrLaAlO_4 single crystals. *Materials Research Bulletin*, **27**: 483-490.

- Calvert P.D. & Uhlmann D.R. (1972). Surface nucleation growth theory for the large and small crystal cases and the significance of transient nucleation. *Journal of Crystal Growth*, **12**: 291-296.
- Clark R., Zhu S.J., Zheng S.T., Bu X., Derakhshan S. (2014). CaYGaO₄: a fully ordered novel olivine type gallate. *Journal of Alloys and Compounds*, **616**: 340-344.
- Choisnet J., Archaimbault F., Crespin M., Chezina N., Zvereva I. (1993). Crystal chemistry of the diluted solid solution YCaCr_xAl_{1-x}O₄ ($x \leq 0.07$) at 1273 K: reversed trends in the anisotropy of the K₂NiF₄ type structure. *European Journal of Solid State and Inorganic Chemistry*, **30**(6): 619-628.
- Choisnet J. (1999). Structure and Bonding Anisotropy in Intergrowth Oxides: A Clue to the Manifestation of Bidimensionality in T-, T'-, and T*-Type Structures. *Journal of Solid State Chemistry*, **147**: 379-389.
- Christian J.W. (1965). *The Theory of Transformations in Metals and Alloys*. Pergamon Press, Oxford.
- C-Therm (2017). *TCi Thermal Conductivity Analyzer*. Zitiert am 11.4.2017. Internetseite: ctherm.com/products/tci_thermal_conductivity.
- Czochralski J. (1918). Ein neues Verfahren zur Messung der Kristallisationsgeschwindigkeit der Metalle. *Zeitschrift für physikalische Chemie*, **92**: 219-221.
- Dabkowski A., Dabkowska H.A., Greedan J.E. (1993). SrLaGaO₄ – Czochralski crystal growth and basic properties. *Journal of Crystal Growth*, **132**: 205-208.
- Demtröder W. (2007). *Laserspektroskopie*, 5. Auflage. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New York.
- Demtröder W. (1995). *Experimentalphysik 2*, 5. überarbeitete und erweiterte Auflage 2009. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg. S. 14-15, S. 237-239.
- Demtröder W. (1996). *Experimentalphysik 3*, 4. überarbeitete Auflage 2010. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg. S.505-507, S. 509-516.
- Di J., Xu X., Xia C., Sai Q., Zhou D., Lv Z., Xu J. (2014). Growth and spectra properties of Tm, Ho doped and Tm, Ho co-doped CaGdAlO₄ crystals. *Journal of Luminescence*, **155**: 101-107.
- Di J.Q., Xu X.D., Xia C.T., Zheng L.H., Aka G., Yu H.H., Sai Q.L., Guo X.Y., Zhu L. (2016). Crystal growth, polarized spectra, and laser performance of Yb:CaGdAlO₄ crystal. *Laser Physics*, **26**: 045803-1 – 7.
- Diehl R., Brandt G. (1975). Crystal Structure Refinement of YAlO₃, a Promising Laser Material. *Materials Research Bulletin*, **10**(2): 85-90.
- Dieke G.H., Crosswhite H.M., Crosswhite H. (1968). *Spectra and Energy Levels of Rare Earth Ions in Crystals*. Interscience Publishers (a Division of John Wiley & Sons), New York London Sydney Toronto.

- Doerschel J., Hähnert I., Uecker R. (1997). Origin of Imperfections in $\langle 100 \rangle$ SrLaAlO₄ Crystals. *Acta Physica Polonica A*, **92**(1): 157-162.
- Druon F., Balembois F., Georges P. (2007). New laser crystals for the generation of ultrashort pulses. *Comptes Rendus Physique*, **8**: 153-164.
- Dupré K. (2013). *Schmelztemperatur von CaGdAlO₄*. Persönliche Mitteilung. Idar-Oberstein: FEE GmbH.
- Eichhorn M. (2013). *Laserphysik*. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg.
- Einstein A. (1917). Zur Quantentheorie der Strahlung. *Physikalische Zeitschrift*, **18**: 121-128.
- Fabrichnaya O., Seifert H.J., Ludwig T., Aldinger F., Navrotsky A. (2001). The assessment of thermodynamic parameters in the Al₂O₃-Y₂O₃ system and phase relations in the Y-Al-O system. *Scandinavian Journal of Metallurgy*, **30**(3): 175-183.
- Fagundes-Peters D., Martynyuk N., Lünstedt K., Peters V., Petermann K., Huber G., Basun S., Laguta V., Hofstaetter A. (2007). High quantum efficiency YbAG-crystals. *Journal of Luminescence*, **125**: 238-247.
- Frenkel J. (1932). Note on a relation between the speed of crystallization and viscosity. *Physikalische Zeitschrift der Sowjetunion*, **1**: 498-500.
- Friatec (2016). *Frialit-Degussit Oxidkeramik–Materialien, Anwendungen und Eigenschaften*. Zitiert am 17.11.2016. Internetseite: www.friatec.de/content/friatec/de/Keramik/FRIALIT-DEGUSSIT-Oxidkeramik/downloads/BR_FRIALIT-DEGUSSIT-Produkteigenschaften.pdf. Friatec Division Keramik, Mannheim.
- Ganguly P., Rao C.N.R. (1984). Crystal Chemistry and Magnetic Properties of Layered Metal Oxides Possessing the K₂NiF₄ or Related Structures. *Journal of Solid State Chemistry*, **53**: 193-216.
- Geller S., Wood E.A. (1956). Crystallographic Studies of Perovskite-like Compounds. I. Rare Earth Orthoferrites and YFeO₃, YCrO₃, YAlO₃. *Acta Crystallographica*, **9**: 563-568.
- Geller S., Bala V.B. (1956). Crystallographic Studies of Perovskite-like Compounds. II. Rare Earth Aluminates. *Acta Crystallographica*, **9**: 1019-1025.
- Gloubokov A., Jablonski R., Ryba-Romanowski W., Sass J., Pajaczkowska A., Uecker R., Reiche P. (1995). On the preparation and crystal growth of SrLaAlO₄. *Journal of Crystal Growth*, **147**: 123-129.
- Goldschmidt, V.M. (1926). Die Gesetze der Krystallochemie. *Die Naturwissenschaften*, **21**: 477-485.
- Gordon J.P., Zeiger H.J., Townes C.H. (1954). Molecular Microwave Oscillator and New Hyperfine Structure in the Microwave Spectrum of NH₃. *Physical Review*, **95**(1): 282-284.
- Gordon R.B. (1959). Color Centers in Crystals. *American Scientist*, **47**(3): 361-375.

- Hallstedt, B. (1990). Assessment of the CaO-Al₂O₃ System. *Journal of the American Ceramic Society*, **73**(1): 15-23.
- Hartman P., Perdok W.G. (1955) a. On the Relations Between Structure and Morphology of Crystals. I. *Acta Crystallographica*, **8**: 49-52.
- Hartman P., Perdok W.G. (1955) b. On the Relations Between Structure and Morphology of Crystals. II. *Acta Crystallographica*, **8**: 521-524.
- Hartman P., Perdok W.G. (1955) c. On the Relations Between Structure and Morphology of Crystals. III. *Acta Crystallographica*, **8**: 525-529.
- Hasse K., Kränkel C. (2015). *Messung des differentiellen Wirkungsgrades von farblos gewachsenem 9,5 Mol-% Yb:CALGO-Material*. Persönliche Mitteilung. Hamburg: Institut für Laserphysik (ILP) der Universität Hamburg.
- Haumesser P.-H., Gaumé R., Viana B., Antic-Fidancev E., Vivien D. (2001). Spectroscopic and crystal-field analysis of new Yb-doped laser materials. *Journal of Physics: Condensed Matter*, **13**(23): 5247-5447.
- Hausühl, S. (2007). *Physical Properties of Crystals: An Introduction*. Wiley-VCH, Weinheim. S. 106.
- Heinrich, K.F.J., Newbury D. (1991). *Electron Probe Quantitation*. Plenum Press, New York. S. 9-18.
- Hillig W.B. (1966). A derivation of classical two-dimensional nucleation kinetics and associated growth laws. *Acta Metallurgica*, **14**(12): 1868-1869.
- Hisanori Y., Shimada M., Hunter B.A. (1998). High-Temperature Neutron Diffraction Study of Y₄Al₂O₉. *Journal of Solid State Chemistry*, **141**(2): 466-474.
- Howard C.J., Kennedy B.J., Chakoumakos B.C. (2000). Neutron powder diffraction study of rhombohedral rare-earth aluminates and the rhombohedral to cubic phase transition. *Journal of Physics: Condensed Matter*, **12**: 349-365.
- Hörsch G., Paus H.J. (1986). A new color center laser on the basis of lead-doped KMgF₃. *Optics Communications*, **60**(1-2): 69-73.
- Hong-Ling Y., Xue Y., Xu-Hui X., Ting-Ming J., Peng-Hui Y., Qing J., Da-Cheng Z., Jian-Bei Q. (2013). Characterization and luminescence of Eu/Sm-coactivated CaYAl₃O₇ phosphor synthesized by using a combustion method. *Chinese Physics B*, **22**(9): 1-4.
- Hu Q., Jia Z., Tang C., Lin N., Zhang J., Jia N., Wang S., Zhao X., Tao X. (2017). The origin of coloration and its effect on the physical properties of CaGdAlO₄ crystal. *CrystEngComm*, **19**: 537-545.
- Hutchinson J.A., Verdun H.R., Chai B.H.T., Zandi B., Merkle L.D. (1994). Spectroscopic evaluation of CaYA1O₄ doped with trivalent Er, Tm, Yb and Ho for eyesafe laser applications. *Optical Materials*, **3**(4): 287-306.

- IGI (International GeoGebra Institute) (2016). *GeoGebra*. Zitiert am 1.6.2016. Internetseite: www.geogebra.org.
- International Tables for Crystallography A (2005). *Space-Group Symmetry*, korrigierter Nachdruck 2005. The International Union of Crystallography; Springer, Dordrecht. S. 478, S. 770-776, S. 787, S. 789.
- Jackson K.A., Doremus R.H. (Hrsg.), Roberts B.W. (Hrsg.), Turnbull D. (Hrsg.) (1958). *Growth and Perfection of Crystals*. Wiley, New York. S. 319-324.
- Jaffres A. (2013). *Matériaux laser dopés terres rares impulsions dans la gamme spectrale 1 μm et 1,5 μm : efforts sur la montée en puissance et en cadence*. Dissertation. Paris: Université Pierre et Marie Curie-Paris VI.
- Jaffres A., Sharma S.K., Loiseau P., Viana B., Doualan J.L., Moncorgé R. (2014). *UV-visible luminescence properties of the broad-band Yb:CALGO laser crystal*. Konferenzbeitrag. Shanghai: Advanced Solid State Lasers (ASSL), Optical Society of America.
- Jantzen C.M., Neurgaonkar R.R. (1981). Solid State Reactions in the System $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Nd}_2\text{O}_3\text{-CaO}$: A System pertinent to radioactive Waste Disposal. *Materials Research Bulletin*, **16**: 519-524.
- Johnson L.F., Geusic J.E., Van Uitert L.G. (1965). Coherent oscillations from Tm^{3+} , Ho^{3+} , Yb^{3+} and Er^{3+} ions in yttrium aluminium garnet. *Applied Physics Letters*, **7**(5): 127-129.
- Kaczmarek S.M., Jablonski R., Moroz Z., Pracka I., Lukasiewicz T. (1999). Radiation Defects in Oxide Compounds. *Crystal Research & Technology*, **34**: 719-728.
- Kakol Z., Spalek J., Honig J.M. (1989). Superconductivity and antiferromagnetism in $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$. *Journal of Solid State Chemistry*, **79**(2): 288-292.
- Kaminskii A.A., Xu X., Lux O., Rhee H., Eichler H.J., Zhang J., Zhou D., Shirakawa A., Ueda K., Xu J. (2012). High-order stimulated Raman scattering in tetragonal CaYAlO_4 crystal-host for Ln^{3+} -lasant ions. *Laser Physics Letters*, **9**(4): 306-311.
- Kapustinskii A.F. (1956). Lattice energy of ionic crystals. *Quarterly Reviews, Chemical Society*, **10**: 283-294.
- Karbowiak M., Rudowicz C. (2011). Crystal-field analysis for RE^{3+} ions in laser materials: I. Absorption spectra and energy levels calculations for Nd^{3+} and Pr^{3+} ions in ABCO_4 crystals. *Chemical Physics*, **383**: 68-82.
- Kemnitzer M., Guandalini A., Aus der Au J. (2014). *Messung des differentiellen Wirkungsgrades und der maximal auskoppelbaren Laserstrahlleistung von Yb:CALGO-Proben verschiedener Streuzentrendichte und Farbtintensität*. Persönliche Mitteilung. Rankweil: Spectra-Physics.
- Killi A., Steinmann A., Döring J., Morgner U., Lederer M.J., Kopf D., Fallnich C. (2005). High-peak-power pulses from a cavity-dumped $\text{Yb:KY}(\text{WO}_4)_2$ oscillator. *Optics Letters*, **30**(14): 1891-1893.

- Kirkpatrick R.J. (1975). Crystal Growth from the Melt: A Review. *American Mineralogist*, **60**: 798-814.
- Kittel C. (1988). *Einführung in die Festkörperphysik*, 7. überarbeitete und erweiterte Auflage 1988. R. Oldenbourg Verlag, München Wien. S. 592-596.
- Kneubühl F.K., Sigrist M.W. (1991). *Laser*. B. G. Teubner, Stuttgart.
- Kodama N., Yamaga M., Henderson B. (1998). Energy levels and symmetry of Ce³⁺ in fluoride and oxide crystals. *Journal of Applied Physics*, **84**(10): 5820-5822.
- Kok D.J., Guguschev C., Markurt T., Niu M., Bertram R., Albrecht M., Irmischer K. (2016). Origin of brown coloration in top-seeded solution grown SrTiO₃ crystals. *CrystEngComm*, **18**: 4580-4586.
- Kossel W. (1927). Zur Theorie des Kristallwachstums. *Nachrichten von der Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen, Mathematisch-Physikalische Klasse*, **1927**: 135-143.
- Kränkell C., Peters R., Petermann K., Huber G. (2007). *High Power Operation of Yb:LuVO₄ and Yb:YVO₄ Crystals in the Thin-Disk Laser Setup*. Konferenzbeitrag. Vancouver: Advanced Solid-State Photonics (ASSP), Optical Society of America.
- Kränkell C. (2014). *Schmelzstöchiometrie zur Züchtung farbloser CaGdAlO₄-Kristalle*. Persönliche Mitteilung. Hamburg: Institut für Laserphysik (ILP) der Universität Hamburg.
- Lacovara P., Choi H.K., Wang C.A., Aggarwal R.L., Fan T.Y. (1991). Room-temperature diode-pumped Yb:YAG laser. *Optics Letters*, **16**(14): 1089-1091.
- Lagatskii A.A., Kuleshov N.V., Shcherbitskii V.G., Kleptsyn V.F., Mikhailov V.P., Ostroumov V.G., Huber G. (1997). Lasing characteristics of a diode-pumped Nd³⁺:CaGdAlO₄ crystal. *Quantum Electronics*, **27**(1): 15-17.
- Lee J.H., Luo G., Tung I.C., Chang S.H., Zuo Z., Malshe M., Gadre M., Bhattacharya A., Nakhmanson S.M., Eastman J.A., Hong H., Jellinek J., Morgan D., Fong D.D., Freeland J.W. (2014). Dynamic layer rearrangement during growth of layered oxide films by molecular beam epitaxy. *Nature Materials*, **13**: 879-883.
- Li D., Xu X., Cheng Y., Cheng S., Zhou D., Wu F., Xia C., Xu J., Zhang J. (2010). Crystal growth and spectroscopic properties of Yb:CaYAlO₄ single crystal. *Journal of Crystal Growth*, **312**: 2117-2121.
- Li D., Xu X., Zhu H., Chen X., Tan W.D., Zhang J., Tang D., Ma J., Wu F., Xia C., Xu J. (2011). Characterization of laser crystal Yb:CaYAlO₄. *Journal of the Optical Society of America B*, **28**(7): 1650-1654.
- Liang C.-T. (2005). *Kooperativer Jahn-Teller Effekt – Orbitale Ordnung und Phasenübergänge*. Dissertation. Berlin: Freie Universität.
- Loiko P., Druon F., Georges P., Viana B., Yumashev K. (2014). Thermo-optic characterization of Yb:CaGdAlO₄ laser crystal. *Optical Materials Express*, **4**(11): 2241-2249.

- Loiko P., Yumashev K.V., Schödel R., Peltz M., Liebold C., Mateos X., Deppe B., Kränkel C. (2015). Thermo-optic properties of Yb:Lu₂O₃ single crystals. *Applied Physics B*, **120**(4): 601-607.
- Ma C., Kampf A.R., Connolly H.C., Schrader D.L. (2011). Krotite, CaAl₂O₄, a new refractory mineral from the NWA 1934 meteorite. *American Mineralogist*, **96**(5): 709-715.
- Maiman T.H. (1960). Stimulated optical radiation in ruby. *Nature*, **187**: 493-494.
- Majewski P.J., Rozumek M., Schluckwerder H., Aldinger F. (2001). Phase Diagram Studies in the Systems La₂O₃-SrO-Ga₂O₃, La₂O₃-MgO-Ga₂O₃, and SrO-MgO-Ga₂O₃ at 1400°C in Air. *Journal of the American Ceramic Society*, **84**(5): 1093-1096.
- Major A., Cisek R., Barzda V. (2006). Femtosecond Yb:KGd(WO₄)₂ laser oscillator pumped by a high power fiber-coupled diode laser module. *Optics Express*, **14**(25): 12163-12168.
- Mao M.M., Fan X.C., Chen X.M. (2008). Effects of composition tailoring on structure and microwave dielectric characteristics of SrSmAlO₄ ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*, **28**(13): 2605-2609.
- Marsella L., Fiorentini V. (2004). Structure and stability of rare-earth and transition-metal oxides. *Physical Review B*, **69**(17): 172103-1 – 4.
- Mazelsky R., Kramer W.E., Hopkins R.H. (1968). Crystal Growth of GdAlO₃. *Journal of Crystal Growth*, **2**: 209-214.
- Mazur K., Sass J., Pajaczkowska A. (1992). X-ray investigation of defects in SrLaAlO₄ single crystals. *SPIE Liquid and Solid State Crystals*, **1845**: 103-109.
- Medeiros S.K., Albuquerque E.L., Maia F.F., Caetano E.W.S., Freire V.N. (2007). Electronic and optical properties of CaCO₃ calcite, and excitons in Si@CaCO₃ and CaCO₃@SiO₂ core-shell quantum dots. *Journal of Physics D: Applied Physics*, **40**(18): 5747-5752.
- Miller A.E., Daane A.H. (1965). Preparation of a new type of nonstoichiometric rare-earth oxide. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, **27**: 1955-1960.
- Mix E. (1999). *Kristallzüchtung, Spektroskopie und Lasereigenschaften Yb-dotierter Sesquioxide*. Dissertation. Hamburg: Universität Hamburg.
- Momma K., Izumi F. (2011). VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data. *Journal of Applied Crystallography*, **44**: 1272-1276.
- Mondal P., Jeffery J.W. (1975). The Crystal Structure of Tricalcium Aluminate, Ca₃Al₂O₆. *Acta Crystallographica B*, **31**: 689-697.
- Müller U. (1991). *Anorganische Strukturchemie*, 6. aktualisierte Auflage 2008. Vieweg + Teubner, Wiesbaden. S. 34, S. 249, S. 250, S.296.
- Nguyen N., Choisnet J., Hervieu M., Raveau B. (1981). Oxygen defect K₂NiF₄-type oxides: The compounds La_{2-x}Sr_xCuO_{4-x/2+δ}. *Journal of Solid State Chemistry*, **39**(1): 120-127.

- Nikl M., Laguta V.V., Vedda A. (2008). Complex oxide scintillators: Material defects and scintillation performance. *physica status solidi (b)*, **245**(9): 1701-1722.
- Novoselov A., Ryumin M., Pushkina G., Spiridonov F., Zimina G., Komissarova L., Pajaczkowska A. (2005). Synthesis, single crystal growth and thermodynamic properties of SrNdAlO₄-CaNdAlO₄ solid solutions. *Crystal Research & Technology*, **40**(4-5): 405-409.
- O'Bryan H.M., Gallagher P.K., Berkstresser G.W., Brandle C.D. (1990). Thermal analysis of rare earth gallates and aluminates. *Journal of Materials Research*, **5**(1): 183-189.
- Okrusch M., Matthes S. (2009). Mineralogie, 8. Auflage 2009. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg. S. 265.
- Pajaczkowska A., Byszewski P. (1993). Anomalies in crystal growth by Czochralski technique. *Journal of Crystal Growth*, **128**: 694-698.
- Pajaczkowska A., Gloubokov A., Klos A., Woensdregt C.F. (1997). Czochralski growth of SrLaAlO₄ and SrLaGaO₄ single crystals and its implications for the crystal morphology. *Journal of Crystal Growth*, **171**: 387-391.
- Pajaczkowska A., Gloubokov A. (1998). Synthesis, Growth and Characterization of Tetragonal ABCO₄ Crystals. *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*, **36**(1-2): 123-162.
- Pajaczkowska A., Novoselov A.V., Zimina G.V. (2001). On the dissociation and growth of SrLaGaO₄ and SrLaAlO₄ single crystals. *Journal of Crystal Growth*, **223**: 169-174.
- Paufler P. (1986). *Physikalische Kristallographie*. Akademie-Verlag, Berlin. S. 33-34.
- Peters R. (2009). *Yb-dotierte Sesquioxide als hocheffiziente Lasermaterialien*. Dissertation. Hamburg: Universität Hamburg.
- Petit J., Goldner Ph., Viana B. (2005). Laser emission with low quantum defect in Yb:CaGdAlO₄. *Optics Letters*, **30**(11): 1345-1347.
- Petit J. (2006). *Monocristaux dopés ytterbium et matériaux assemblés pour lasers de fortes puissances*. Dissertation. Paris: Université Pierre et Marie Curie-Paris VI.
- Petit P.O., Petit J., Goldner Ph., Viana B. (2008). Inhomogeneous broadening of optical transitions in Yb:CaYAlO₄. *Optical Materials*, **30**: 1093-1097.
- Petit P.O., Petit J., Goldner P., Viana B. (2009). Colour centre-free perovskite single crystals. *Journal of Luminescence*, **129**(12): 1586-1588.
- Petit P.O. (2010). *Optimisation de matériaux dopés par les ions ytterbium pour applications laser de fortes puissances*. Dissertation. Paris: Université Pierre et Marie Curie-Paris VI.
- Pond R.C., Vlachavas D.S. (1983). Bicrystallography. *Proceedings of the Royal Society A*, **386**: 95-143.

- Popova V.F., Tugova E.A., Zvereva I.A., Gusarov V.V. (2004). Phase equilibria in the LaAlO₃-LaSrAlO₄ system. *Glass Physics and Chemistry*, **30**(6): 564-567.
- Putnis A. (1978). The Mechanism of Exsolution of Hematite From Iron-Bearing Rutile. *Physics and Chemistry of Minerals*, **3**: 183-197.
- Putnis A. (1992). *Introduction to Mineral Sciences*, 5. Auflage 2003. Cambridge University Press, Cambridge. S. 138.
- Reiche P., Hermoneit B., Schultze D. (1985). A Modified Heater System for RF-Czochralski Equipments. *Crystal Research & Technology*, **20**(6): 845-849.
- Richter A., Göbbels M. (2010). Phase Equilibria and Crystal Chemistry in the System CaO-Al₂O₃-Y₂O₃. *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*, **31**(2): 157-163.
- Rinke P., Schleife A., Kioupakis E., Janotti A., Rödl C., Bechstedt F., Scheffler M., Van de Walle C.G. (2012). First-Principles Optical Spectra for F Centers in MgO. *Physical Review Letters*, **108**: 126404-1 - 5.
- Rivier S., Griebner U., Petrov V., Zhang H., Li J., Wang J., Liu J. (2008). Sub-90 fs pulses from a passively mode-locked Yb:YAl₃(BO₃)₄ laser. *Applied Physics B*, **93**(4): 753-757.
- Ruddlesden S.N., Popper P. (1957). New compounds of the K₂NiF₄ type. *Acta Crystallographica*, **10**: 538-539.
- Ruddlesden S.N., Popper P. (1958). The Compound Sr₃Ti₂O₇ and its structure. *Acta Crystallographica*, **11**: 54-55.
- Ryba-Romanowski W., Golab S., Hanuza J., Maczka M., Pietraszko A., Berkowski M., Pajaczkowska A. (1991). Optical study of CaNdAlO₄. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **52**(9): 1043-1049.
- Rydberg S. (2013). *Radiation induced losses in ytterbium doped laser materials*. Licentiate Thesis. Sundsvall: Department of Information Technology and Media, Mid Sweden University.
- Rydberg S., Engholm M. (2013). Charge transfer processes and ultraviolet induced absorption in Yb:YAG single crystal laser materials. *Journal of Applied Physics*, **113**: 223510-1 – 6.
- Sasaura M., Miyazawa S. (1992). Single crystal growth of PrGaO₃. *Journal of Crystal Growth*, **123**: 126-132.
- Sawada H., Marumo F., Kodama N. (1998). Crystal Structure Study of (Ca, Gd)₂(Al, Ti)O₄. *Journal of Solid State Chemistry*, **139**(1): 204-206.
- Scheel H.J., Berkowski M., Chabot B. (1991). Substrates for high-temperature superconductors. *Physica C: Superconductivity*, **185-189**(3): 2095-2096.
- Scheil E. (1942). Bemerkungen zur Schichtkristallbildung. *Zeitschrift für Metallkunde*, **34**: 70-72.

- Schirmer O.F. (2006). O^- bound small polarons in oxide materials. *Journal of Physics: Condensed Matter*, **18**: R667-R704.
- Schranz E. (2014). *Leistungsdegradation von Yb:CALGO-basierten Lasern im Hochleistungsbetrieb*. Persönliche Mitteilung. Götzis: MONTFORT Laser GmbH.
- Sellmeier W. (1871). Zur Erklärung der abnormen Farbenfolge im Spectrum einiger Substanzen. *Annalen der Physik und Chemie*, **143**: 272-282.
- Shannon R.D. (1976). Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides. *Acta Crystallographica A*, **32**: 751-767.
- Shannon R.D., Oswald R.A., Parise J.B., Chai B.H.T., Byszewski P., Pajaczkowska A., Sobolewski R. (1992). Dielectric Constants and Crystal Structures of $CaYAlO_4$, $CaNdAlO_4$, and $SrLaAlO_4$, and Deviations from the Oxide Additivity Rule. *Journal of Solid State Chemistry*, **98**: 90-98.
- Sibbett W., Lagatsky A.A., Brown C.T.A. (2012). The development and application of femtosecond laser systems. *Optics Express*, **20**(7): 6989-7001.
- Siebold M., Hein J., Kaluza M.C., Uecker R. (2007). High-peak-power tunable laser operation of Yb:SrF₂. *Optics Letters*, **32**(13): 1818-1820.
- Smirnov Yr., Zvereva I., Choisnet J. (1997). X-Ray Diffraction Study of the Decomposition Process occurring in Single Crystals of the K₂NiF₄-Type Aluminate LaCaAlO₄. *Journal of Solid State Chemistry*, **134**: 132-137.
- Smirnov Yu. E., Zvereva I. A. (2001) a. Cation Distribution and Interatomic Interactions in Oxides with Heterovalent Isomorphism: III. Complex Aluminates LnCaAlO₄ (Ln = Y, La, Nd, Gd, Ho, Er, Yb). *Russian Journal of General Chemistry*, **71**(6): 845-852.
- Smirnov Yu. E., Zvereva I. A. (2001) b. Cation Distribution and Interatomic Interactions in Oxides with Heterovalent Isomorphism: IV. Temperature Dependence of Short-Order Parameters in the YCaAlO₄ Oxide. *Russian Journal of General Chemistry*, **71**(7): 1006-1009.
- Smith D.K., Leider H.R. (1968). Low-temperature thermal expansion of LiH, MgO and CaO. *Journal of Applied Crystallography*, **1**: 246-249.
- SMORF (2016). *Smorf Crystal Models*. Zitiert am 31.5.2016. Internetseite: www.smorf.nl.
- Springer Materials (2016) a. *CaGdAl₃O₇ Crystal Structure*. Zitiert am 20.9.2016. Internetseite: materials.springer.com/isp/crystallographic/docs/sd_0310505. Springer-Verlag, Heidelberg.
- Springer Materials (2016) b. *Ca₁₂Al₁₄O₃₃ (Ca₆Al₇O_{16.5}) Crystal Structure*. Zitiert am 20.9.2016. Internetseite: materials.springer.com/isp/crystallographic/docs/sd_1622676. Springer-Verlag, Heidelberg.
- Steel Data (2016). *CaO-Al₂O₃*. Zitiert am 5.10.2016. Internetseite: www.steeldata.info/inclusions/demo/help/diagram17.html. Steel Data.

- Tan W.D., Tang D.Y., Xu X.D., Li D.Z., Zhang J., Xu C.W., Xu J. (2011). Femtosecond and continuous-wave laser performance of a diode-pumped $\text{Yb}^{3+}:\text{CaYAlO}_4$ laser. *Optics Letters*, **36**(2): 259-261.
- Teal G.K., Little J.B. (1950). Growth of Germanium Single Crystals. *Physical Review* **78**(5): 637-647.
- Tealdi C., Ferrara C., Malavasi L., Mustarelli P., Ritter C., Spinella A., Massiot D., Florian P. (2012). Average versus local structure in K_2NiF_4 -type LaSrAlO_4 : direct experimental evidence of local cationic ordering. *Journal of Materials Chemistry*, **22**: 10488-10495.
- Tezuka K., Hinatsu Y., Masaki N.M., Saeki M. (1998). Magnetic Properties of Layered Perovskites NaLnTiO_4 ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Eu}$ and Gd). *Journal of Solid State Chemistry*, **138**(2): 342-346.
- Tiller W.A., Jackson K.A., Rutter J.W., Chalmers B. (1953). The Redistribution of Solute Atoms During the Solidification of Metals. *Acta Metallurgica*, **1**(4): 428-437.
- Ubizskii S.B., Savytskii D.I., Matkovskii A.O., Gloubokov A., Pajaczkowska A. (1996). Optical Absorption Study of Colour Centres in SrLaAlO_4 Single Crystals. *physica status solidi (b)*, **197**: 241-250.
- Ubizskii S.B., Savytskii D.I., Olijnyk V.Ya., Matkovskii A.O., Gloubokov A., Pajaczkowska A. (1997). Investigation of Colour Centres in SrLaAlO_4 and SrLaGaO_4 Single Crystals. *Acta Physica Polonica A*, **92**(1): 163-168.
- Uecker R., Reiche P., Ganschow S., Uecker D.-C., Schultze D. (1997). Investigation of Crystal Growth of SrPrGaO_4 and SrLaGaO_4 . *Acta Physica Polonica A*, **92**(1): 23-34.
- Uecker R. (2000). *Untersuchungen zur Züchtung und Realstruktur der Hochtemperatursupraleiter-Substratkristalle NdGaO_3 , SrLaGaO_4 und SrPrGaO_4* . Dissertation. Hannover: Universität Hannover.
- Varley J.B., Janotti A., Van de Walle C.G. (2014). Hydrogenated vacancies and hidden hydrogen in SrTiO_3 . *Physical Review B*, **89**: 075202-1 – 8.
- Vasylechko L., Kodama N., Matkovskii A., Zhydachevskii, Ya. (2000). Crystal structure and optical spectroscopy of $\text{CaGdAlO}_4:\text{Er}$ single crystal. *Journal of Alloys and Compounds*, **300-301**: 475-478.
- Vedda A., Fasoli M., Nikl M., Laguta V.V., Mihokova E., Pejchal J., Yoshikawa A., Zhuravleva M. (2009). Trap-center recombination processes by rare earth activators in YAlO_3 single crystal host. *Physical Review B*, **80**: 045113-1 – 9.
- Vegard L. (1921). Die Konstitution der Mischkristalle und die Raumfüllung der Atome. *Zeitschrift für Physik*, **5**(1): 17-26.
- Viana B. (2015). *Wärmeleitfähigkeitsmessung an farblos getempertem und orangem $\text{Yb}:\text{CALGO}$ -Material nach der „Modified Transient Plane Source Technique“ der Firma C-Therm*. Persönliche Mitteilung. Paris: École Nationale Supérieure de Chimie de Paris.

- Villars P., Cenzual K., Gladyshevskii R. (2015). *Handbook of Inorganic Substances 2015*. Walter de Gruyter, Berlin München Boston. S. 221.
- Wentsch K.S., Weichelt B., Günster S., Druon F., Georges P., Ahmed M.A., Graf T. (2014). Yb:CaF₂ thin-disc laser. *Optics Express*, **22**(2): 1524-1532.
- Wentsch K.S. (2016). *Analyse Ytterbium-dotierter Materialien für den Einsatz in ultrakurzgepulsten Scheibenlasersystemen*. Herbert Utz Verlag GmbH, München.
- Wilke K.-Th., Bohm J. (1988). *Kristallzüchtung*, 2. Auflage. VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin.
- Wilson H.A. (1900). On the velocity of solidification and viscosity of supercooled liquids. *Philosophical Magazine Series 5*, 50(303): 238-250.
- Woensdregt C.F., Janssen H.W.M., Gloubokov A., Pajczkowska A. (1997). Growth morphology of tetragonal ABCO₄ compounds: theory and observations on Czochralski grown crystals. *Journal of Crystal Growth*, **171**: 392-400.
- Woodruff D.P. (1973). *The Solid-Liquid Interface*. Cambridge University Press, London. S. 40-44.
- Xu Y.-N., Ching W.Y. (1999). Electronic structure of yttrium aluminium garnet (Y₃Al₅O₁₂). *Physical Review B*, **59**(16): 10530-10535.
- Yamaga M, Yosida T., Naitoh Y., Kodama N. (1994). Electron paramagnetic resonance and optical spectroscopy of Ti-doped CaYAlO₄. *Journal of Physics: Condensed Matter*, **6**(23): 4381-4394.
- Zaouter Y., Didierjean J., Balembois F., Lucas Leclin G., Druon F., Georges P. (2006). 47-fs diode-pumped Yb³⁺:CaGdAlO₄ laser. *Optics Letters*, **31**(1): 119-121.
- Zavoisky E. (1945). Spin-magnetic resonance in paramagnetics. *Fizicheskiĭ Zhurnal*, **9**: 211-245.
- Zhang H., Bukowinski M.S.T. (1991). Modified potential-induced-breathing model of potentials between close-shell ions. *Physical Review B*, **44**(6): 2495-2503.
- Zhang F.X., Lang M., Wang J.W., Becker U., Ewing R.C. (2008). Structural phase transitions of cubic Gd₂O₃ at high pressures. *Physical Review B*, **78**: 064114-1 – 8.
- Zheng L., Xu J., Zhao G., Su L., Wu F., Liang X. (2008). Bulk crystal growth and efficient diode-pumped laser performance of Yb³⁺:Sc₂SiO₅. *Applied Physics B*, **91**: 443-445.
- Zvereva I., Zueva L., Choynet J. (1995). Metastability of the K₂NiF₄ type structure of the solid solution LaCa(Cr_xAl_{1-x})O₄ (0 ≤ x ≤ 0.1). *Journal of Materials Science*, **30**: 3598-3602.
- Zvereva I., Zueva L., Archambault F., Crespin M., Choynet J., Lecomte J. (1997). Crystallochemical, magnetic and electrical properties of the K₂NiF₄ type diluted solid solution Y_{0.9}Ca_{1.1}Cr_yAl_{1-y}O_{4-δ} (y ≤ 0.10): Evidence for a partial Cr³⁺ → Cr⁴⁺ oxidation. *Materials Chemistry and Physics*, **48**(2): 103-110.

Zvereva I., Smirnov Yr., Choisnet J. (1999). Demixion of the K_2NiF_4 type aluminate $LaCaAlO_4$: precursor role of the local ordering of lanthanum and calcium. *Materials Chemistry and Physics*, **60**: 63-69.

Zvereva I.A., Popova V.F., Missyul' A.V., Toikka A.M., Gusarov V.V. (2003). Kinetics of Ruddlesden-Popper Phase Formation: III. Mechanism of $Gd_2SrAl_2O_7$ Formation. *Russian Journal of General Chemistry*, **73**(5): 684-688.

Lebenslauf