

**Züchtung großer Galliumphosphat-Einkristalle aus
phosphorsäurereicher Lösung unter
hydrothermalen Bedingungen**

Dissertation
der Fakultät für Geowissenschaften
der Ludwig-Maximilians-Universität München
zur Erlangung des akademischen Grades
doctor rerum naturalium (Dr. rer. nat.)

vorgelegt von
Martin Graßl
aus München

Tag der Einreichung: 28.10.2002

1. Berichterstatter: Prof. Dr. P. Gille

2. Berichterstatter: Prof. Dr. W. Heckl

Tag der mündlichen Prüfung: 23.04.2003

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	2
2. Physikalische Eigenschaften und technische Anwendungen	5
2.1 Piezoelektrische Eigenschaften und Anwendungsmöglichkeiten.....	5
2.2 Kristallstruktur von Galliumphosphat.....	8
2.3 Phasenumwandlungen.....	10
3. Kristallzüchtung	13
3.1 Thermodynamische Grundlagen.....	13
3.2 Wachstumskinetik.....	17
3.3 Methoden zur Einkristallzüchtung von GaPO ₄	20
4. Morphologie und Verzwilligung	28
4.1 Anisotropie der Wachstumsgeschwindigkeiten.....	28
4.2 Verzwilligung.....	30
4.2.1 Verzwilligung nach dem Dauphiné-Gesetz.....	30
4.2.2 Verzwilligung nach dem Brasilianer-Gesetz.....	32
4.2.3 Nachweis der Verzwilligung durch Ätzuntersuchungen.....	35
5. Experimente	40
5.1 Löslichkeitsuntersuchungen.....	40
5.2 Züchtungsanordnung.....	41
5.3 Charakterisierung der gezüchteten Kristalle.....	42
6. Ergebnisse und Diskussion	44
6.1 Löslichkeit von GaPO ₄ in wässriger Lösung der Phosphorsäure.....	44
6.1.1 GaPO ₄ -Löslichkeit in 85% iger H ₃ PO ₄ in Abhängigkeit von der Temperatur.....	45
6.1.2 Löslichkeit in Abhängigkeit von der H ₃ PO ₄ -Konzentration.....	47
6.1.3 Konsequenzen für die Einkristallzüchtung von GaPO ₄	48
6.2 Temperaturverteilung in der Lösung.....	49
6.2.1 Messung der Temperaturverteilung.....	49
6.2.2 Numerische Modellierung des Wärme- und Materialtransports.....	52
6.3 Morphologie der gezüchteten Kristalle.....	56
6.3.1 Verzwilligung.....	56
6.3.2 Bestimmung der Wachstumsgeschwindigkeiten durch den Einbau von striations.....	66
6.3.3 Keimvorgabe.....	75
6.3.4 Kugelwachstumsexperiment.....	81
7. Zusammenfassung	86
Literatur	89

1. Einleitung

Neueste technische Entwicklungen bezüglich der Anwendung piezoelektrischer Materialien vollziehen sich vor allem im Bereich der Filtertechnik, wo Piezoelektrika als Frequenzfilter in der Mobilfunkkommunikation und im Bereich der Oberflächenwellen(OFW)-Sensorik eingesetzt werden. Diese Sensorelemente können berührungslos über Funk abgefragt werden und benötigen keine Zuleitungen und zusätzliche Energieversorgung. Besonders interessant ist ihre Anwendung im Hochtemperaturbereich, beispielsweise zur Überwachung der Temperatur oder anderer Meßgrößen in Öfen, Heizungen und Motoren. Gebräuchliche OFW-Materialien sind Tiefquarz, Lithiumniobat und Lithiumtantalat. Diese sind jedoch für Hochtemperatur-Anwendungen nur bedingt einsetzbar, so daß für diesen Anwendungsbereich nach alternativen piezoelektrischen Materialien gesucht werden muß.

Als geeignet erscheinen in diesem Zusammenhang aus heutiger Sicht zwei verschiedene Materialgruppen. Zum einen ist dies die Gruppe der sogenannten Langasite ($\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ (LGS), $\text{La}_3\text{Ga}_{5.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_{14}$ (LGN), $\text{La}_3\text{Ga}_{5.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_{14}$ (LGT)) und zum anderen die der Tiefquarz-Analoga, deren vielversprechendster Vertreter GaPO_4 ist. Langasite haben dabei prinzipiell den Vorteil, daß Einkristalle dieses Materials aus der Schmelze gezüchtet werden können und sich demzufolge recht hohe Wachstumsraten erzielen lassen. Dieser technologische Vorteil wird jedoch relativiert, da es sich bei der Gruppe der Langasite um Drei-Stoff-Systeme mit flüchtigen Komponenten handelt, deren Züchtung nicht unproblematisch ist [Hor98]. GaPO_4 , das eine Phasenumwandlung unterhalb des Schmelzpunktes zeigt, kann dagegen nur aus der Lösung gezüchtet werden, woraus deutlich geringere Wachstumsraten resultieren. Vor allem aufgrund der Probleme bei der Einkristallzüchtung ist gegenwärtig unklar, welche Materialien für die zukünftigen Anforderungen auf dem Gebiet piezoelektrischer Anwendungen am geeignetsten sind.

GaPO_4 gehört, wie oben erwähnt, zu den III-V-Analoga von SiO_2 [Per56], die in einer oder mehreren Phasen auftreten, die im SiO_2 bekannt sind, wobei die Tiefquarz-analoge Phase bis zu Temperaturen von über 900°C stabil [Bar99a] ist. Das macht das Material insbesondere für Hochtemperatur-Anwendungen des piezoelektrischen Effekts interessant, da dieser an die Existenz der entsprechenden Tiefquarz-analogen Phase gebunden ist. Der Temperaturbereich, in dem Quarz für piezoelektrische Anwendungen ausgenutzt werden kann, endet dagegen bereits unterhalb der Umwandlungstemperatur der Tiefquarz- in die Hochquarz-Phase, da die piezoelektrischen Komponenten schon bei etwa 350°C relativ klein werden. Die

für Anwendungen relevanten piezoelektrischen Tensorkomponenten des GaPO_4 sind dagegen zum einen größer und weisen darüber hinaus eine sehr gute Temperaturkonstanz auf [Kre97]. Das alles deutet auf vielfältige Einsatzmöglichkeiten von GaPO_4 -Piezoelementen sowohl für OFW-Filter als auch für Hochtemperatur-Drucksensoren hin.

Für die anspruchsvollen technischen Anwendungen werden Einkristalle benötigt, die einerseits qualitativ den Ansprüchen genügen. Dazu kommen technologisch bedingte Forderungen nach möglichst großen Kristallen, um nachfolgende Prozeßschritte zum Aufbau von piezoelektrischen Bauelementen möglichst ökonomisch zu gestalten.

Wegen des genannten Phasenübergangs von GaPO_4 , bei dem sich die Tiefquarz-analoge Phase in eine dem Hochcristobalit entsprechende Modifikation umwandelt, muß die Einkristallzüchtung im Stabilitätsgebiet der Tiefquarz-analogen Phase, also aus der Lösung erfolgen. Da der für die Kristallzüchtung interessante Temperaturbereich allgemein über dem Siedepunkt der in Betracht kommenden wässrigen Lösungen von starken anorganischen Säuren liegt, ist der Dampfdruck der Lösung bei der Züchtung allgemein höher als der Atmosphärendruck, so daß hydrothermale Bedingungen vorliegen.

Aus der Kombination des erhöhten Dampfdrucks mit der chemischen Aggressivität des Lösungsmittels ergeben sich besondere apparative Probleme, die vor allem die Auswahl des Materials für die Züchtungsgefäße betreffen.

Bei der GaPO_4 -Einkristallzüchtung stellt die mögliche Zwillingsbildung ein zentrales Problem dar, da durch das Auftreten die Ausnutzung des piezoelektrischen Effekts nicht mehr möglich ist. Zwei verschiedene, auch von Quarz bekannte Zwillingsarten sowie deren Kombination kommen in GaPO_4 -Kristallen vor. Dabei kann die Bildung von Zwillingen nach [001] (Dauphiné-Zwilling) relativ leicht vermieden werden, da dieser Typ nur bei der Keimbildung entsteht, und somit durch eine sorgfältige Keimauslese vermieden werden kann. Die zweite Zwillingsart, der sogenannte Inversionszwilling (Zwilling nach (110); Brasilianer-Zwilling), kann jedoch während des Wachstumsprozesses auftreten [Eng89].

Obwohl sich verschiedene Arbeitsgruppen bereits seit einigen Jahren mit der GaPO_4 -Einkristallzüchtung befassen, sind die unverzwilligten Bereiche der gezüchteten Kristalle nach wie vor sehr klein, so daß nur ein sehr kleiner Teil des gezüchteten Materials für Anwendungszwecke nutzbar ist. Deshalb war es das zentrale Thema dieser Arbeit, die Ausdehnung unverzwilligter Bereiche in den Kristallen zu vergrößern. Dazu wurden systematische Untersuchungen durchgeführt, um zu analysieren, inwiefern einzelne Kristallzüchtungsparameter die Ausbildung von Zwillingen nach (110) beeinflussen. Die

Kristalle wurden durch Ätzuntersuchung, Polarisationsmikroskopie und Röntgentopographie charakterisiert.

Da die Flächenwachstumsgeschwindigkeiten im günstigsten Fall ungefähr 150 $\mu\text{m}/\text{Tag}$ betragen [Bar02a], lag ein weiterer wesentlicher Aspekt in der möglichst genauen Bestimmung und dem Vergleich der Wachstumsraten verschiedener Flächen, da ein zwillingsfreies Wachstum mit einer möglichst hohen Flächenwachstumsgeschwindigkeit kombiniert werden sollte.

Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit konzentrieren sich auf die Kristallzüchtung von GaPO_4 und die Realstruktur-Charakterisierung der gezüchteten Kristalle. Da die Arbeiten insbesondere zu einer Reduzierung der Zwillinge führten, werden sie als eine wesentliche Voraussetzung für den Aufbau von piezoelektrischen Bauelementen betrachtet.

2. Physikalische Eigenschaften und technische Anwendungen

2.1 Piezoelektrische Eigenschaften und Anwendungsmöglichkeiten

Durch eine mechanische Spannung, die durch den mechanischen Spannungstensor (2. Stufe) $\{\sigma_{ij}\}$ ausgedrückt wird, kann eine elektrische Polarisation P_i hervorgerufen werden. Diese Erscheinung nennt man piezoelektrischer Effekt.

$$P_i = d_{ijk} \sigma_{jk} + d_{ijklm} \sigma_{jk} \sigma_{lm} + \dots$$

Der Tensor (3. Stufe) $\{d_{ijk}\}$ stellt den linearen piezoelektrischen Effekt dar, $\{d_{ijklm}\}$ den quadratischen piezoelektrischen Effekt usw. Um Experimente zu beschreiben, reicht aber normalerweise der lineare Anteil aus. Da der Spannungstensor symmetrisch ist, können die Komponenten d_{ijk} und d_{ikj} nicht unterschieden werden. Das bedeutet, daß $\{d_{ijk}\}$ in der zweiten und dritten Indexposition symmetrisch ist, also gilt $d_{ijk} = d_{ikj}$. Damit reduziert sich die Anzahl der unabhängigen Komponenten des Tensors dritter Stufe von 27 auf 18.

Die allgemeine Darstellung der 18 unabhängigen Tensorkomponenten erfolgt meistens in Form der Matrix d_{mn} , die aber trotz dieser Schreibweise einen Tensor dritter Stufe darstellt. Hierbei wird folgende Zuordnung getroffen:

$$i = m \quad i = 1, 2, 3$$

$$jj = n \quad j = 1, 2, 3$$

$$jk, kj = n \quad n = 4, 5, 6 \text{ für } j \neq k (j, k = 1, 2, 3), \text{ wobei folgende Konvention gilt:}$$

$$d_{123} = d_{132} = \frac{1}{2} d_{14}, \quad d_{113} = d_{131} = \frac{1}{2} d_{15} \quad \text{und} \quad d_{112} = d_{121} = \frac{1}{2} d_{16}.$$

Somit ergibt sich folgende Matrix:

$$\begin{pmatrix} d_{11} & d_{12} & d_{13} & d_{14} & d_{15} & d_{16} \\ d_{21} & d_{22} & d_{23} & d_{24} & d_{25} & d_{26} \\ d_{31} & d_{32} & d_{33} & d_{34} & d_{35} & d_{36} \end{pmatrix}.$$

GaPO₄ kristallisiert in der Kristallklasse 32. Werden die in dieser Kristallklasse möglichen Symmetriereduktionen durchgeführt, so erhält man die Matrix

$$\begin{pmatrix} d_{11} & -d_{11} & 0 & d_{14} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -d_{14} & -2d_{11} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}.$$

Es bleiben also nur zwei unabhängige Tensorkomponenten übrig [Hau83].

Piezoelektrische Materialien sind vor allem im Bereich der Oberflächenwellen(OFW)-Funksensorik von großer Bedeutung. Die Ausbreitungsgeschwindigkeit solcher akustischer Wellen beträgt typischerweise ca. 3500 m/s. Die Auslenkung dieser Wellen nimmt mit zunehmender Eindringtiefe in den Festkörper exponentiell ab. Auf piezoelektrischen Kristallen sind diese Auslenkungen mit elektrischen Feldern verknüpft. Das wird in OFW-Bauelementen ausgenutzt, die aus einem piezoelektrischen Substrat bestehen, auf dessen Oberfläche Metallstrukturen wie z. B. Interdigitalwandler aufgebracht sind. Liegt an einem Wandler eine Wechselspannung an, so wird diese aufgrund des inversen piezoelektrischen Effekts in eine periodische Verformung der Oberfläche des Kristalls umgewandelt, die sich wiederum als akustische Oberflächenwelle ausbreitet. Umgekehrt kann in einem Wandler diese Welle mittels des direkten piezoelektrischen Effekts wieder in eine elektrische Wechselspannung zurückgewandelt werden [tu-cla]. Ein Vorteil dieser OFW-Sensoren ist, daß sie als sogenannte passive Sensoren keine Zuleitungen oder Batterien benötigen und deshalb berührungslos über Funk abrufbar sind. Insbesondere im Hochtemperaturbereich, also z. B. für die Kontrolle der Temperatur oder anderer Meßgrößen in Öfen, Heizungen, Motoren oder an Fahrzeugbremsen ist der Einsatz von OFW-Sensorelementen möglich [Rei98].

Die gegenwärtig für die OFW-Technologie eingesetzten Standardmaterialien wie α -Quarz (SiO_2), Lithiumniobat (LiNbO_3), und Lithiumtantalat (LiTaO_3) sind jedoch für solche Hochtemperatur-Anwendungen nur bedingt tauglich. Somit ist es nötig, spezielle Hochtemperatur-OFW-Bauelemente zu entwickeln, wobei die vielversprechendsten Materialien Gallium(ortho)phosphat (GaPO_4) und die Gruppe der sogenannten Langasite ($\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ (LGS), $\text{La}_3\text{Ga}_{5.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_{14}$ (LGN), $\text{La}_3\text{Ga}_{5.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_{14}$ (LGT)) sind.

Im folgenden werden die für technische Anwendungen relevanten piezoelektrischen Tensorkomponenten sowie deren Abhängigkeit von der Temperatur betrachtet. Hierbei sollen die Vor- und Nachteile von GaPO_4 gegenüber anderen piezoelektrischen Materialien wie α -Quarz, Lithiumniobat (LiNbO_3), Lithiumtantalat (LiTaO_3) sowie LGS ($\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$) als ein Vertreter der Gruppe der Langasite herausgestellt werden. In Tab. 1 sind die piezoelektrischen Tensorkomponenten der Materialien zusammengefaßt. Ein Vergleich ergibt, daß bei Raumtemperatur die für die Anwendungen wichtigste piezoelektrische Tensorkomponente d_{11} des GaPO_4 etwa doppelt so groß wie die von Quarz ist. Schwerwiegender ist jedoch die Tatsache, daß der piezoelektrische Effekt bei α -Quarz ab ca. 300°C , also schon weit vor dem ersten auftretenden strukturellen Phasenübergang der Tiefquarz- in die Hochquarz-Phase bei

573°C, stark abnimmt, bevor er, wie in Abb. 1 zu sehen ist, am Phasenübergang endgültig verschwindet [Kre97, Wor00]. Bei GaPO₄ hingegen ist die Veränderung von d₁₁ bis zum Phasenübergang nur gering (etwa 10%) [Kre97, Rei01].

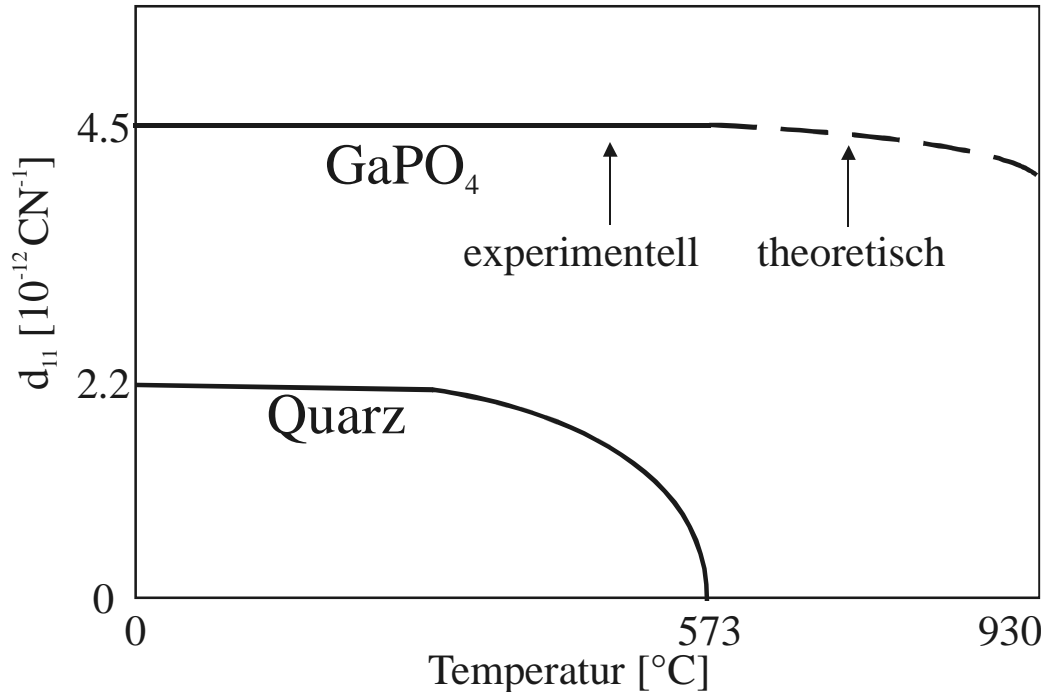


Abb. 1: Temperaturabhängigkeit der d_{11} -Tensorkomponente von Quarz und Galliumphosphat [nach Kre97, Wor00].

Lithiumtantalat, das einen deutlich stärkeren Piezoeffekt zeigt, ist dagegen wegen der niedrigen Curie-Temperatur bei ca. 600°C [Fur98] ungeeignet für Hochtemperaturanwendungen. Der Nachteil von Lithiumniobat für solche Anwendungen liegt in seiner Neigung zu Entmischungsreaktionen bei Temperaturen über 300°C [Hor98]. Demzufolge ist als vielversprechendstes piezoelektrisches Material im Hochtemperaturbereich neben GaPO₄ die Gruppe der Langasite zu nennen. Da diese Materialien keine Phasenumwandlung zwischen ihrem Schmelzpunkt (ca. 1470°C) und Raumtemperatur zeigen [Hor98], können sie aus der Schmelze gezüchtet werden [Uda02]. Ein weiterer Vorteil der Langasite gegenüber GaPO₄ sind die etwas größeren piezoelektrischen Tensorkomponenten (siehe Tab. 1). Andererseits haben einige Komponenten bei der Züchtung relativ hohe Dampfdrücke, so daß sich die Zusammensetzung der Schmelze sehr leicht ändert, was zu Problemen bei der Kristallzüchtung führt.

Welche der beiden Materialgruppen für zukünftige technische Anwendungen sich am geeignetsten erweist, ist nach heutigem Wissensstand nicht zu beantworten.

Tab. 1: Vergleich der piezoelektrischen Tensorkomponenten von Galliumphosphat, α -Quarz, Langasit, Lithiumniobat und Lithiumtantalat (in $10^{-12} \cdot \text{CN}^{-1}$).

	GaPO ₄ [Rei01]	α -Quarz [Bri85]	Langasit [Boh00]		LiNbO ₃ [efu02b]	LiTaO ₃ [efu02a]
e ₁₁	4.5	2.31	6.15 ± 0.2	e ₁₅	68	26
e ₁₄	1.9	0.727	-6.01 ± 0.7	e ₂₂	21	7
				e ₃₁	-1	-2
				e ₃₃	6	8

2.2 Kristallstruktur

Da GaPO₄ zu den III-V-Analoga des SiO₂ vom Typ MXO_4 ($M = \text{Ga, Fe, Mn, B, Y; } X = \text{As, P}$) gehört, kann die Struktur der unter Normalbedingungen stabilen Phase von der des Tiefquarz abgeleitet werden. Das zentrale Bauelement der SiO₂-Struktur ist das [SiO₄]-Tetraeder. Im Zentrum befindet sich ein von vier Sauerstoffatomen umgebenes Siliziumatom. Die Tetraeder sind über ihre Ecken miteinander räumlich verknüpft, so daß sich eine dreidimensionale Vernetzung ergibt, weshalb SiO₂ formal der Gruppe der Gerüstsilikate zugeordnet wird [Vog92].

Die GaPO₄-Struktur kann aus der des Tiefquarz abgeleitet werden, indem in Richtung der dreizähligen Achse alternierend vierwertige Siliziumatome durch dreiwertige Galliumatome bzw. fünfwertige Phosphoratome ersetzt werden. Damit ist die Ladungsneutralität gewährleistet und das Tetraeder bleibt insbesondere als das zentrale Bauteil in der GaPO₄-Struktur erhalten. Hieraus ergibt sich eine ungefähre Verdoppelung der Elementarzelle in Richtung der c-Achse verglichen mit der von SiO₂, während die Raumgruppe erhalten bleibt (P3₁21, Rechtsform bzw. P3₂21, Linksform). In den Abb. 2 und 3 ist die Struktur von SiO₂ der von GaPO₄ gegenübergestellt. Abb. 2 zeigt einen Vergleich der beiden Elementarzellen, wobei zur Verdeutlichung in Richtung der c-Achse zwei SiO₂-Elementarzellen übereinandergestellt sind. Die Projektion auf eine Ebene senkrecht zur c-Achse ist in Abb. 3 gezeigt. Anhand dieser Darstellung sieht man, daß die a₀-Gitterparameter von SiO₂ und GaPO₄ annähernd gleich groß sind (Vgl. Tab. 2). Tab. 2 fasst die wichtigsten kristallographischen Daten der beiden Materialien zusammen.

Tab. 2: Kristallographische Daten von Tiefquarz und Galliumphosphat.

	GaPO ₄ [Bau84]	SiO ₂ [Oga87]
Raumgruppe	P3 ₁ 21	P3 ₂ 21
a ₀ [Å]	4.901(1)	4.910
c ₀ [Å]	11.048(1)	5.400
Volumen der Elementarzelle [Å ³]	229.8	112.740
Formeleinheiten pro Elementarzelle	3	3

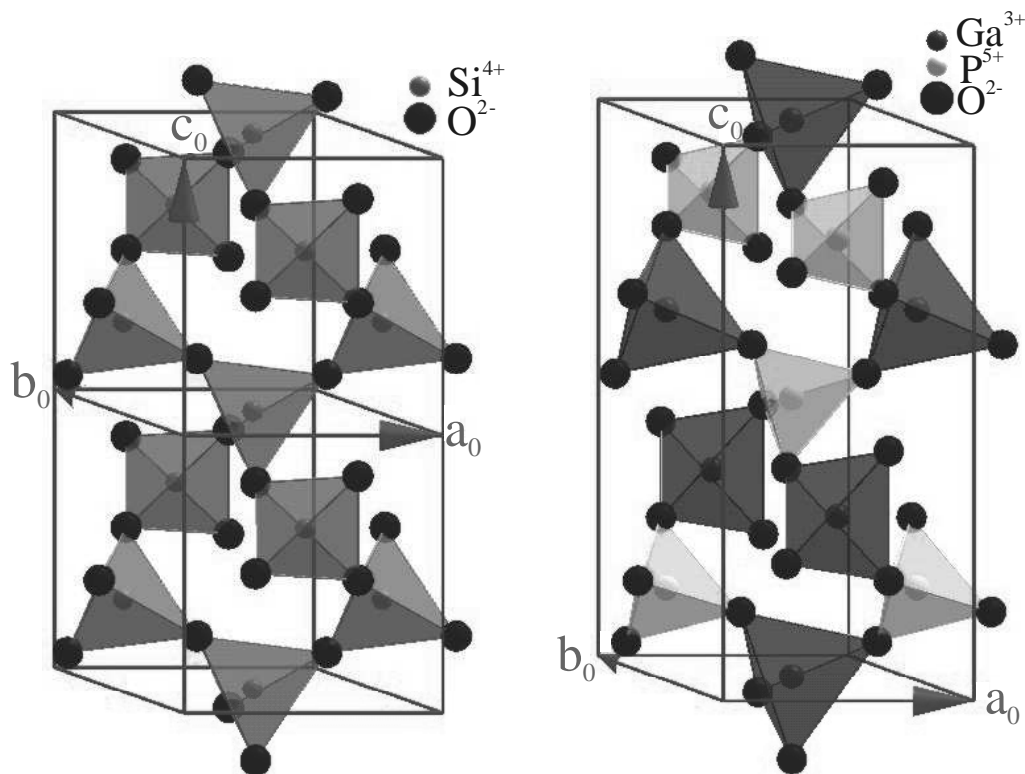


Abb. 2: Vergleich der bei Raumtemperatur stabilen Kristallstrukturen von SiO₂ (links) und GaPO₄ (rechts). Zur Verdeutlichung der verschiedenen Gitterparameter in Richtung der Hauptachse sind zwei SiO₂-Elementarzellen und eine GaPO₄-Elementarzelle abgebildet. Zur besseren Unterscheidung sind die Tetraeder mit unterschiedlichen Grautönen markiert.

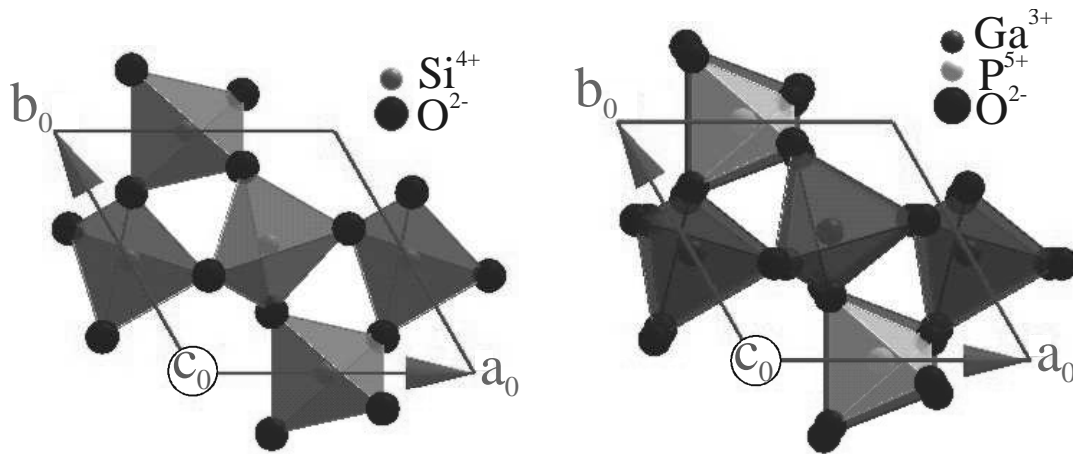


Abb. 3: Projektion der Elementarzellen von SiO_2 (links) und GaPO_4 (rechts) auf eine Ebene senkrecht zur c -Achse. Zur besseren Unterscheidung sind die Tetraeder mit verschiedenen Grautönen markiert.

2.3 Phasenumwandlungen

GaPO_4 zeigt, im Gegensatz zu SiO_2 , neben der bei Raumtemperatur stabilen Tiefquarz-analogen Phase (RG: P3_121 bzw. P3_221), nur noch die Hoch- und Tieftemperaturform einer Modifikation, deren Strukturen aus der Cristobalit-Form ableitbar sind (Raumgruppe C222_1 bzw. $\text{F}\bar{4}3\text{m}$). Die Existenz dieser Phasen wurde auch in eigenen Differenzthermoanalysen (DTA) und Pulverdiffraktionsmessungen verifiziert. Die Angaben für den Stabilitätsbereich der Tiefquarzphase von GaPO_4 variieren, wobei 930°C [Sha56] bzw. 970°C [Bar99a, Wor00] als Übergangstemperaturen angegeben werden. Bei Temperaturen über 970°C ist die Hochcristobalit-analoge Phase thermodynamisch stabiler. Die Rückumwandlung in die Tiefquarz-analoge Phase beim Abkühlen ist kinetisch gehemmt, so daß diese nicht immer beobachtet wird. Zur Verdeutlichung ist in Abb. 4 zu sehen, daß es beim Abkühlen manchmal zu einer teilweisen Umwandlung in die Tiefquarz-analoge Phase bei ca. 900°C kommen kann. Beim weiteren Abkühlen geht die Hochcristobalit-analoge Phase bei ca. 590°C in die Tiefcristobalit-analoge Phase über. Dieser displazive Phasenübergang ist reversibel, wobei die Rückumwandlung bei ca. 620°C beobachtet wird, also eine deutliche Hysterese auftritt. Bei einer erneuten Temperaturerhöhung tritt bei 800°C eine exotherme Umwandlung der Hochcristobalit-analogen Phase in die Tiefquarz-analoge Phase auf. Dieser Rückfall in die thermodynamisch stabile Phase konnte auch beim Tempern bei anderen Temperaturen im Bereich $720^\circ\text{C} \leq T \leq 920^\circ\text{C}$ beobachtet werden. Jedoch läuft die Umwandlung aufgrund

kinetischer und thermodynamischer Einflüsse nur bei Temperaturen von etwa 800°C vollständig ab, während bei den jeweils anderen Temperaturen die Zeitkonstanten der Umwandlung sehr groß werden [Bar99a].

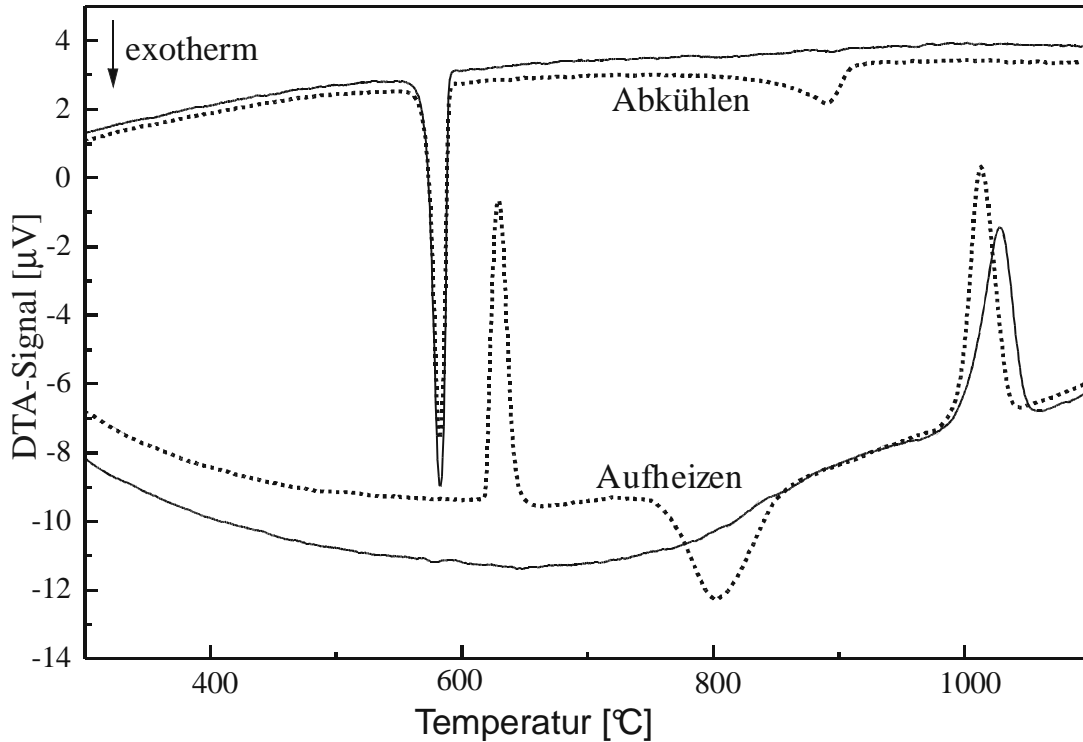


Abb. 4: DTA-Messung von GaPO₄. Die durchgezogenen Linien entsprechen dem ersten Aufheiz-Abkühl-Zyklus, die gestrichelten dem zweiten Zyklus. Die Aufheiz- und Abkühlraten betragen jeweils 5 K/min [nach Bar99a].

Da die technische Ausnutzung des piezoelektrischen Effekts an die Tiefquarz-analoge Phase gebunden ist, kommt der Frage nach deren Existenzgebiet eine besondere Bedeutung zu. Entscheidend für die Existenz der Tiefquarz-analogen Phase in den III-V-Analoga des SiO₂ mit der Formel MXO₄ ist die Größe der M-O-X Bindungswinkel θ_1 und θ_2 (siehe Abb. 5). Je kleiner diese Winkel sind, umso stärker sind die Tetraederketten verzerrt. Daraus ergibt sich eine stärkere Verkipfung der MO₄- bzw. XO₄-Tetraeder δ_1 und δ_2 gegenüber ihrer Ideallage in einer Hochquarz-analogen Struktur. Aus theoretischen Überlegungen folgt, daß der Tiefquarz-Hochquarz-Übergang nicht auftritt, wenn $\delta_{1,2} \geq 22^\circ$ bzw. $\theta_{1,2} \leq 136^\circ$ beträgt. Für GaPO₄ folgt aus der Verkipfung der [PO₄]-Tetraeder ($\delta_1 = 25.7^\circ$) sowie der [GaO₄]-Tetraeder ($\delta_2 = 20.8^\circ$) (Abb. 5) ein mittlerer Verkipfungswinkel von etwa 23.3°, der damit deutlich über dem Grenzwinkel von $\delta = 22^\circ$ liegt. Demzufolge existiert bei GaPO₄ keine Hochquarz-analoge Modifikation [Phi94; Phi96]. Der Stabilitätsbereich der Tiefquarz-

analogen Phase ist gegenüber SiO_2 deutlich zu höheren Temperaturen verschoben, so daß dann ein direkter Übergang in die Hochcristobalit-analoge Phase erfolgt.

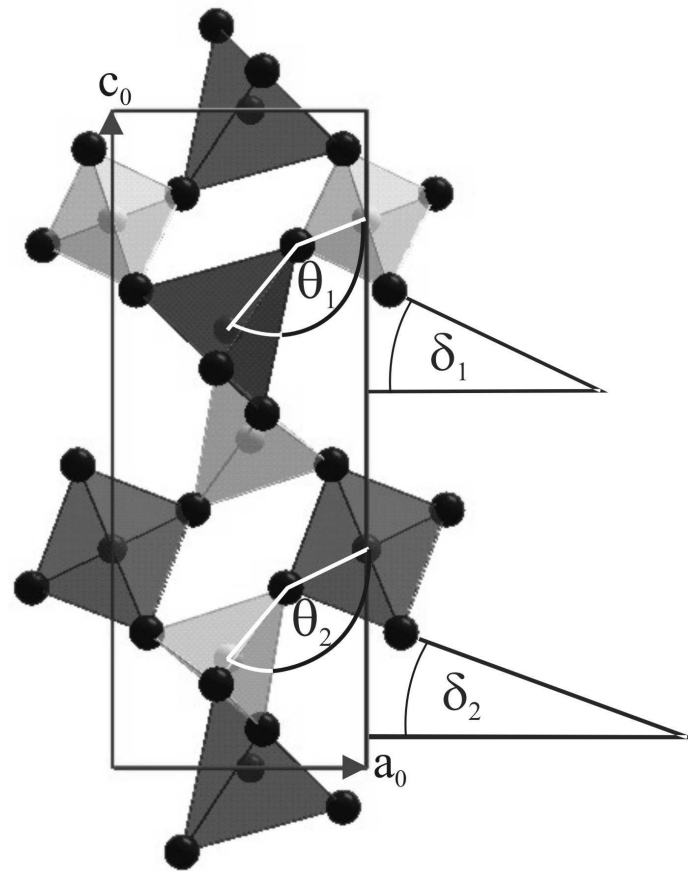


Abb. 5: Ga-O-P Bindungswinkel sowie Verkippungswinkel der Tetraeder in der Tiefquarz-analogen Modifikation von GaPO_4 [Phi94, Phi96].

Eine für die Kristallzuchtung wesentliche Konsequenz der Existenz dieser Phasenumwandlungen ist, daß GaPO_4 -Einkristalle nicht aus der Schmelze gezüchtet werden können. Deshalb muß die Einkristallzuchtung aus der Lösung erfolgen.

3. Hydrothermalsynthese von GaPO₄

3.1 Thermodynamische Grundlagen

Zur Betrachtung der thermodynamischen Grundlagen der Kristallzüchtung von GaPO₄ soll zunächst von der Existenz eines geschlossenen Systems ausgegangen werden. Dieses ist dadurch definiert, daß Energieaustausch erlaubt, aber kein Stoffaustausch möglich ist. Der Gleichgewichtszustand dieses Systems ist durch ein Minimum seiner Freien Enthalpie G gekennzeichnet. Somit erhält man zur Beschreibung des Gleichgewichtszustands für den einfachen Fall des Ein-Stoff-Systems:

$$dG = VdP - SdT = 0$$

(V: Volumen, P: Druck, S: Entropie und T: Temperatur).

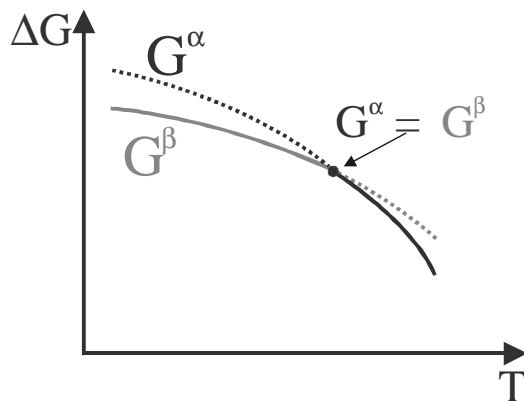


Abb. 6: Temperaturabhängigkeit der Freien Enthalpie zweier Phasen α und β bei konstantem Druck.

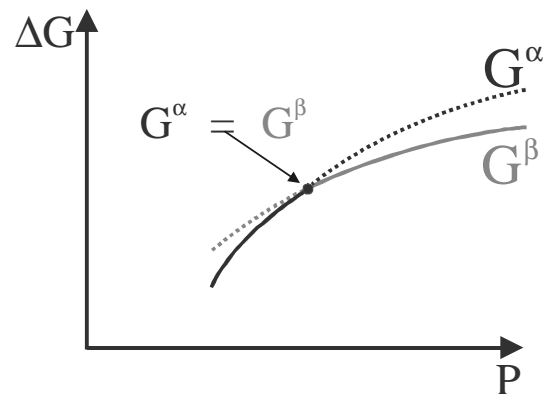


Abb. 7: Druckabhängigkeit der Freien Enthalpie zweier Phasen α und β bei konstanter Temperatur.

In den Abb. 6 und 7 ist die Freie Enthalpie jeweils als Funktion der Temperatur bei konstantem Druck bzw. als Funktion des Druckes bei konstanter Temperatur dargestellt. Die jeweils stabile Phase ist dabei durch die durchgezogene Linie gekennzeichnet. Durch die Änderung des Zustandsparameters P bzw. T kann eine Phase in die jeweils andere überführt werden.

Da die Kristallzüchtung aus der Lösung im allgemeinen mindestens ein Zwei-Stoff-System voraussetzt, müssen die Gleichgewichtsbedingungen für ein solches Zwei-Stoff-System gefunden werden. Dazu muß zusätzlich der Materialaustausch zwischen den

Komponenten des Systems berücksichtigt werden, so daß sich für den Gleichgewichtszustand folgende Gleichung ergibt:

$$dG = VdP - SdT + \sum_i \mu_i \cdot dn_i = 0.$$

Dabei ist μ_i das chemische Potential und n_i die Stoffmenge der i-ten Komponente.

Für die Überschreitung des Gleichgewichts zwischen der Lösung und dem Kristall ergeben sich daraus verschiedene Möglichkeiten. Erstens kann man die Stoffmengen beeinflussen. Unter dem Aspekt der Entstehung der kristallinen Phase kann also z. B. dem System eine bestimmte Menge des Lösungsmittels entzogen werden. Unter hydrothermalen Bedingungen ist dies aber technisch schwer zu realisieren. Weiterhin kann man die Temperatur ändern. Grundsätzlich wichtig ist die fehlende Mischbarkeit der Kristallphase mit dem Lösungsmittel, was bei der Suche nach einem geeigneten Lösungsmittel berücksichtigt werden muß. Unter dieser Voraussetzung wird der Verlauf der Löslichkeitskurve durch die Van't Hoff'sche Gleichung beschrieben:

$$\frac{d \ln x^e}{dT^e} = \frac{dh^e}{RT^{e2}}.$$

Dabei bezeichnen T^e die Sättigungstemperatur, x^e den Molenbruch der gelösten Komponente in der gesättigten Lösung, R die universelle Gaskonstante und Δh^e die Lösungswärme, die nötig ist, um ein Mol der betreffenden Komponente aus der Kristallphase in die gesättigte Lösung zu überführen. Allgemein gilt, daß Δh^e relativ groß ist, womit folgt, daß sich die Löslichkeit relativ stark mit der Temperatur ändert. Das bedeutet allgemein, daß sowohl zeitliche als auch lokale Temperaturänderungen eine vielversprechende Regelgröße für die Züchtung aus der Lösung sind.

Diskutiert man die Abhängigkeit der Löslichkeit vom Druck, so ist von folgender Gleichung auszugehen:

$$\frac{\partial \ln x^e}{\partial P^e} = \frac{-\Delta V^e}{RT^e},$$

wobei ΔV die Differenz der partiellen Molvolumina der gelösten Komponente in Lösung bzw. als feste Phase sind. Die Löslichkeit kann, abhängig vom Vorzeichen von ΔV bei Drucksteigerung sowohl zu-, als auch abnehmen. Da ΔV jedoch im allgemeinen sehr klein ist, existiert nur eine sehr geringe Abhängigkeit der Löslichkeit vom Druck, so daß Druckänderungen für die Kristallzüchtung aus der Lösung eher ungeeignete Parameter sind.

Unter hydrothermalen Bedingungen ist auch aus apparativen Gründen der Dampfdruck über der Lösung von Bedeutung. Dieser wird durch die Clapeyron'sche

Gleichung beschrieben. Zunächst wird von der allgemeinen Gleichung ausgegangen, die für jedes beliebige Phasengleichgewicht eines Ein-Stoff-Systems gilt:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta S_m}{\Delta V_m}.$$

Dabei sind ΔS_m die Änderung der molaren Entropie des Systems während des Phasenübergangs und ΔV_m die Änderung des molaren Volumens des Systems während des Phasenübergangs. Wird nun der hier interessierende Fall der Phasengrenzlinie flüssig-gasförmig diskutiert, so lautet die Gleichung demzufolge:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta_v H}{T \Delta_v V}.$$

Hierbei ist $\Delta_v H/T$ die molare Verdampfungsentropie eines Stoffes bei der Temperatur T und $\Delta_v V$ die Änderung des molaren Volumens während des Phasenübergangs flüssig-gasförmig. Da alle Werte auf der rechten Seite der Gleichung immer einen positiven Wert haben, ist dP/dT ebenfalls immer positiv. Da das molare Volumen von Gasen viel größer als das von Flüssigkeiten ist, kann man näherungsweise

$$\Delta_v V = V_m(g) - V_m(l) \approx V_m(g)$$

annehmen. Setzt man ein ideales Verhalten der Gasphase voraus, so folgt weiterhin:

$$V_m(g) = \frac{RT}{P}.$$

Werden diese beiden Näherungen in die Clapeyron'sche Gleichung eingesetzt, so ergibt sich die Clausius-Clapeyron'sche Gleichung:

$$\frac{1}{dT} \cdot \frac{dP}{P} = \frac{d \ln P}{dT} = \frac{\Delta_v H}{RT^2}$$

Mit der Annahme, daß die Verdampfungsenthalpie nicht von der Temperatur abhängt, kann die Gleichung integriert werden. So ergibt sich der Dampfdruck $P(T)$ über der Lösung aus

$$P = P^* \cdot \exp\left(-\frac{\Delta_v H}{R} \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T^*}\right)\right).$$

Hierbei ist P^* der Dampfdruck bei der Temperatur T^* , und entsprechend P der Dampfdruck bei der Temperatur T . Diese Gleichung beschreibt den Verlauf der Phasengrenzlinie flüssig-gasförmig, womit sich eine experimentelle Abhängigkeit der Dampfdruckkurve ergibt. Dabei ist im Einzelfall stets zu berücksichtigen, daß diese Gleichung nur eine Näherung und keine exakte Lösung ist, so daß der reale Druck unter Umständen deutlich vom theoretischen abweichen kann [Atk96, Mün69].

Die Clausius-Clapeyron'sche Gleichung beschreibt also das Gleichgewicht an der Phasengrenzlinie flüssig-gasförmig. Beide Phasen müssen gleichzeitig existieren. Das gilt bis zu einer bestimmten Temperatur, bei der die Dichte des Dampfes gleich der Dichte der flüssigen Phase ist und die Phasengrenzfläche somit verschwindet. Diese Temperatur ist die kritische Temperatur T_{krit} und der entsprechende Dampfdruck der kritische Druck P_{krit} . Oberhalb dieser Temperatur wird das Gefäß von einer Phase ausgefüllt und es existieren keine Grenzflächen mehr. Oberhalb dieser Temperatur ist die flüssige Phase verschwunden.

Im folgenden soll die Wichtigkeit des kritischen Punktes für die Hydrothermalsynthese am Beispiel von Wasser erläutert werden. In Abb. 8 ist das Druck-Temperatur-Diagramm von Wasser abgebildet. Die Linie Tr-K entspricht der Dampfdruckkurve des Wassers, wobei Tr der Tripelpunkt und K der kritische Punkt sind. Die Dampfdruckkurve beginnt im Tripelpunkt und endet im kritischen Punkt. Desweiteren sind Linien gleichen Volumens (Isochoren) bzw. gleicher Dichte eingetragen. Das Verhältnis der betreffenden Dichte zur Dichte 1 gcm^{-3} , also der Dichte von Wasser bei 4°C und 1 at wird als Füllungsgrad bezeichnet. Anhand der Isochoren kann nun bei bekanntem Füllungsgrad der Zustand im Autoklaven aus dem Diagramm entnommen werden.

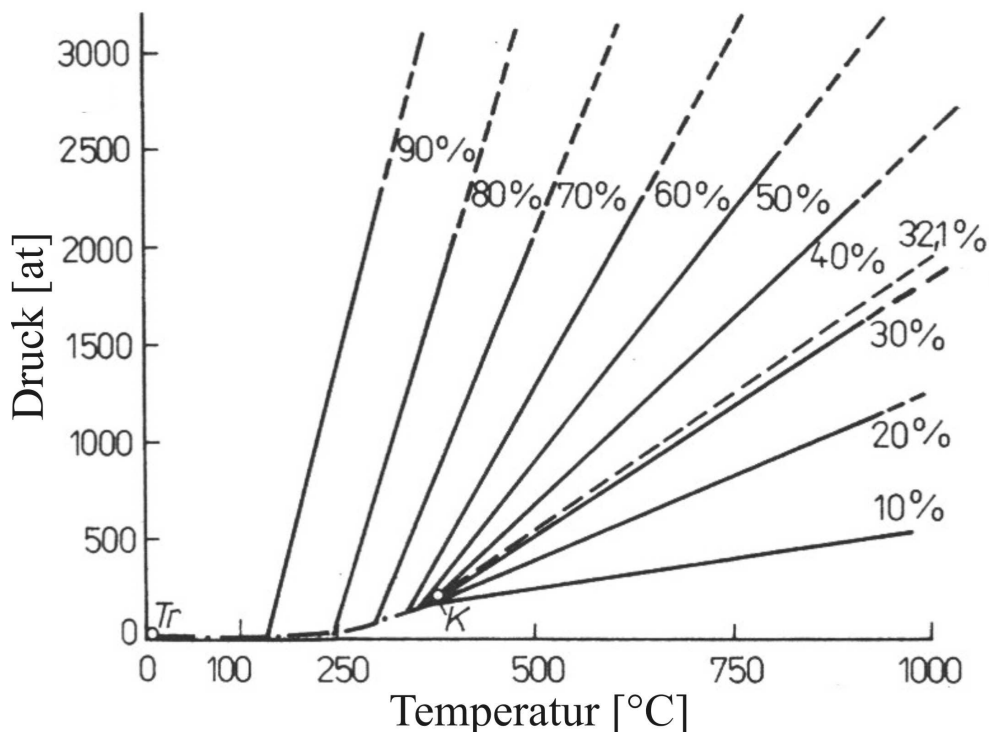


Abb. 8: Druck-Temperatur-Diagramm des Wassers mit Isochoren. Die Füllungsgrade sind in % angegeben. K ist der kritische Punkt. Die Isochore für die kritische Dichte ($\rho_{\text{krit}} = 0.321 \text{ gcm}^{-3}$) ist gestrichelt markiert [nach Wil88c].

Ist der Füllungsgrad kleiner als das Verhältnis der Dichte am kritischen Punkt zur Dichte bei Normalbedingungen, so wird vor dem Erreichen des kritischen Punktes das gesamte Volumen durch eine gasförmige Phase ausgefüllt. Ist der Füllungsgrad gleich dem Verhältnis, so gilt die Clausius-Clapeyron'sche Gleichung genau bis zum kritischen Punkt. Ist nun aber der Füllungsgrad größer als das Verhältnis der Dichte am kritischen Punkt zur Dichte bei Normalbedingungen, so ist bereits vor dem Erreichen des kritischen Punktes der gesamte Autoklav mit Flüssigkeit aufgefüllt, und man erhält mit steigender Temperatur eine sehr starke Druckzunahme bedingt durch den hohen Kompressionskoeffizienten. Der Füllungsgrad ist also für die technischen Anwendungen sehr wichtig, da einerseits aus apparativen Gründen ein zu hoher Druck vermieden werden soll und andererseits in vielen Fällen für die Zwecke der Kristallzüchtung die flüssige Phase existieren soll.

3.2 Wachstumskinetik

Für die GaPO_4 -Kristallzüchtung, die aus konzentrierter H_3PO_4 unter hydrothermalen Bedingungen erfolgen soll, sind die allgemeinen Gesetze des Kristallwachstums aus der Lösung ebenfalls gültig. Entsprechend wird angenommen, daß der wachsende Kristall ebenmäßig begrenzt ist und die Wachstumsgeschwindigkeit durch die 2-dimensionale Keimbildung neuer Schichten limitiert ist, während das laterale Auswachsen der Schichten sehr schnell erfolgt [Til91]. Dies ist auf die Keimbildungsenergie zurückzuführen, die zunächst aufgebracht werden muß, um einen neuen Flächenkeim zu bilden. Nach Entstehung dieses Keims können weitere Teilchen an energetisch günstigen Positionen angelagert werden. Dieses einfache Modell gilt nur für perfekte atomar glatte Oberflächen und ist bei der Existenz von Realstrukturdefekten entsprechend modifiziert.

Wird nun der Konzentrationsverlauf der zu kristallisierenden Komponente direkt vor der Phasengrenze (Abb. 9) betrachtet, so beschreibt die (gestrichelte) Exponentialfunktion den Fall, daß die Diffusion als einziger Materialtransportmechanismus auftritt, und die (gestrichelte) Gerade mit der Steigung $\partial c/\partial z$ extrapoliert die Steigung von $z = 0$. Der Gradient der Konzentration an der Phasengrenze ergibt sich für den Fall einer sich verschiebenden Phasengrenze durch die Beziehung

$$v \cdot (c_s - c_l) = D \cdot \left. \frac{\partial c}{\partial z} \right|_{z=0},$$

wobei v die Flächenwachstumsgeschwindigkeit senkrecht zur Wachstumsfläche, c_1 die Konzentration von GaPO_4 in der Lösung an der Phasengrenze, c_s die Konzentration von GaPO_4 im Festkörper an der Phasengrenze und D der Diffusionskoeffizient ist.

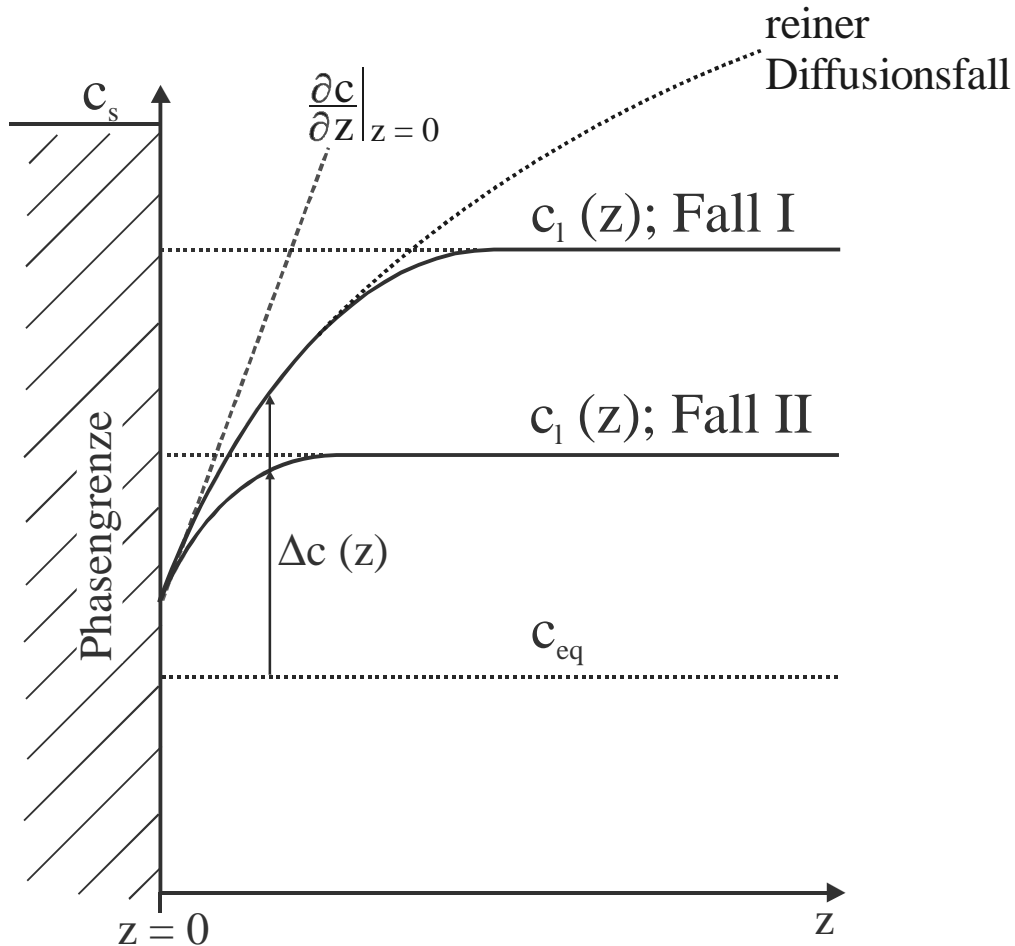


Abb. 9: Konzentrationsverlauf vor der Phasengrenze ohne (Fall I) und mit zusätzlicher (Fall II) Durchmischung.

Unter den üblichen beim Kristallwachstum auftretenden Bedingungen tritt außer der Diffusion auch ein konvektiver Materialtransport auf, dessen Anteil mit zunehmender Entfernung von der Grenzfläche größer wird. Deshalb ist der Konzentrationsverlauf in der Lösung durch eine Kurve beschrieben, deren Verlauf in Abb. 9 gezeigt wird. In genügend großer Entfernung von der Phasengrenze ist die Konzentration nahezu konstant, da die Konvektion zu einem Konzentrationsausgleich führt. Dieser Verlauf wird durch Fall I dargestellt. Wird nun die konvektive Durchmischung in der Nähe der Phasengrenze weiter erhöht, so wird die Übersättigung vor der Phasengrenze dadurch kleiner. Die Konzentrationskurve „knickt“ früher ab und der Ausgleich durch die Konvektion vollzieht sich also grenzflächennäher (Fall II).

Die Keimbildungshäufigkeit erhöht sich mit Konzentration c_1 der Lösung vor der Phasengrenze. Für das Kristallwachstum gilt:

$$c_1 > c_{eq}.$$

Hierbei ist c_{eq} die Gleichgewichtskonzentration.

Einerseits ist die Übersättigung $c_1 - c_{eq}$ direkt vor der Phasengrenze kleiner als in einem gewissen Abstand davor, da sich direkt vor der Phasengrenze die Konzentration der Lösung durch den Einbau in den Kristall verringert (Abb. 9).

Andererseits erhöht sich die gesamte Übersättigung in der Lösung vor der Phasengrenze, wenn der Materialtransport zu groß ist. Dies kann zu einer höheren Flächenkeimbildungsrate führen. Durch die lokal erhöhte Übersättigung steigt damit das Risiko, daß neue Schichten entstehen, bevor die darunter liegende Schicht ausgewachsen ist. Das heißt, daß sich lokal das Profil der Fläche erhöht. Dieses Phänomen ist in Abb. 10 modellartig dargestellt [Bar02a]. Somit steigt auch die Wahrscheinlichkeit der Entstehung von Lösungseinschlüssen, die sich in die entstehenden Klüfte einlagern und vom wachsenden Kristall umschlossen werden. Deshalb ist es wichtig, die lokal erhöhte Übersättigung zu verringern. Das gelingt durch eine verstärkte Konvektion im Züchtungsgefäß, was in Abb. 9 durch den Fall II dargestellt wird. Damit verringert sich die Wahrscheinlichkeit von Lösungseinschlüssen. Eine zusätzliche Durchmischung wird zum Beispiel durch eine Keimrotation erreicht. Dies führt zu einer kontinuierlichen Relativbewegung zwischen fester und flüssiger Phase und somit zu einer stärkeren Durchmischung in der Konzentrationsgrenzschicht [Ros81].

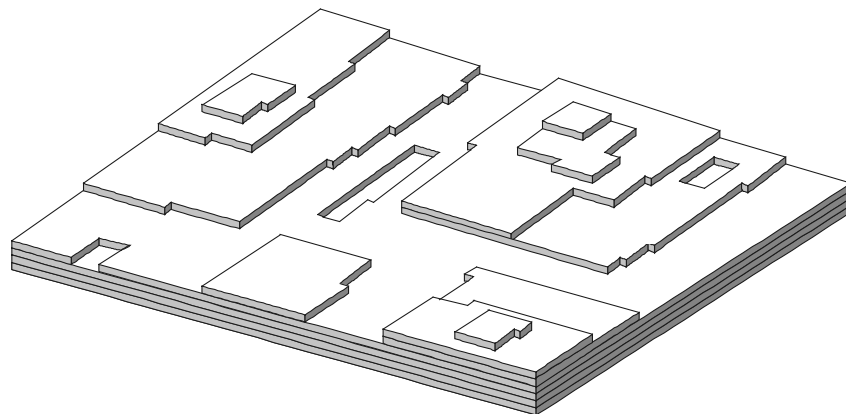


Abb. 10: Grenzschicht-Modell, das die Voraussetzung für den Einbau von Lösungseinschlüssen darstellt. Durch die Entstehung neuer Lagen, bevor die alten ausgewachsen sind, entstehen Klüfte, in denen Lösungstropfen Platz finden können [nach Bar02a].

3.3 Methoden zur Einkristallzüchtung von GaPO₄

Wegen der im Abschnitt 2.3 beschriebenen Phasenumwandlung von der Tiefquarz-analogen Phase in die dem Hochcristobalit analogen Phase ist es nicht möglich, GaPO₄ aus der Schmelze zu züchten. Die Konsequenz ist, daß die Einkristallzüchtung von GaPO₄ aus der Lösung erfolgen muss. Üblicherweise werden zur Züchtung von GaPO₄ stark saure Lösungen benutzt, nämlich wässrige Lösungen von H₃PO₄, H₂SO₄ und HCl [Hir86, Pal96, Goi85, Zve94, Lit87].

Für alle drei genannten Lösungsmittel sind die Löslichkeiten für die Einkristallzüchtung von GaPO₄ ausreichend hoch. Es werden jedoch bei allen drei Lösungsmitteln Anisotropien der Wachstumsgeschwindigkeit beobachtet. Vom Standpunkt der Reinheit der entstehenden Kristalle erscheint es aber sinnvoll, die Anzahl der bei der Züchtung beteiligten Elemente möglichst gering zu halten. Unter diesem Aspekt ist die Verwendung von H₃PO₄ als Lösungsmittel der Verwendung der anderen genannten Lösungsmittel vorzuziehen.

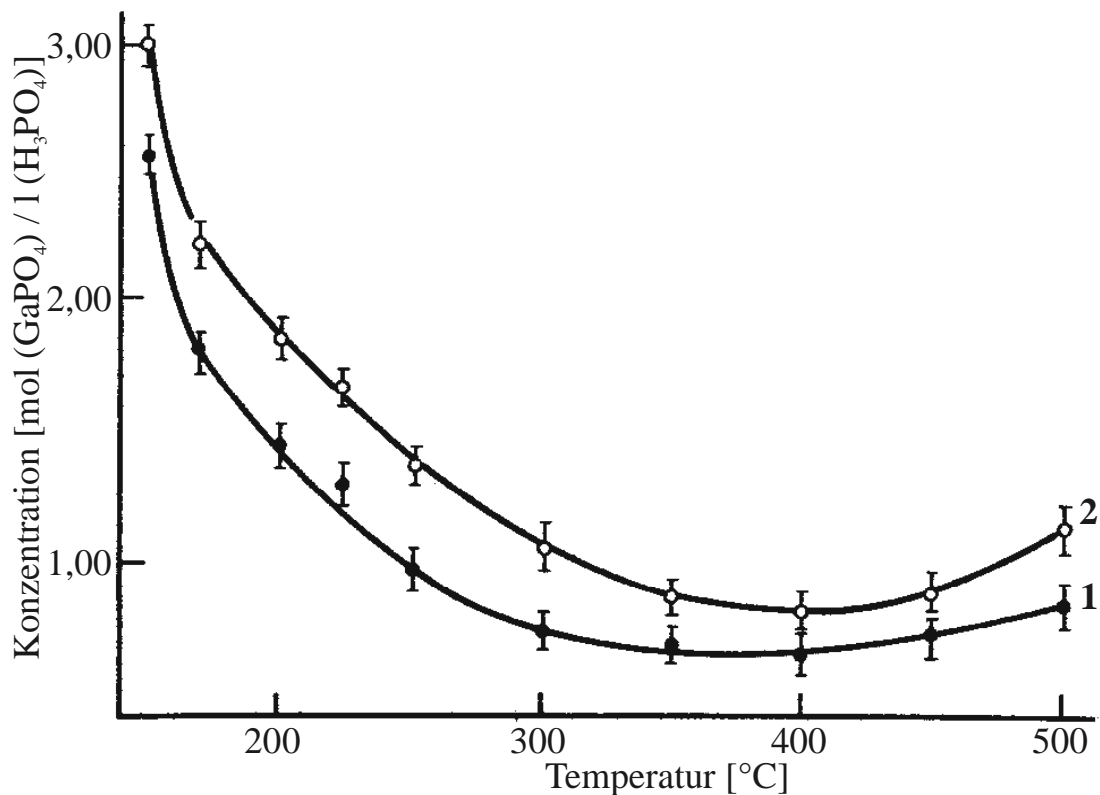


Abb. 11: Temperatur-Löslichkeitsdiagramm von GaPO₄ in 6 molarer (1) und 7.5 molarer (2) Phosphorsäure [nach Lit87].

Im für das Kristallwachstum günstigen Bereich (ab ca. 150°C) zeigt GaPO₄ in wässrigen Lösungen der Phosphorsäure mit verschiedenen Säurekonzentrationen zunächst einen negativen Temperaturkoeffizienten der Löslichkeit. In so einem Fall spricht man auch von retrograder Löslichkeit. Mit zunehmender Temperatur wird der Betrag dieses Temperaturkoeffizienten kleiner, bis ein Minimum der Löslichkeit erreicht wird. Dieses Minimum der Löslichkeitskurve variiert mit der Konzentration der Phosphorsäure wie in Abb. 11 zu sehen ist. Bei weiterer Erhöhung der Temperatur steigt die Löslichkeit dann wieder an. Kurve 1 dieser Abbildung zeigt die Löslichkeitskurve von GaPO₄ in 6 molarer Phosphorsäure und Kurve 2 in 7.5 molarer Phosphorsäure [Lit87]. In der Abbildung ist zu sehen, daß die Löslichkeit bei gleicher Temperatur steigt, wenn die Konzentration der Phosphorsäure steigt.

Die aus der Literatur bekannten Löslichkeitskurven [Hir86, Pal96, Goi85, Zve94, Lit87] weichen jedoch bezüglich der Meßwerte voneinander ab, so daß es notwendig ist, eigene Löslichkeitskurven zu bestimmen.

Für die Züchtung von GaPO₄ aus der Phosphorsäure gilt für den Temperaturbereich, in dem die Löslichkeit für die Kristallzüchtung ausreichend groß ist:

$$\frac{P_{\text{Lösung}}}{P_{\text{atm}}} > 1.$$

Für die technische Beherrschung der Züchtung ist der Füllungsgrad wichtig, der im Abschnitt 3.1 bereits eingehend behandelt wurde. Anhand der Isochoren (Linienverläufe gleichen Volumens bzw. gleicher Dichte) lässt sich bei bekanntem Füllungsgrad der Zustand im Autoklaven anhand des P-T-Diagramms (falls bekannt) entnehmen. Zu beachten ist, daß ein höherer Füllungsgrad bei einer Temperaturänderung eine größere, und ein geringerer Füllungsgrad eine kleinere Änderung bedingt, was in Abb. 12 deutlich wird. Das System AlPO₄ - 7.58 molare H₃PO₄ ist ein anschauliches und für unsere Züchtungsbedingungen gut vergleichbares Beispiel, da AlPO₄ (wie bereits im Punkt 2.2 diskutiert) ebenso wie GaPO₄ zu den III-V-Analoga von Tiefquarz gehört und AlPO₄ in verschiedenen Konzentrationen wässriger Lösungen der Phosphorsäure vergleichbare Löslichkeiten hat wie GaPO₄.

Für den konkreten Fall der GaPO₄-Züchtung im Bereich der retrograden Löslichkeit ergeben sich die in Abb. 13 schematisch dargestellten Möglichkeiten für das Kristallwachstum. Ausgehend von der Temperatur T' und der Konzentration c' kann die Kristallisation des in dem Lösungsmittel gelösten Gallium(ortho)phosphates erfolgen, indem die Gleichgewichtskurve überschritten wird. Es ergeben sich prinzipiell zwei verschiedene Möglichkeiten, GaPO₄-Einkristalle zu züchten.

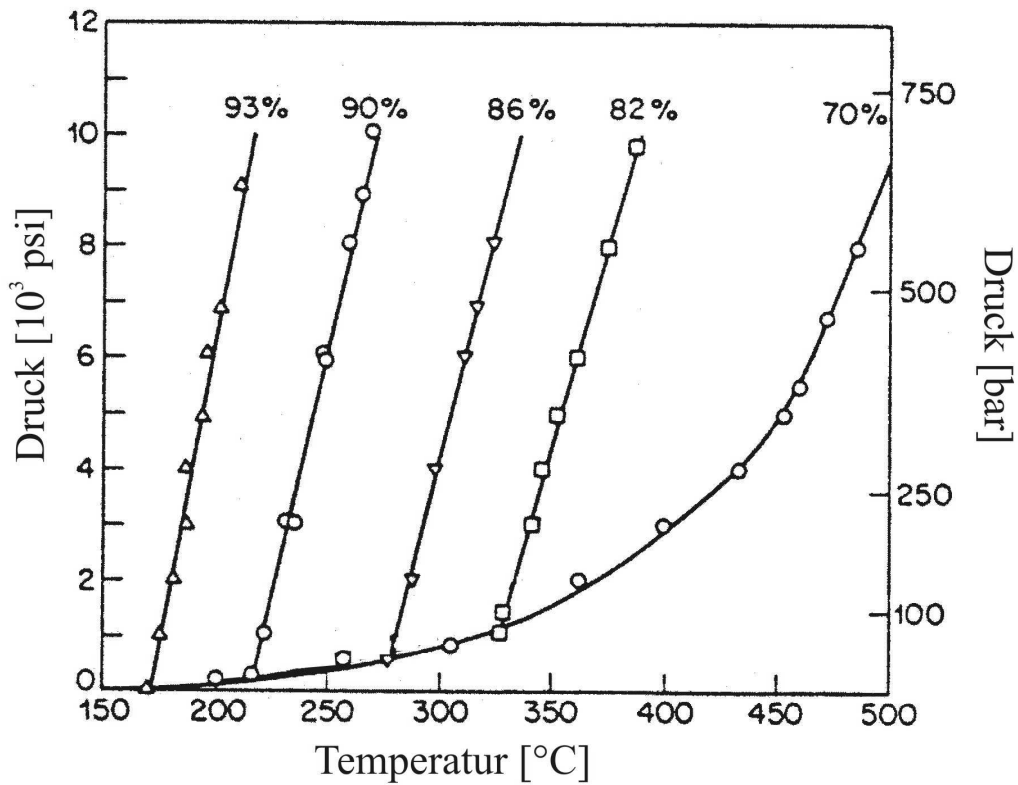


Abb. 12: Temperatur-Druck-Diagramm abhängig vom Füllungsgrad im System $\text{AlPO}_4\text{-}7.58$ molare H_3PO_4 [nachKol82].

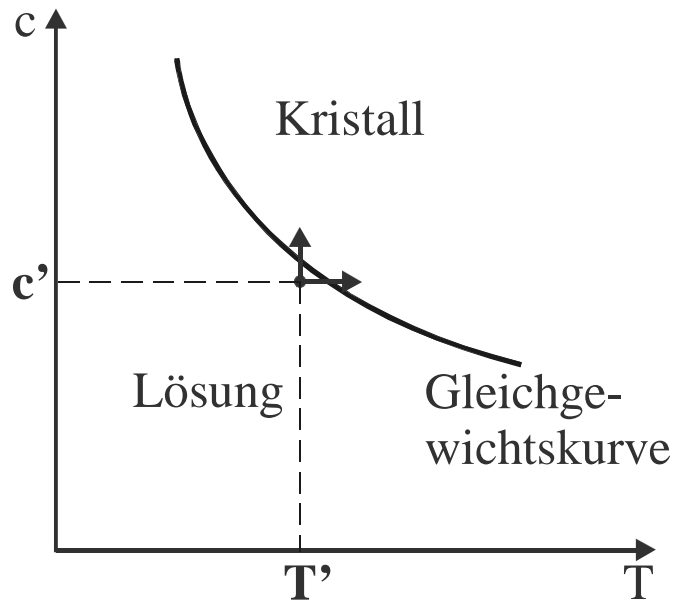


Abb. 13: Schematische Darstellung des Existenzbereiches des Kristalls bzw. der Lösung abhängig von der Temperatur und der Konzentration des gelösten Stoffes.

Geht man von einer untersättigten Lösung aus, kann die Gleichgewichtslinie Kristall-Lösung überschritten werden, indem die Konzentration des GaPO_4 erhöht, oder umgekehrt die des Lösungsmittels erniedrigt wird. Letzteres kann zum Beispiel durch Verdampfen des Lösungsmittels hervorgerufen werden. Dabei wird also die Konzentration c' des gelösten

Materials dadurch erhöht, daß dem System Lösungsmittel entzogen wird. Diese Methode eignet sich jedoch nicht für die Züchtung aus wässrigen Lösungen der Phosphorsäure unter hydrothermalen Bedingungen, da das Wasser und die reine Phosphorsäure, die das Lösungsmittel bilden, verschiedene Partialdampfdrucke besitzen, und es somit infolge ihrer inkongruenten Verdampfung zu einer Veränderung der Zusammensetzung des Lösungsmittels kommen würde. Das wiederum würde sich auf die Löslichkeiten auswirken und so zu undefinierten Wachstumsbedingungen führen, was nur mittels eines nicht angemessenen hohen apparativen Aufwandes ausgeglichen werden könnte.

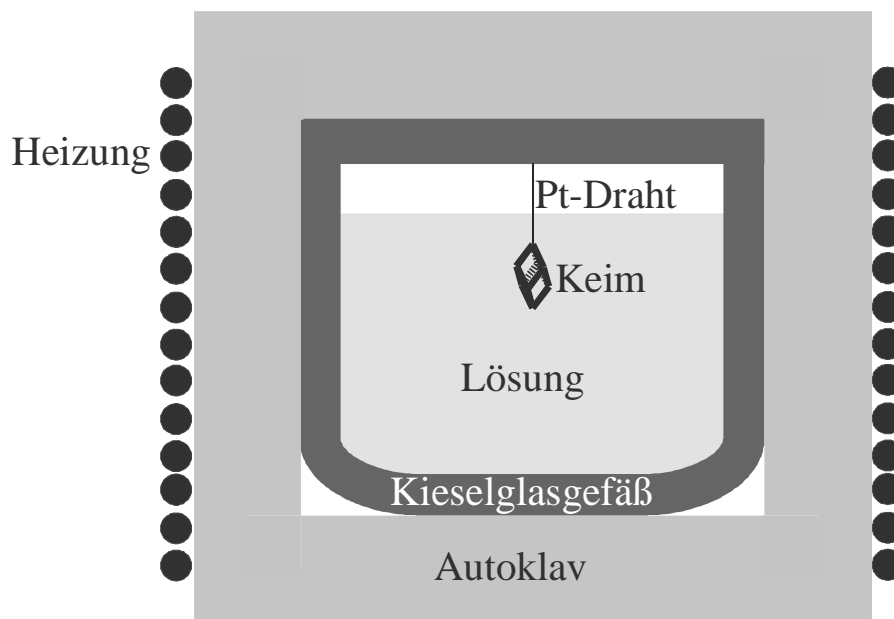


Abb. 14: Prinzip des Aufheizverfahrens. Die Gleichgewichtskurve wird durch langsames Aufheizen (= slow heating method) überschritten.

Die zweite Möglichkeit zur Überschreitung des Gleichgewichts besteht darin, die Temperatur einer gesättigten GaPO_4 -Lösung langsam zu erhöhen. Dieses Verfahren wird allgemein als SHT-Methode (slow heating method) bezeichnet (Abb. 14). Wenn es in der übersättigten Lösung zur Keimbildung kommt, sinken die Keime ab einer bestimmten Größe zu Boden. Man kann bei dieser Methode auch auf die spontane Keimbildung verzichten und statt dessen einen Keimkristall vorgeben. Aus den im Abschnitt 3.2 diskutierten Gründen sollte dieser Keimkristall zur besseren Durchmischung der Lösung rotieren. Ein Nachteil der SHT-Methode ist das erreichbare Gesamtvolumen der zu züchtenden Kristalle, das durch die absolute Löslichkeit des gelösten Stoffes und durch das Volumen der Lösung begrenzt wird. Allerdings ist anzumerken, daß wegen der relativ hohen Löslichkeiten des GaPO_4 dies keine wesentliche Einschränkung bezüglich der erreichbaren Kristallgröße ist. Jedoch ändert sich bei Anwendung dieser Methode die Wachstumstemperatur mit fortschreitender

Experimentdauer, was allgemein als nachteilig für die Einkristallzüchtung angesehen wird, da unterschiedliche Kristallbereiche (Sphären) unter verschiedenen Kristallisationsbedingungen entstehen. Diese Methode wird im Rahmen dieser Arbeit deshalb vor allem bei der Umkristallisation des (synthetisierten) GaPO_4 -Pulvers und bei der Herstellung von Keimkristallen verwendet.

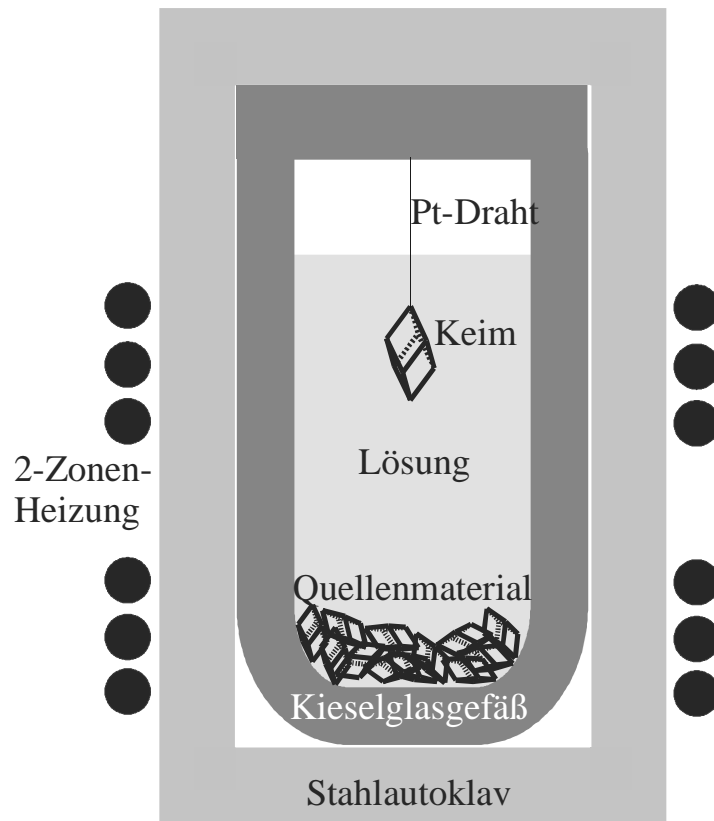


Abb. 15: Prinzip der Temperaturgradientenmethode. Im Falle von retrograder Löslichkeit muß die Keimtemperatur höher sein als die Quelltemperatur.

Eine weitere Möglichkeit zur Kristallzüchtung aus der Lösung ist die Anwendung der sogenannten Temperaturgradientenmethode, auch als ΔT -Methode oder Temperaturdifferenzmethode bezeichnet (Abb. 15). Mit dieser Methode können die genannten Nachteile der SHT-Methode kompensiert werden, indem neben dem Kristallisationsbereich in der Lösung noch eine zweite Zone im Züchtungsgefäß geschaffen wird, in der das Gleichgewicht in Richtung Lösung verschoben ist. Deshalb lösen sich dort befindliche Kristalle als Quellenmaterial für die Züchtung auf. Im Falle von retrograder Löslichkeit muß die Temperatur im Bereich der Auflösung des Quellenmaterials niedriger sein als im Wachstumsbereich. Gelangt die gesättigte Lösung in den Kristallisationsbereich, ist sie für die dort vorliegende Temperatur übersättigt und es kommt zur Kristallisation. Auch bei diesem Verfahren kann ein Keimkristall zum Wachstum vorgegeben werden. Die Vorteile der Temperaturdifferenz-

methode bestehen darin, daß die Wachstumstemperatur konstant gehalten werden kann, und im Vergleich zur SHT-Methode die erreichbare Kristallgröße nicht durch das Volumen der Lösung begrenzt wird, sondern nur durch die Masse des Quellenmaterials bzw. durch die Größe des Züchtungsgefäßes.

In Abb. 16 sind Dampfdruckkurven für die 50%ige, 75%ige und 85%ige Phosphorsäure dargestellt. Da die für die Kristallzüchtung von GaPO_4 geeigneten Temperaturen über dem Siedepunkt der Phosphorsäure liegen, ist es also nötig, in geschlossenen Gefäßen zu züchten, um so das Verdampfen des Lösungsmittels zu verhindern. Entsprechend der genormten Definitionen liegen also hydrothermale Bedingungen vor.

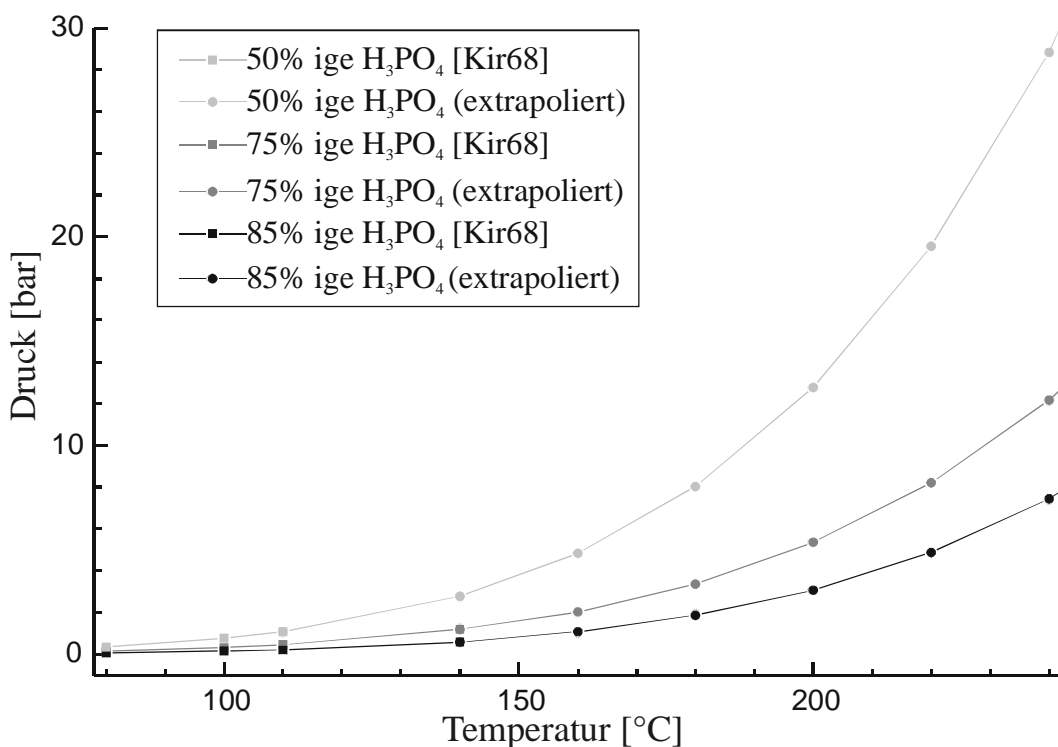


Abb. 16: Dampfdruckkurven von 50, 75 und 85%iger Phosphorsäure. Literaturdaten lagen bis 140°C vor [Kir68]. Für Temperaturen größer als 140°C wurden die Kurven extrapoliert.

Dabei muß das Material, aus dem das Züchtungsgefäß besteht, gegen die als Lösungsmittel verwendete Phosphorsäure bei den Züchtungstemperaturen chemisch resistent sein. Deshalb müssen die zur Hydrothermalsynthese verwendeten Autoklaven mit einem gegen die Phosphorsäure inerten Material wie zum Beispiel Platin ausgekleidet werden [Zve94]. Alternativ zu dieser sehr teuren Lösung können jedoch wegen der relativ moderaten Dampfdrücke auch wesentlich billigere geschlossene Kieselglasgefäße verwendet werden [Phi93].

Da die ΔT -Methode als die für die GaPO_4 -Züchtung am besten geeignete Methode betrachtet werden kann, sollen nachfolgend die Transportmechanismen für verschiedene Fälle diskutiert werden, die aus der unterschiedlichen Richtung des aufgeprägten Temperaturgradienten resultieren.

Ein wichtiger Mechanismus des Materialtransports in der Lösung in Gegenwart eines Temperaturgradienten ist die Auftriebskonvektion $\rho = \rho(T, c)$, die durch Dichtegradienten in der Lösung hervorgerufen wird, die wiederum aus der thermischen Expansion sowie Konzentrationsgradienten resultieren. Eine Kenngröße für die Stärke dieser thermischen Konvektion ist die Grashof-Zahl:

$$N_{\text{Gr}} = \frac{g \beta \Delta T L^3}{\nu_0^2},$$

wobei g die Erdbeschleunigung, β der thermische Expansionskoeffizient, ΔT die Temperaturdifferenz, L eine für die Anordnung charakteristische Länge und ν_0 die kinematische Viskosität ist. Mit der Grashof-Zahl N_{Gr} wird das Verhältnis der durch die Temperaturunterschiede hervorgerufenen Auftriebskraft zur Reibungskraft ausgedrückt, so daß eine große Grashof-Zahl einer starken Konvektion entspricht. Eine weitere wichtige Kenngröße zur Diskussion der Materialtransportverhältnisse in der Lösung ist die Prandtl-Zahl N_{Pr} , die eine reine Materialkonstante ist:

$$N_{\text{Pr}} = \frac{\nu_0}{\lambda_0}.$$

Hierbei ist λ_0 die mittlere Temperaturleitzahl. N_{Pr} beschreibt das Verhältnis von konvektivem Wärmetransport zu diffusivem Wärmetransport [Wil88b].

Für die im Rahmen der vorliegenden Arbeit durchgeführten Experimente gab es aufgrund apparativer Vorgaben nur die Möglichkeit der Verwendung eines senkrecht gerichteten Temperaturgradienten. Unter Berücksichtigung des positiven Wärmeausdehnungskoeffizienten der konzentrierten Phosphorsäurelösung gibt es nun zwei mögliche Anordnungen von Keim bzw. wachsendem Kristall und aufzulösendem Quellenmaterial in der Lösung (Abb. 17). Zum ersten gibt es die Möglichkeit, von außen einen nach oben, d. h. entgegen der Erdbeschleunigung gerichteten Temperaturgradienten aufzuprägen. Wegen der retrograden Löslichkeit im für die Kristallzüchtung gewählten Temperaturbereich, muß man hier bei Anwendung der Temperaturgradientenmethode den Keim im oberen Teil der Lösung aufhängen, während sich das Quellenmaterial im unteren Bereich befinden muß. Das bedeutet, daß sowohl der durch die thermische Expansion hervorgerufene Dichtegradient $\text{grad } \rho(T)$, als auch der solutale Dichtegradient $\text{grad } \rho(c)$ nach unten, das heißt parallel zur

Erdbeschleunigung \vec{g} gerichtet sind. Das hat zur Folge, daß der gesamte resultierende Dichtegradient in diese Richtung zeigt. Das hat zur Konsequenz, daß sich in der Lösung eine stabile Schichtung einstellt. Das heißt für den Fall des von außen aufgeprägten nach oben gerichteten Temperaturgradienten, daß sich im Züchtungsgefäß unter Berücksichtigung der axialen Temperaturverhältnisse keine thermische Konvektion einstellt. Im zweiten denkbaren Fall, in dem der Lösung von außen ein nach unten gerichteter Temperaturgradient aufgeprägt wird, resultiert sowohl aus dem Einfluß der thermischen Ausdehnung als auch aus solutalen Einflüssen ein Dichtegradient, der nach oben und damit antiparallel zur Erdbeschleunigung gerichtet ist. Wegen der retrograden Löslichkeit ist in diesem Fall der Keim allerdings unten anzuordnen und das Quellenmaterial befindet sich im oberen Bereich des Züchtungsgefäßes. Das bedeutet, daß grad ρ nach oben gerichtet ist. In diesem Fall treten demzufolge starke thermische Konvektionsflüsse auf.

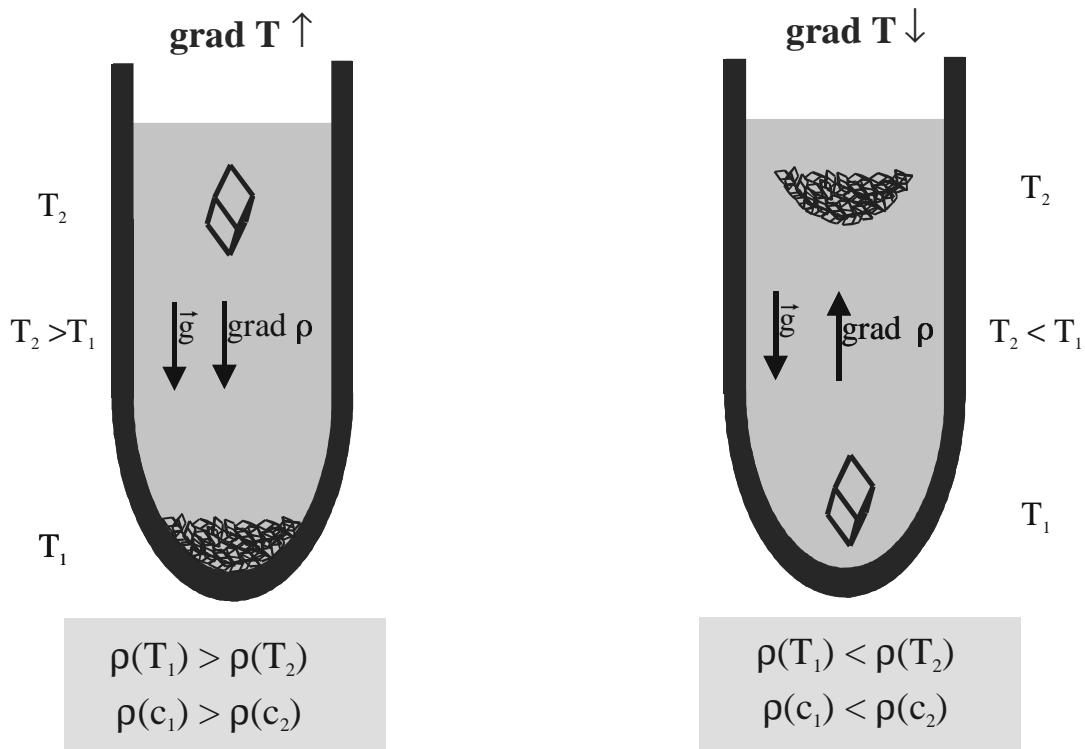


Abb. 17: Verlauf des Dichtegradienten für die beiden möglichen experimentellen Anordnungen (in vertikaler Aufstellung).

4. Morphologie und Verzwilligung

4.1 Anisotropie der Wachstumsgeschwindigkeiten

GaPO_4 in der Tiefquarz-Phase kristallisiert ebenso wie SiO_2 -Tiefquarz in der Kristallklasse 32 (trigonales Kristallsystem). Allgemeine Form der Kristallklasse 32 ist das trigonale Trapezoeder.

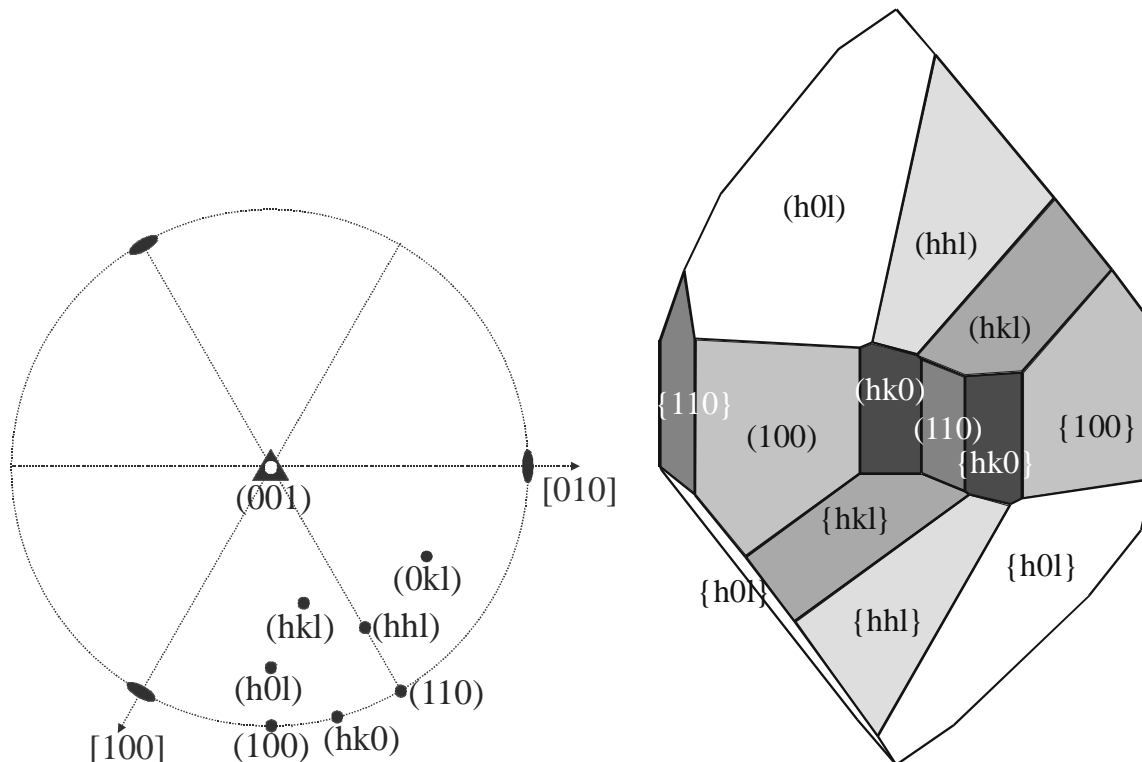


Abb. 18: Flächenlage der allgemeinen Form in der Kristallklasse 32, sowie der auftretenden Grenzformen und speziellen Formen auf der linken Seite und die schematische Darstellung eines Kristalls mit den verschiedenen Formen, gezeichnet mit dem Programm Shape [Sha98].

Auftretende Grenzformen sind das ditragonale Prisma $\{hk0\}$, die Rhomboeder $\{h0l\}$ und $\{0kl\}$, das hexagonale Prisma $\{100\}$, sowie die trigonale Dipyramide $\{hhl\}$. Mögliche spezielle Formen sind das trigonale Prisma $\{110\}$ und das Pinakoid $\{001\}$.

Die Kristallklasse 32 gehört zu den enantiomorphen Kristallklassen. Demzufolge kann GaPO_4 in der Raumgruppe $P3_121$ oder $P3_221$ auftreten, so daß in Abhängigkeit von der Orientierung der Schraubenachse die Rechts- bzw. Linksform von GaPO_4 -Kristallen zu unterscheiden sind.

An gewachsenen GaPO_4 -Einkristallen wurden nur einige der möglichen Formen beobachtet:

Verschiedene Rhomboeder, das hexagonale Prisma sowie das Pinakoid. In den meisten Fällen wurden die Kristalle dabei nur durch das $\{101\}$ -Rhomboeder begrenzt [Eng89, Hir91]. Wie schon aus einfachen Überlegungen folgt, werden frei gewachsene Kristalle durch die Flächen mit den geringsten Verschiebungsgeschwindigkeiten begrenzt [Hon58]. Somit folgt, daß die $\{101\}$ -Form die am langsamsten wachsende Form ist. Im folgenden sind verschiedene Untersuchungsergebnisse der Wachstumsgeschwindigkeiten $v_{\{hkl\}}$ bei der Züchtung von GaPO_4 -Einkristallen aufgelistet, wobei $v_{\{hkl\}}$ die flächenspezifische Wachstumsgeschwindigkeit senkrecht zur Verschiebungsgeschwindigkeit der Fläche (hkl) bezeichnet:

- $v_{\{101\}} < v_{\{011\}} < v_{\{102\}} < v_{\{100\}} < v_{\{001\}}$ mit der SHT-Methode im Temperaturbereich von 150°C bis 260°C bei 5.6 bis 12 molarer Phosphorsäure [Mot00].
- $v_{\{100\}} < v_{\{001\}} = 0.1 \text{ mm/Tag} < v_{\{110\}} = 0.2 \text{ mm/Tag}$ mit der ΔT Methode im Temperaturbereich von ungefähr 200°C mit 15 molarer Phosphorsäure [Coc93].
- $v_{\{100\}} = 0.07 \text{ mm/Tag} < v_{\{110\}} = 0.14 \text{ mm/Tag} < v_{\{001\}} = 0.27 \text{ mm/Tag}$ mit der SHT-Methode im Temperaturbereich von 210°C bis 240°C mit 3 molarer Phosphorsäure [Hir91].
- $v_{\{101\}} = 0.06 \text{ mm/Tag} < v_{\{102\}} = 0.07 \text{ mm/Tag} < v_{\{100\}} = 0.1 \text{ mm/Tag} < v_{\{011\}} = 0.13 \text{ mm/Tag} < v_{\{012\}} = 0.14 \text{ mm/Tag}$ mit der ΔT Methode im Temperaturbereich von ungefähr 350°C mit 15 molarer Phosphorsäure [Zve94].

Da diese Literaturwerte zum Teil stark voneinander abweichen, und sogar im Widerspruch zueinander stehen, wurde es notwendig, eigene Untersuchungen über die Wachstumsgeschwindigkeiten von GaPO_4 in Phosphorsäure anzustellen.

Aus dieser starken Anisotropie der Flächenwachstumsgeschwindigkeiten resultiert die Schwierigkeit, große Einkristalle zu züchten, da selbst in Fällen, in denen relativ schnell wachsende Flächen als Keime vorgegeben werden, schon nach kurzer Zeit der Kristall wieder durch das $\{101\}$ -Rhomboeder begrenzt wird. Die Zeit bis zum Erreichen dieses Zustands ist jedoch von der Größe der ursprünglichen Flächen sowie von der relativen Lage zu den $\{101\}$ -Flächen abhängig.

Da nur die am langsamsten wachsenden Flächen den Kristall begrenzen, lassen sich alle prinzipiell mögliche Wachstumsrichtungen nur dann beobachten, wenn als Ausgangsform eine geometrische Form gewählt wird, die die Gleichberechtigung aller Wachstumsrichtungen garantiert. Dies ist bei einer Kugel als Ausgangsform der Fall. Ebenso wie die Kristallzüchtungsexperimente werden die Kugelwachstumsexperimente mit der Hilfe der im Punkt 3.3 diskutierten Züchtungsmethoden durchgeführt. Kugelwachstumsexperimente sind

ein sehr informativer Bestandteil der Kristallzüchtung, da sie den Ursprung der als Wachstumsform zu beobachtenden Tracht offen legen [Kos52]. Das Kugelwachstum kann makroskopisch durch eine Parallelverschiebung vorhandener Flächen beschrieben werden. Das Wachstum einer einkristallinen Kugel kann am Kossel-Stranski-Modell vereinfacht dargestellt werden, das die molekularkinetische Theorie des Kristallwachstums begründet hatte. Das Kugelwachstumsexperiment wird stark von der Realstruktur der einkristallinen Kugel beeinflusst. Wird eine unvollständige Schicht aufgefüllt (laterales Wachstum), so erfolgt das mit einer sehr geringen Aktivierungsenergie (hohe relative Bindungsenergie entsprechend der Halbkristalllage). Beim Beginn einer neuen Schicht ist die aufzubringende Aktivierungsenergie wesentlich höher (2-dimensionale Flächenkeimbildung). Hat die Kristallkugel nun Bereiche geringer struktureller Perfektion, so werden neben der Flächenkeimbildung zusätzliche Anlagerungsmöglichkeiten mit geringerer Aktivierungsenergie geschaffen, die den Erfolg des Experiments gefährden. Deshalb ist eine möglichst hohe Perfektion der Ausgangskristalle Voraussetzung für ein erfolgreiches Experiment. Grundlage für Durchführung und Auswertung unseres Kugelwachstumsexperimentes ist der Artikel über das Wachsen einer Kugel aus Bergkristall, der GaPO_4 strukturell und äußerlich sehr ähnlich ist [Nac48].

4.2 Verzwillingung

4.2.1 Verzwillingung nach dem Dauphiné-Gesetz

Das zwillingsbildende Element ist im Fall des Dauphiné-Zwillings (Zwilling nach [001]) eine zweizählige Drehachse, die parallel zur dreizähligen Hauptachse gerichtet ist (Abb. 19). Deshalb kann man sich die Entstehung des Zwillings nach [001] so vorstellen, daß zwei Kristalle des gleichen Drehsinns (also zwei Kristalle der Links- bzw. zwei der Rechtsform) um 180° parallel zur dreizähligen Drehachse gegenseitig verdreht sind, wobei beide Kristalle den gleichen Ursprung haben. Abb. 20 zeigt einen nach dem Dauphiné-Gesetz verzwillingten Kristall und das entsprechende Modell. Das auf der linken Seite der Abbildung dargestellte Rhomboeder ($\{101\}$ -Form) begrenzt den unverzwillingten Kristall, während ein zweites Rhomboeder der gleichen Form, das jedoch um 180° um die Längsachse gedreht ist, das für den Dauphiné-Zwilling typische Bild mit den eingesprungenen Ecken ergibt. Die

abgebildeten Realkristalle sind sehr stark angeätzt, da sie beim Abkühlen wegen der retrograden Löslichkeit oberflächlich angelöst werden.

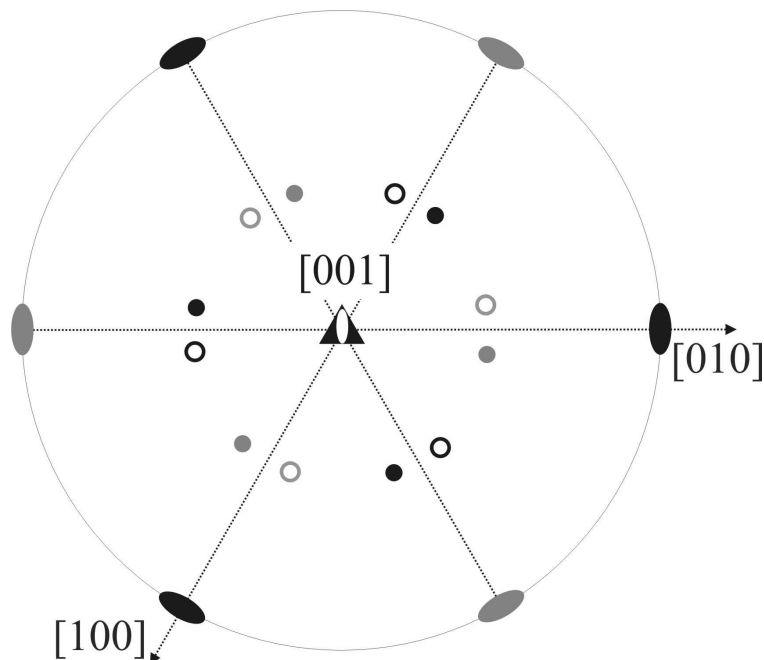


Abb. 19: Stereogramm eines Zwillings nach [001] in der Kristallklasse 32 in der allgemeinen Form. Die Flächen der beiden durch die zwillingsbildende zweizählige Achse ineinander übergeführten Zwillingsindividuen sind jeweils grau gezeichnet.

Aus der Literatur ist bekannt, daß der Zwilling nach [001] nur während der Keimbildung entsteht [Eng89]. Da umgekehrt bei spontaner Keimbildung sowohl nach [001] verzwillingte Kristalle entstehen, als auch solche, die diesen Defekt nicht aufweisen, kann diese Verzwillingung durch Vorgabe von Keimkristallen, die nicht nach dem Dauphiné-Gesetz verzwillingt sind, vermieden werden. Diese Keime können aus spontan entstandenen Kristallen ausgewählt werden [Bar99b].

Der Nachweis dieses Zwillings kann röntgenographisch erfolgen, da das zwillingsbildende Element der nach [001] verzwillingten Kristalle nicht Bestandteil der Laue-Symmetrie ist. Damit sind z. B. die Reflexe $h0l$ und $\bar{h}0l$ symmetrisch nicht äquivalent und haben deshalb verschiedene Strukturformfaktoren:

$$F(h0l) \neq F(\bar{h}0l).$$

Daraus resultiert eine Möglichkeit, nach [001] verzwillingte Kristalle von unverzwillingten Kristallen zu unterscheiden, da zum Beispiel röntgenographische Aufnahmen im Falle des nach dem Dauphiné-Gesetz verzwillingten Kristalls bei der Verwendung geeigneter Reflexe einen Domänenkontrast zeigen. Das heißt, daß der Bereich des einen Zwillingsindividuums

mit einer hohen Intensität reflektiert, während der andere Bereich die einfallende Röntgenstrahlung mit einer geringeren Intensität reflektiert [Eng89].

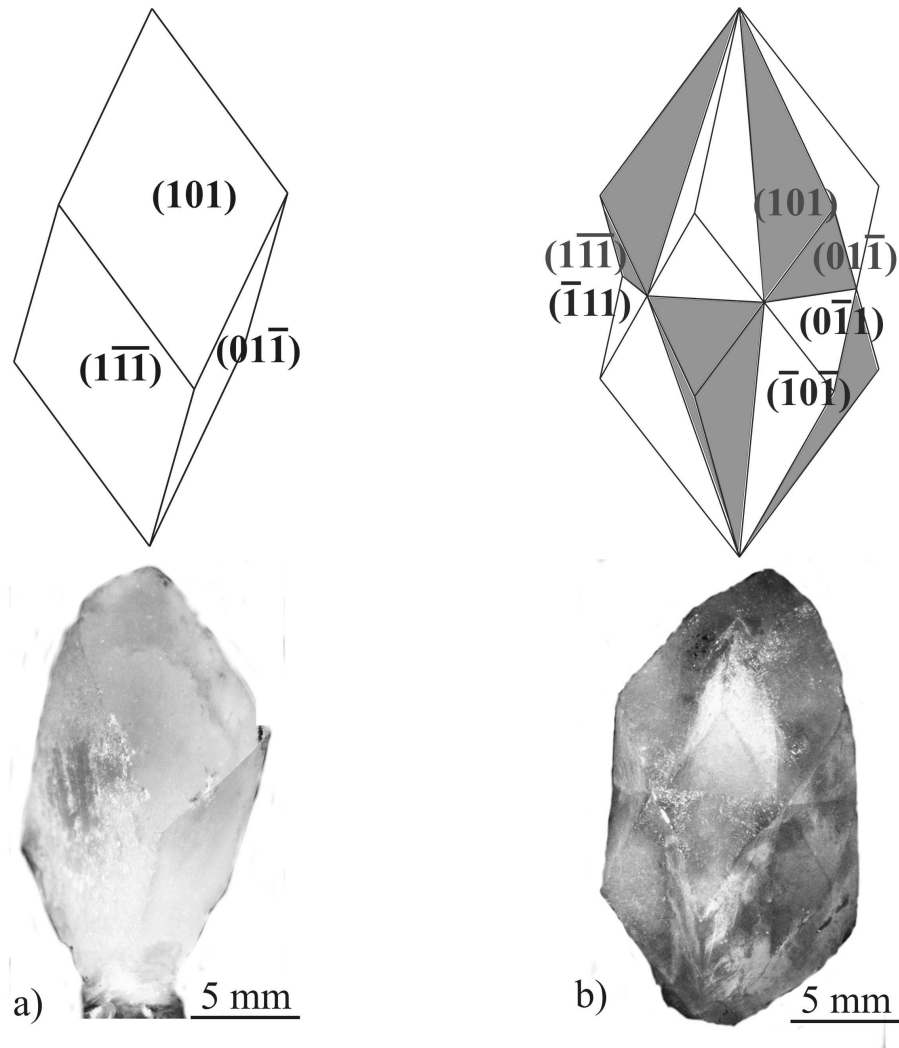


Abb. 20: Schematische Darstellung und Realkristall eines a) nicht nach [001] verzwilligten GaPO₄-{101}-Rhomboeders bzw. b) nach [001] verzwilligten GaPO₄-{101}-Rhomboeders.

4.2.2 Verzwilligung nach dem Brasilianer-Gesetz

Im Falle des nach dem Brasilianer-Gesetz verzwilligten Kristalls (Zwilling nach (110); Inversionszwilling) ist das zwillingsbildende Element eine Spiegelebene, die senkrecht zu einer der drei zweizähligen Achsen orientiert ist, also parallel zur dreizähligen Hauptachse

verläuft. In Abb. 21 ist das Stereogramm eines nach diesem Gesetz verzwillingten Kristalls in der allgemeinen Form abgebildet. Die grau eingezeichneten Flächenpole sind diejenigen, die durch Anwendung des Zwillingsbildenden Elements entstehen.

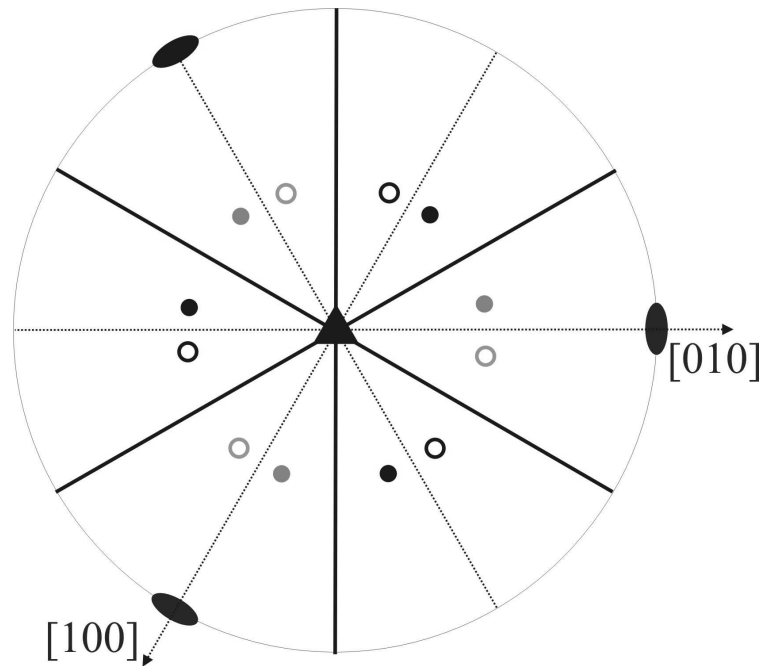


Abb. 21: Stereogramm eines Zwillings nach (110) in der Kristallklasse 32 in der allgemeinen Form.

Die d_{14} -Tensorkomponente von GaPO_4 ändert in Abhängigkeit von der Schraubensachse ihr Vorzeichen. Das bedeutet, daß der piezoelektrische Effekt durch das alternierende Auftreten von lamellenförmigen Bereichen mit unterschiedlichen Polaritäten teilweise oder vollständig kompensiert wird. Aus diesem Grund ist es für technische Anwendungen wichtig, daß keine nach (110) verzwillingte Bereiche im Piezokristall vorhanden sind.

Eine wichtige Eigenschaft zur Identifizierung der nach dem Brasilianer-Gesetz verzwillingten Bereiche in GaPO_4 ist die optische Aktivität der Kristalle. Durch die Existenz von inversionsverzwillingten Bereichen wird der Betrag der optischen Aktivität verringert, da die zu den beiden Zwillingsindividuen gehörenden Bereiche die Polarisationssebene des einfallenden Lichts in unterschiedliche Richtungen drehen. Im Gegensatz dazu wird in nicht nach (110) verzwillingten Kristallen die Polarisationssebene des einfallenden Lichts beim Durchgang durch den Kristall in allen Bereichen in die gleiche Richtung gedreht. In Abb. 22 ist der Strahlengang in einem optisch aktiven Kristall schematisch dargestellt. Stehen in einem Polarisationsmikroskop Analysator und Polarisator senkrecht zueinander, so kommen durch den Analysator keine Lichtwellen durch, wenn der Kristall optisch nicht aktiv ist. Bei einem optisch aktiven Kristall hingegen wird die Schwingungsebene einer einfallenden linear

polarisierten ebenen Welle um den Winkel α gedreht, so daß ein Betrag, der vom Drehwinkel α abhängt, durch den Analysator hindurchkommt. Bei einem gegebenen Kristall ist der Drehwinkel abhängig von der Dicke des Kristalls, der Wellenlänge sowie der Durchstrahlrichtung [Hec89, Rie88].

Nach (110) verzwillingte Bereiche gezüchteter GaPO_4 -Kristalle können im Polarisationsmikroskop also mit der Hilfe eines auftretenden Hell-Dunkel-Kontrasts von nicht nach (110) verzwillingten Bereichen unterschieden werden. Hierfür sind Kristallschnitte senkrecht zur [001]-Achse besonders geeignet, da für diesen Fall die optische Aktivität nicht von der Doppelbrechung überlagert wird.

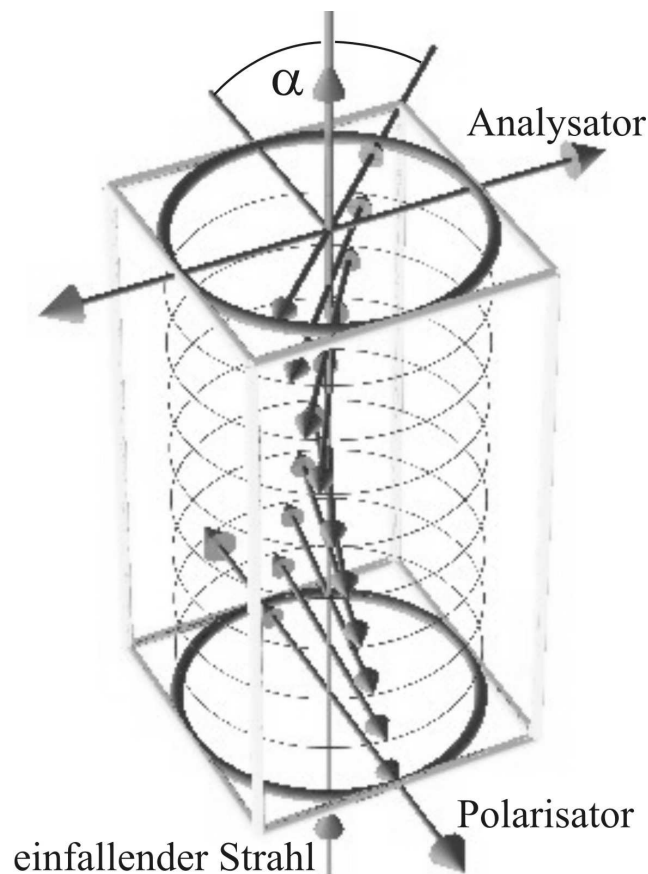


Abb. 22: Drehung der Schwingungsebene in einem optisch aktiven Medium.

Mit röntgenographischen Methoden hingegen können inversionsverzwillingte Bereiche nicht identifiziert werden. Durch das zwillingsbildende Element werden hkl Reflexe in $\bar{h}\bar{k}\bar{l}$ Reflexe bzw. deren symmetrisch äquivalente übergeführt. In diesem Fall erhält man keinen Domänenkontrast.

4.2.3 Nachweis der Verzwillingung durch Ätzuntersuchungen

In Abb. 23 sind die für die weiteren Überlegungen wichtigen kristallographischen Richtungen und Flächen im trigonal-hexagonalen System dargestellt.

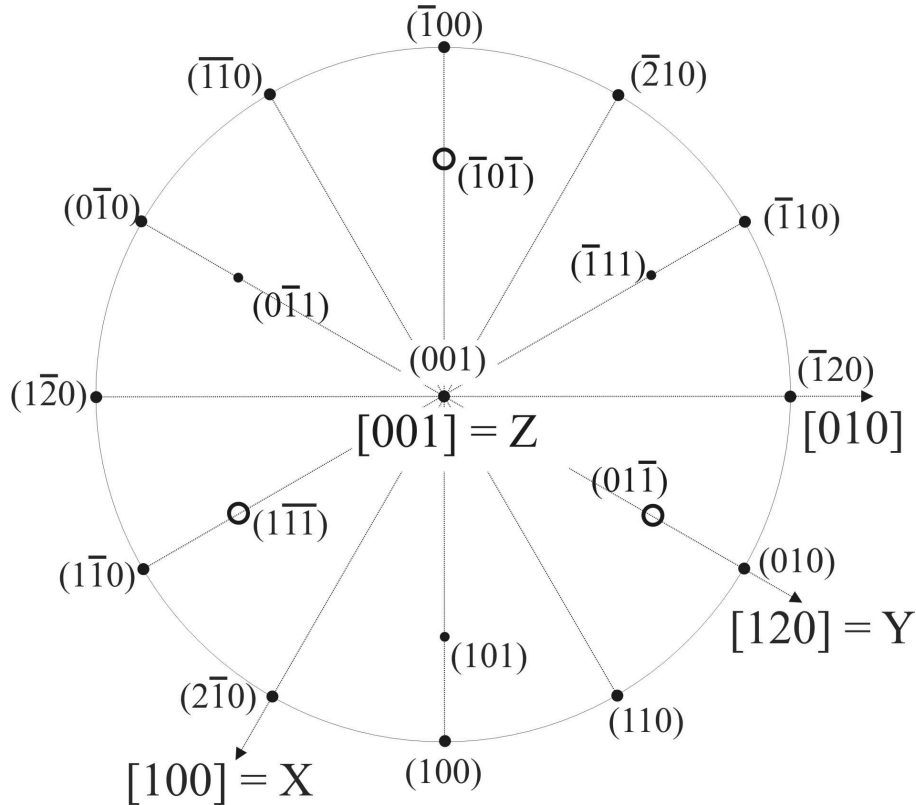


Abb. 23: Stereogramm im trigonal-hexagonalen System mit den für die Ätzuntersuchungen wichtigen Achsen und Flächen.

Ätzuntersuchungen sind eine Möglichkeit, beide Verzwillingungsarten gleichzeitig zu bestimmen.

Mit einem geeignetem Ätzmittel können an Durchstoßpunkten von Versetzungen an der Kristalloberfläche Ätzgruben erzeugt werden. Diese haben eine charakteristische Form, die die Symmetrie der betreffenden Kristalloberfläche widerspiegelt. Deshalb können diese Ätzgruben zur Bestimmung der Kristallsymmetrie herangezogen werden. Die Ätzgruben entstehen durch bevorzugte Lochkeimbildung an den Durchstoßpunkten von Versetzungen aufgrund der erhöhten Energie des Versetzungskerns. Damit eine definierte Ätzgrube entstehen kann, müssen die Geschwindigkeiten dreier Vorgänge miteinander koordiniert sein. Zum einen die der Lochkeimbildung an der Versetzung, die des vom Lochkeim ausgehenden lokalen Abbaus von Bausteinschichten in terrassenförmigen Stufen, und die der negativen Verschiebung der Flächen. Wesentlich ist, daß der laterale Abbau der Bausteinschichten langsamer vor sich geht, als dies normalerweise der Fall ist. Bewirkt wird das durch

Komponenten des Ätzmittels, die bevorzugt an der vom Lochkeim ausgehenden Stufe adsorbiert werden und deren Abbau hemmen. Für diesen Vorgang gibt es keine generell gültige Vorgehensweise, sondern das jeweils geeignete Ätzmittel muß zunächst (durch Ausprobieren) ermittelt werden [Boh95].

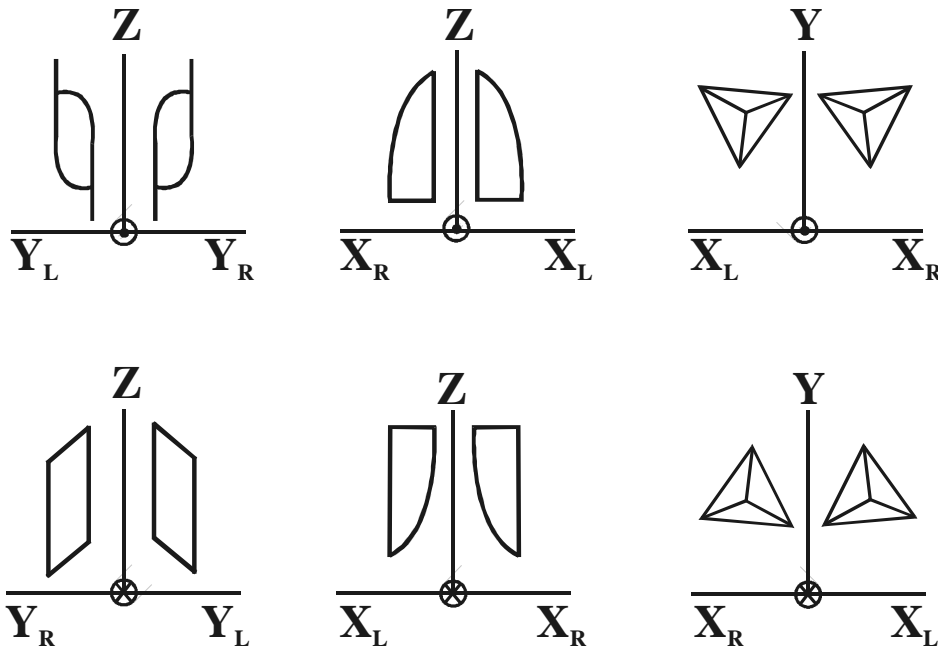


Abb. 24: Idealisierte Ätzfiguren für SiO₂-Tiefquarz auf Oberflächen senkrecht zur X-, Y- und Z-Achse [Cad64].

Der Ausgangspunkt für weitere Überlegungen sind idealisierte Ätzfiguren bei SiO₂ in der Tiefquarzform [Cad64], die qualitativ auf die Tiefquarz-analoge Modifikation von GaPO₄ übertragen werden können, da beide Kristalle die gleiche Punktgruppensymmetrie besitzen. In Abb. 24 sind idealisierte Ätzfiguren für Linksquarz und Rechtsquarz auf Oberflächen senkrecht zur X-, Y- und Z-Achse dargestellt. Die jeweils senkrecht zur Zeichenebene gerichtete Achse zeigt in der oberen Zeile in die Richtung des Betrachters und in der unteren Zeile vom Betrachter weg. Die Ätzfiguren von Linksquarz sind jeweils links von der eingezeichneten vertikalen Achse und für Rechtsquarz rechts davon dargestellt. Das Symbol X_L bezeichnet die positive Richtung der X-Achse für Linksquarz und die anderen Richtungen die jeweils analogen positiven Richtungen. Die Ätzfiguren auf Oberflächen senkrecht zur X-Achse haben unterschiedliche Geometrien, abhängig davon, ob die positive oder negative Richtung zur X-Achse betrachtet wird. Es wird deutlich, daß die X-Achse eine polare Achse ist. Im Gegensatz dazu haben die Ätzfiguren auf Oberflächen senkrecht zur Y- bzw. Z-Achse den jeweils gleichen Habitus, unabhängig davon, ob die positive oder negative Richtung betrachtet wird.

Das ergibt sich aus der fehlenden Polarität dieser Richtungen infolge der zweizähligen Rotation.

Es werden nun Oberflächen in Bezug auf die beiden möglichen Zwillingsarten, also Zwillings nach [001] und Zwillings nach (110) betrachtet. In allen dieser drei Abbildungen (Abb. 25 – 27) sind die Ätzfiguren der beiden unterschiedlichen Individuen jeweils schwarz bzw. grau markiert. Auf der linken Seite von Abbildung 25 sind idealisierte Ätzfiguren auf einer Fläche senkrecht zur X-Achse eines nach dem Dauphiné-Gesetz verzwilligten Kristalles abgebildet. Die schwarzen Ätzfiguren sind jene auf einer $(2\bar{1}0)$ -Linksquarz-Fläche, die grauen solche auf einer $(\bar{2}10)$ -Linksquarz-Fläche. Im Falle der Verzwilligung nach dem Dauphiné-Gesetz können beide Ätzgrubentypen auf einer Oberfläche beobachtet werden, da die zweizählige Drehachse das zwillingsbildende Element ist.

Auf der rechten Seite von Abb. 25 sind idealisierte Ätzfiguren dargestellt, die im Falle der Verzwilligung nach dem Brasilianer-Gesetz auf einer Fläche senkrecht zur X-Achse zu sehen sind. Analog zur linken Seite sind die idealisierten Figuren der beiden Zwillingsindividuen mit unterschiedlicher Farbe markiert. Die gestrichelten Linien zeigen den Verlauf der Spiegelebenen als das zwillingsbildende Element. In diesem Fall ist nur ein Typ von Ätzgruben auf einer $(2\bar{1}0)$ -Oberfläche zu sehen.

Das heißt, daß die beiden möglichen Verzwilligungsarten auf Flächen senkrecht zur X-Achse beim SiO_2 -Tiefquarz anhand der Ätzgruben unterschieden werden können. Im Falle des Zwillings nach [001] sind zwei verschiedene Grubentypen auf geätzten Flächen senkrecht zur X-Achse zu sehen, nämlich schmale, zweizählige Hystereseschleifen einerseits und Parallelogramme andererseits. Im Gegensatz dazu ist auf Flächen von nach dem Brasilianer-Gesetz verzwilligten Kristallen nur jeweils ein Ätzgrubentyp vorhanden, also entweder Hystereseschleifen oder Parallelogramme.

Auf der linken Seite von Abb. 26 sind idealisierte Ätzgruben auf Flächen senkrecht zur Y-Achse (also Flächen, die zur $\{100\}$ -Form gehören) eines nach [001] verzwilligten Kristalls abgebildet. Die schwarzen Ätzgruben gehören zur $(0\bar{1}0)$ -Fläche und die grauen zur (010) -Fläche, wobei beide zur Linksquarzform gehören. Alle Ätzfiguren haben die gleiche Geometrie, wobei die Ätzfiguren der beiden Individuen um 180° parallel zur Hauptachse verdreht sind.

Auf der rechten Seite von Abb. 26 ist der nach dem Brasilianer-Gesetz verzwilligte Kristall dargestellt. Die schwarzen Ätzgruben sind auf einer (010) - SiO_2 -Linksquarz-Oberfläche und die grau markierten Ätzgruben auf einer (010) -Rechtsquarz-Oberfläche. Die gestrichelte Linie beschreibt den Verlauf der Spiegelebene.

Auf Oberflächen senkrecht zur Y-Achse können also ebenso wie auf Oberflächen senkrecht zur X-Achse die beiden Zwillingsarten unterschieden werden, da das jeweilige zwillingsbildende Element auf der geätzten Oberfläche erkennbar ist.

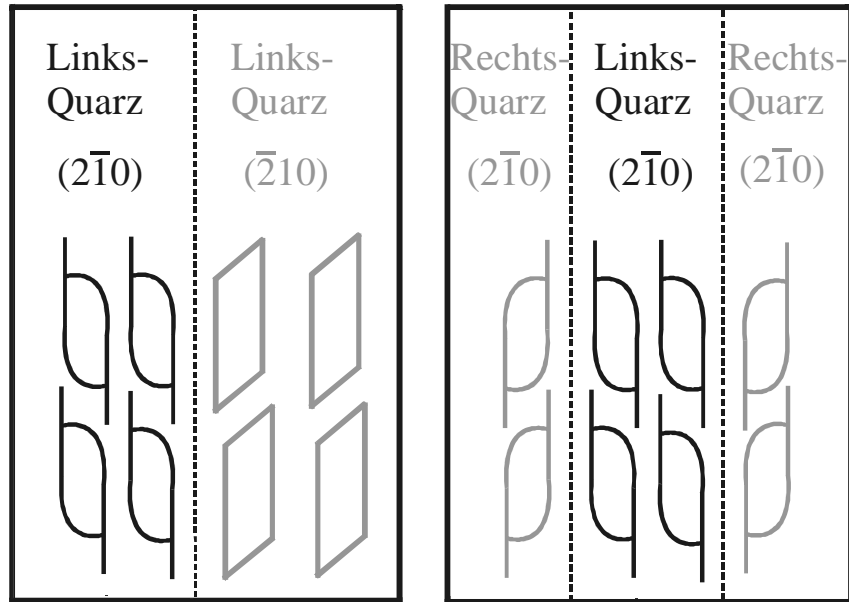


Abb. 25: Idealisertes Ätzbild einer Tiefquarz-Fläche senkrecht zur X-Achse für einen nach dem Dauphiné-Gesetz (linke Seite) und einen nach dem Brasilianer-Gesetz verzwilligten Kristall (rechte Seite).

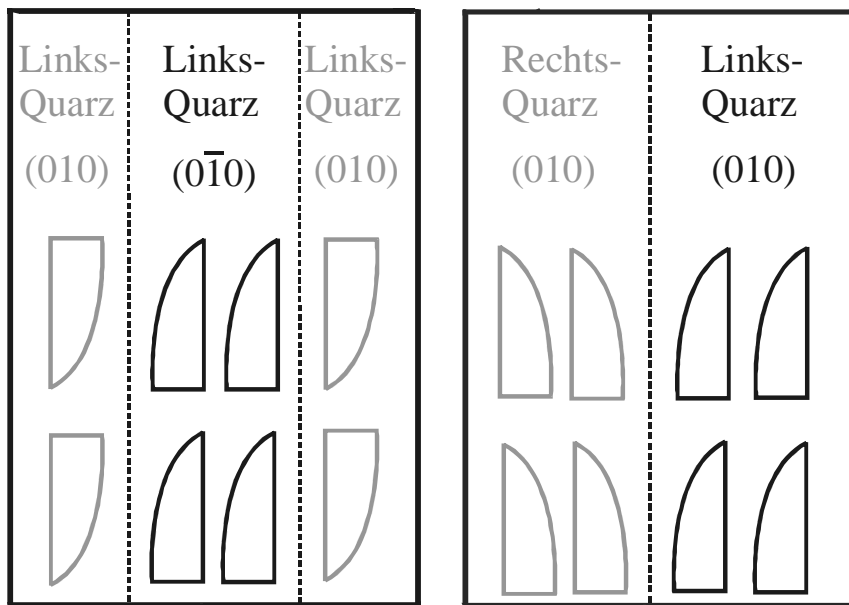


Abb. 26: Idealisertes Ätzbild einer Tiefquarz-Fläche senkrecht zur Y-Achse (= (010)) für einen nach dem Dauphiné-Gesetz (linke Seite) und einen nach dem Brasilianer-Gesetz verzwilligten Kristall (rechte Seite).

In Abb. 27 sind idealisierte Ätzgruben auf einer (001)-Fläche eines nach dem Dauphiné-Gesetz (linke Seite) verzwillingten bzw. nach dem Brasilianer-Gesetz (rechte Seite) verzwillingten Tiefquarz-Kristalls. Im Falle des Dauphiné-Zwillings sind die Ätzfiguren der beiden Zwillingsindividuen um 180° verdreht, wohingegen im Falle des Zwillings nach (110), auf der rechten Seite dargestellt, die verschiedenen Orientierungen der Ätzgruben durch Spiegelebenen als zwillingsbildendes Element zustande kommen.

Wegen der Dreizähligkeit der Ätzgruben erscheint eine Unterscheidung der beiden Zwillingsarten auf {001}-Flächen schwierig.

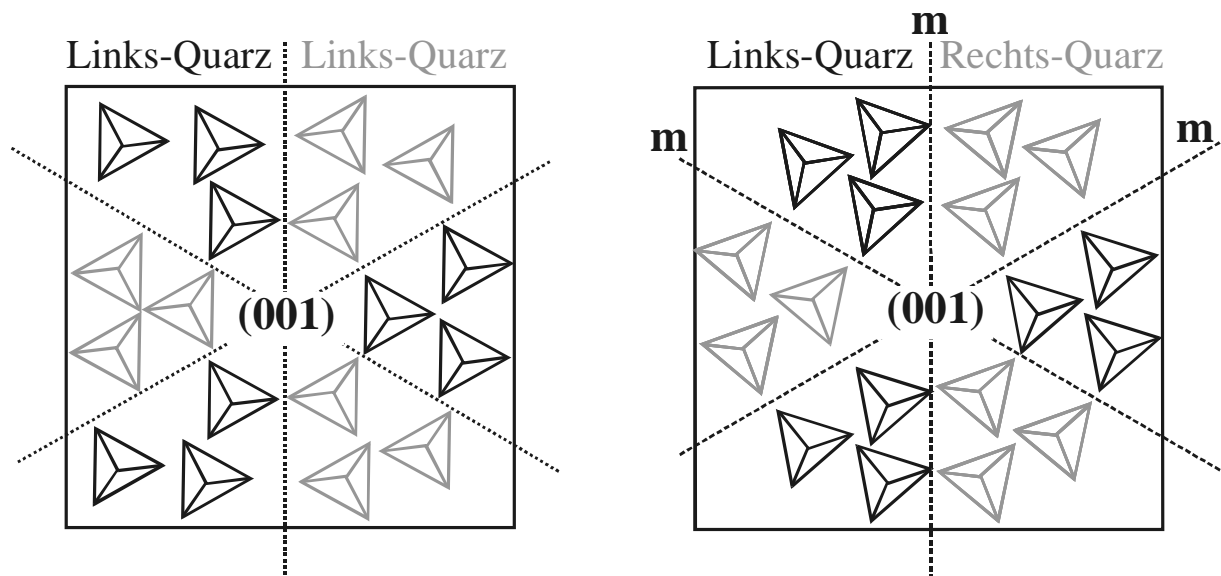


Abb. 27: Idealisiertes Ätzbild einer Tiefquarz-Fläche senkrecht zur Z-Achse (= (001)) für einen nach dem Dauphiné-Gesetz (linke Seite) und einen nach dem Brasilianer-Gesetz verzwillingten Kristall (rechte Seite).

Da SiO_2 -Tiefquarz die gleiche Punkt- und Flächensymmetrie hat wie die Tiefquarz-analoge Phase des GaPO_4 , erwartet man bei den Ätzuntersuchungen an GaPO_4 -Kristallen auch das gleiche Ergebnis. Deshalb erscheinen Ätzuntersuchungen an gezüchteten Kristallen sinnvoll, um Informationen über die Orientierung und Häufigkeit der verzwillingten Bereiche zu erhalten.

5. Experimente

5.1 Löslichkeitsuntersuchungen

Aus der Literatur sind einige wenige Löslichkeitskurven von GaPO_4 in H_3PO_4 verschiedenster Konzentrationen bekannt [Goi85, Hir86, Lit87, Coc94, Zve94, Mot00, Yot01], die jedoch zum Teil stark voneinander abweichen. Deshalb ist es notwendig, eigene Löslichkeitsuntersuchungen anzustellen. Diese wurden mit der Auflösungsmethode bzw. mit der Kristallisationsmethode durchgeführt.

Der prinzipielle Versuchsaufbau zur Ermittlung der Löslichkeitskurve nach der Auflösungsmethode ist in Abb. 28 dargestellt. Für die Untersuchungen wurden dickwandige Kieselglasampullen verwendet, die aus Kostengründen wiederverwendbar sind. Es wurden deshalb zwei Kieselglas-Ampullenhälften (Wandstärke 3 mm), die einen Öffnungsdurchmesser von 14 mm haben, mittels eines Federsystems zusammengepresst. Zwischen den beiden Ampullenhälften war ein PTFE-Dichtungsring befestigt. Die GaPO_4 -Kristalle befanden sich auf einem feinmaschigen Pt-Sieb, das an einem PTFE-Ring befestigt war. Der PTFE-Ring wurde in eine Kieselglas-Ampullenhälfte so eingeklemmt, daß die Kristalle vor Versuchbeginn und während des Aufheizens keinen Kontakt mit der Phosphorsäure hatten. Nachdem die Versuchstemperatur erreicht war, konnte der gesamte Ofen um 90° in die Horizontale gekippt werden. Während des Versuchs konnte man den gesamten Autoklaven entlang der Längsachse rotieren lassen, so daß durch diese erzwungene Konvektion der Auflösungsprozess beschleunigt und der Gleichgewichtszustand dadurch schneller erreicht wurde. Vor dem Abkühlen wurde der Autoklav in die Vertikale zurückgestellt, so daß die noch nicht aufgelösten Kristalle beim Abkühlen keinen Kontakt mit der Säure hatten, da sie sich bedingt durch die retrograde Löslichkeit angelöst und so das Ergebnis verfälscht hätten. Aus der Differenz zwischen der eingewogenen Masse der Kristalle und der Masse der nach Versuchsende nicht gelösten Kristalle errechnete sich die Löslichkeit für die jeweilige Versuchstemperatur. Vor jedem Versuch wurde die genaue Dichte der 85%-igen Phosphorsäure bestimmt.

Die maximal erreichbare Versuchstemperatur wurde nicht durch das Heizsystem, sondern durch die eingesetzten PTFE-Ringe begrenzt, die nur bis zu Temperaturen von maximal 250°C eingesetzt werden konnten, da sie bei höheren Temperaturen zu fließen

begannen. Das Material PTFE musste verwendet werden, da die Dichtungsringe chemisch inert gegen das Lösungsmittel sein mussten.

Bei der Kristallisationsmethode wurde eine bei ca. 130°C gesättigte oder auch leicht untersättigte Lösung verwendet. Wegen der retrograden Löslichkeit fiel beim langsamen Aufheizen (5 K/Tag) kristallines GaPO₄ aus, wobei der Versuchsaufbau bis auf das bei dieser Methode überflüssige Pt-Sieb identisch war mit dem Versuchsaufbau für die Auflösungs- methode. Da mit der Kristallisationsmethode Versuche bei Temperaturen von bis zu 280°C durchgeführt wurden, war es notwendig, auf abgeschmolzene, dickwandige Kieselglas- ampullen zurückzugreifen.

Beginn und Ende des Versuchs

Während des Versuchs

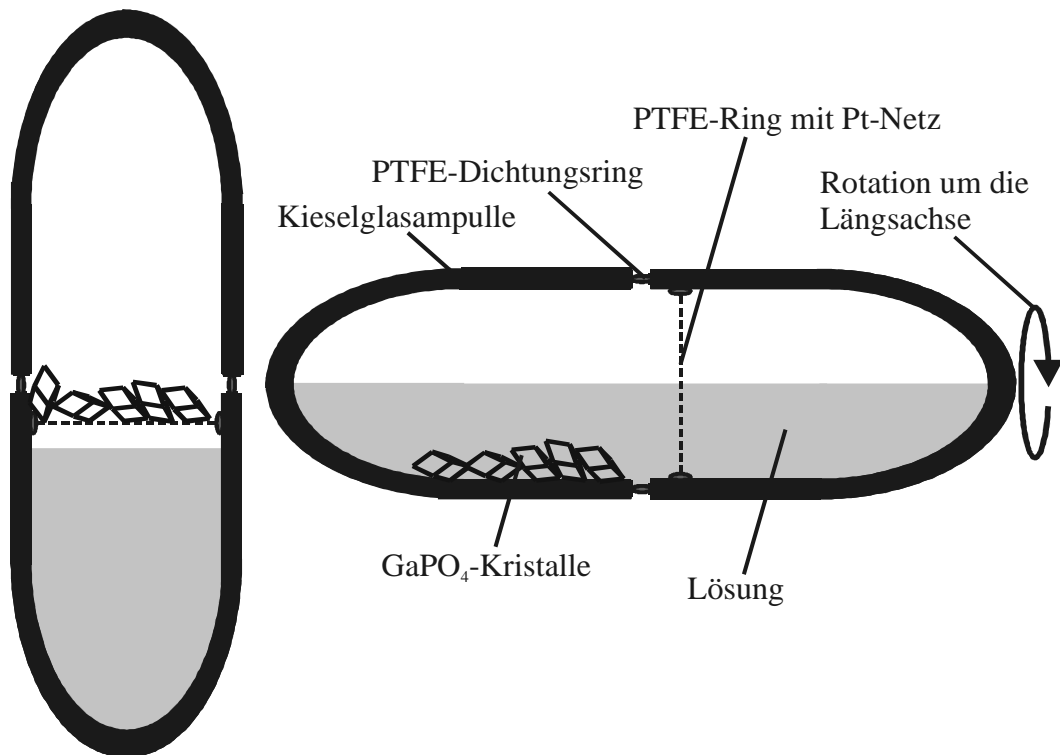


Abb. 28: Prinzipieller Versuchsaufbau der Löslichkeitsuntersuchungen nach der Auflösungs- methode.

5.2 Züchtungsanordnung

Für die Züchtung von GaPO₄ sind zwei Züchtungsmethoden angewendet worden. Die Züchtung nach der SHT-Methode und nach der Temperaturdifferenzmethode. Das Prinzip von beiden Methoden ist im Abschnitt 3.3 ausführlich diskutiert worden.

Bei der Temperaturdifferenzmethode wurden Zwei-Zonen-Öfen verwendet. Als Züchtungsgefäße dienten dickwandige Kieselglasrezipienten, die mit einem kombinierten PTFE-Feder-Mechanismus gedichtet waren und sich aus Sicherheitsgründen in Autoklaven befanden. Die Kieselglasrezipienten haben einen Öffnungsdurchmesser von 4 cm und eine Innenhöhe von 20 cm. Die maximale Züchtungstemperatur wurde wiederum durch den PTFE-Dichtungsring auf Temperaturen von maximal 250°C begrenzt. Der Keim, der durch eine Magnetkupplung während des Züchtungsexperiments rotiert werden konnte, wurde an einem 0.1 mm dicken Pt-Draht aufgehängt. Der schematische Versuchsaufbau wurde bereits in Abb. 15 dargestellt. Zusätzlich zur gezeigten Abbildung wird allerdings noch ein Kieselglasbaffle mit einem Öffnungsquerschnitt von 50% eingesetzt.

Bei der SHT-Methode wurden Ein-Zonen-Öfen verwendet. Der schematische Versuchsaufbau ist in Abb. 14 dargestellt. Der verwendete Regler ließ eine minimale Änderungsrate der Solltemperatur von $dT/dt = 0.01$ K/h zu. Der verwendete Dichtungsmechanismus war ebenfalls ein kombinierter PTFE-Feder-Mechanismus. Als Züchtungsgefäße wurden Kieselglasgefäße verschiedener Größe verwendet. Zum einen Gefäße wie sie bei der Temperaturdifferenzmethode verwendet wurden, und zum anderen Gefäße mit einem Öffnungsdurchmesser von 10 cm und einer Innenhöhe von ebenfalls 10 cm. Die Keime wurden wiederum mit einem 0.1 mm dicken Pt-Draht aufgehängt. Bei der SHT-Methode war ebenfalls eine Keimrotation möglich.

5.3 Charakterisierung der gezüchteten Kristalle

Die gezüchteten Kristalle wurden mit Hilfe von Ätzuntersuchungen, polarisationsmikroskopischen und röntgentopographischen Methoden charakterisiert.

Die Ätzuntersuchungen wurden im offenen System durchgeführt. Als Ätzmittel wurde 85%ige Phosphorsäure verwendet. Die Versuchstemperatur betrug ungefähr 130°C. Die zu untersuchenden Flächen wurden röntgenographisch orientiert, planparallel geschliffen und anschließend mechanisch poliert (Diamantpolitur bis 0.25 µm Korngröße). Die Ätzdauer war abhängig von den zu untersuchenden Flächen. Sie betrug zwischen 30 Sekunden und 7 Minuten.

Bei den polarisationsmikroskopischen Methoden wurden zwei Durchlichtmikroskope der Firma Leitz und ein Auflichtmikroskop der Firma Zeiss verwendet.

An röntgenographischen Methoden wurde neben der Laue-Methode, die standardmäßig verwendet wurde, um unterschiedliche Kristallflächen zu orientieren, die Röntgentopographie nach der Berg-Barrett-Methode angewendet [Ber34, Bar52] (Abb. 29). Dabei wurde Co K_α Röntgenstrahlung (Fe-Filter) verwendet, die als breites Parallelstrahlbündel von einem in der Einfallsebene liegenden Strichfokus ausging. Um scharfe Bilder zu erhalten, musste die Divergenz der Strahlung mittels Soller-Blenden eingengt werden.

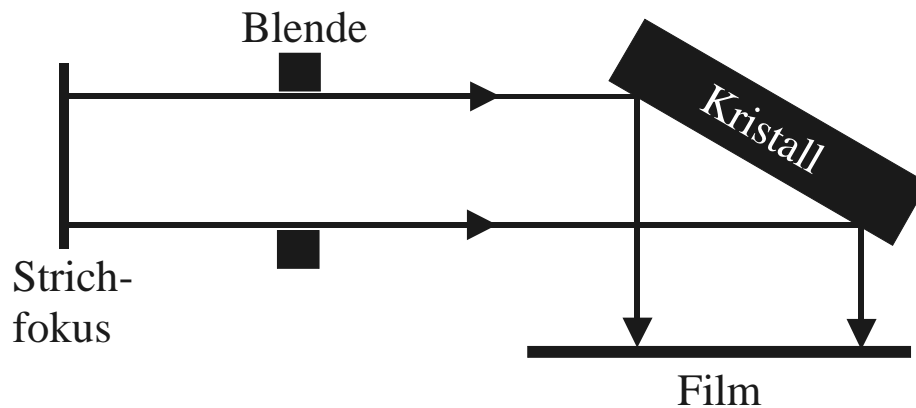


Abb. 29: Prinzipieller Aufbau der Röntgentopographie nach dem Berg-Barrett-Verfahren [Ber34, Bar52].

6. Ergebnisse und Diskussion

6.1 Löslichkeit von GaPO_4 in wässriger Lösung der Phosphorsäure

Von den aus der Literatur bekannten Löslichkeitskurven [Goi85, Hir86, Lit87, Coc94, Zve94, Mot00, Yot01] wurden nur die Löslichkeitskurven von [Yot01] sowohl nach der Auflösungs- als auch nach der Kristallisationsmethode ermittelt. Jedoch weichen in der genannten Arbeit die nach den beiden Methoden für 85%-ige Phosphorsäure (15 M) ermittelten Löslichkeitskurven bei niedrigeren Temperaturen sehr stark voneinander ab und nähern sich erst bei höheren Temperaturen an einander an (Abb. 30). Da dieses Verhalten aus thermodynamischer Sichtweise nicht zu erklären ist, konnten diese Löslichkeitskurven für die GaPO_4 -Einkristallzüchtung nicht übernommen werden. Deshalb wurden in Abhängigkeit von der Säurekonzentration und der Temperatur eigene Löslichkeitskurven bestimmt.

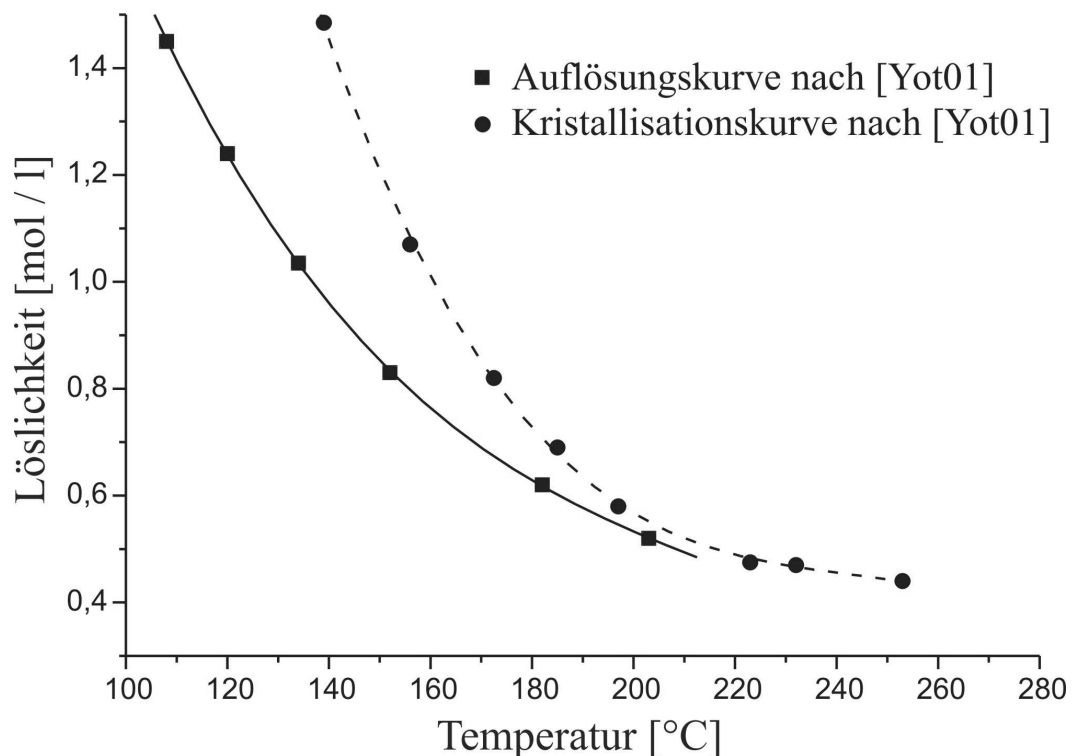


Abb. 30: Löslichkeitskurven für 15 M H_3PO_4 mit den Werten aus [Yot01].

6.1.1 GaPO₄-Löslichkeit in 85%-iger H₃PO₄ in Abhängigkeit von der Temperatur

Die nach der Auflösungs- und Kristallisationsmethode ermittelte Löslichkeitskurve mit 85%-iger Phosphorsäure (15 M) als Lösungsmittel ist in Abb. 31 dargestellt. Ein wichtiges Ergebnis ist, daß die Löslichkeit von GaPO₄ in 85%-iger Phosphorsäure bei niedrigen Temperaturen retrograd ist, das heißt, daß in diesem Bereich der Temperaturkoeffizient der Löslichkeit negativ ist. Das ist in Übereinstimmung mit den im Abschnitt 3.3 abgebildeten Literaturkurven. Bei ungefähr 230°C steigt die Löslichkeitskurve wieder an. In diesem Temperaturbereich beginnt jedoch das verwendete Dichtungsmaterial (PTFE-Ring) zu fließen, so daß das Züchtungsgefäß nicht absolut dicht ist. Es ist daher bereits bei der 233°C-Messung etwas Wasser ausgetreten, und die Konzentration der Phosphorsäure hat sich infolge dessen erhöht. Die für über 230°C ermittelten Messpunkte sind somit für die Löslichkeitskurve mit 15 M H₃PO₄ nicht zu verwenden.

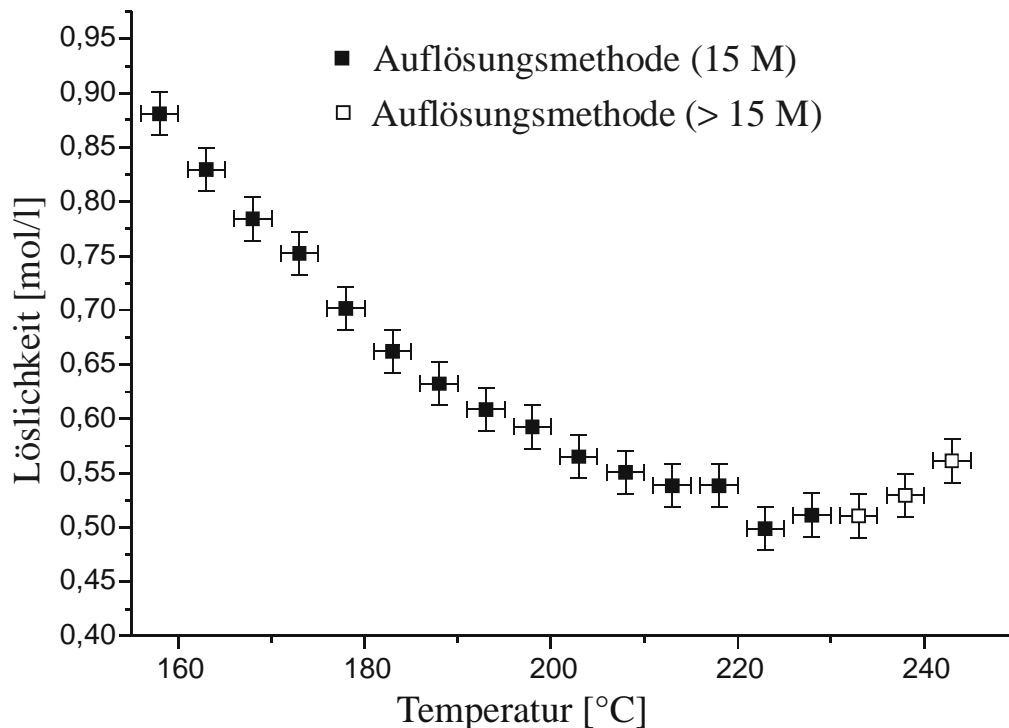


Abb. 31: Löslichkeit von GaPO₄.

In der Abb. 32 ist die nach der Kristallisationsmethode ermittelte Löslichkeitskurve der nach der Auflösungs- und Kristallisationskurven gegenübergestellt. Die Auflösungs- und Kristallisationskurven stimmen im Rahmen des Messfehlers annähernd überein. Die Messpunkte der Kristallisationskurve sind gegenüber den Messpunkten der Auflösungskurve aus thermodynamischen Gründen stets etwas höher. Erhöht man bei der Kristallisationsmethode ausgehend von einer gesättigten Lösung die Temperatur, so wird wegen der retrograden Löslichkeit das Gleichgewicht zwischen fester und flüssiger Phase

überschritten. Es fällt aber nicht sofort und spontan die neue Phase aus, sondern es bleibt die Ausgangsphase, also die flüssige Phase, zunächst noch in einem metastabilen Zustand der Übersättigung erhalten. Erst bei hinreichend großer Überschreitung des Gleichgewichts bilden sich kleine GaPO_4 -Kristallpartikel. Dieser metastabile Übersättigungsbereich ist der sogenannte Ostwald-Miers-Bereich [Wil88a]. Die Existenz dieses Bereiches ist die Erklärung dafür, daß die Löslichkeitskurve nach der Kristallisationsmethode gegenüber der Auflösungs- methode geringfügig erhöht ist. Der gleiche Effekt mit umgekehrten Vorzeichen trifft auch für den Auflösungsprozeß zu. Kristallisation wie Auflösung erfordern jeweils eine Abweichung vom thermodynamischen Gleichgewicht. Beide Abweichungen addieren sich zu einer systematischen Differenz zwischen der Kristallisations- und der Auflösungskurve. Des- weiteren sind bei der Kristallisationsmethode die ausgefallenen Kristalle statistisch verteilt im gesamten Züchtungsgefäß. Wird nun bei einer bestimmten Temperatur ein Experiment durchgeführt, so lösen sich die ausgefallenen Kristalle beim Abkühlen wieder etwas an. Dieser Effekt ist umso stärker, je höher die Versuchstemperatur war. Durch diesen Effekt wird bei der Kristallisationsmethode eine höhere Löslichkeit vorgetäuscht. Das bedeutet, daß der Fehler zu niedrigeren Löslichkeiten hin größer wird.

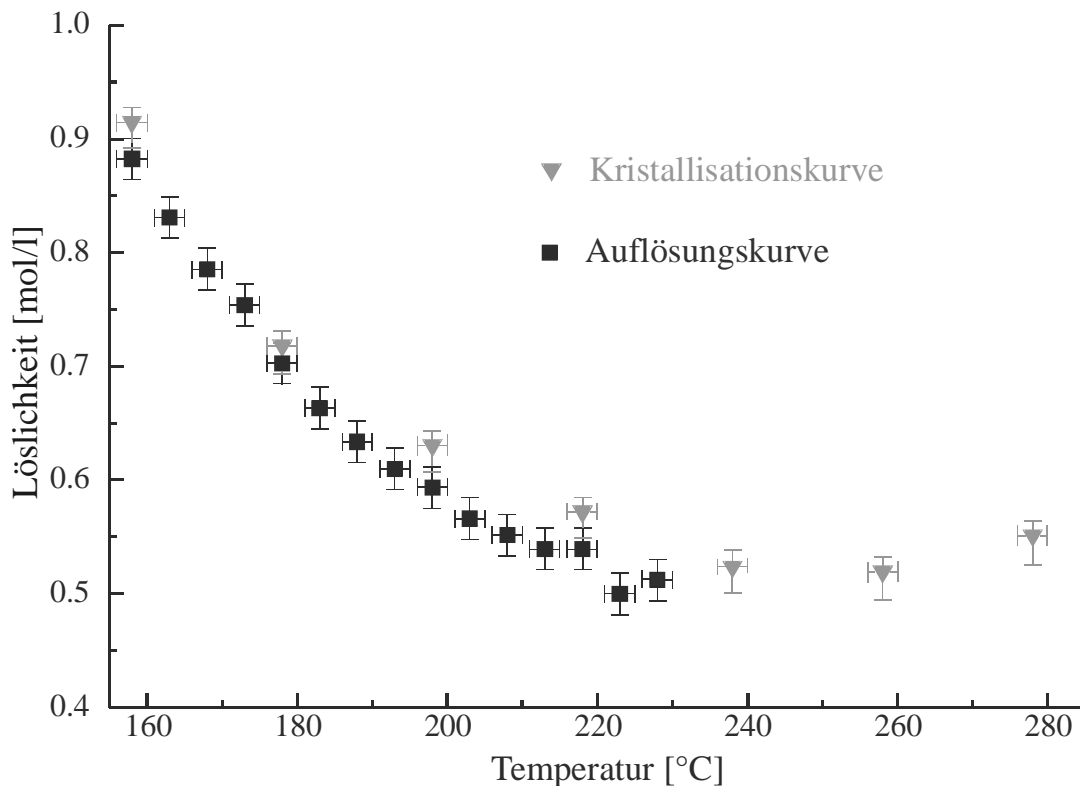


Abb. 32: Löslichkeit von GaPO_4 in 85%-iger (= 15 molarer) Phosphorsäure. Die nach der Kristallisationsmethode ermittelten Messpunkte sind grau, die nach der Auflösungs- methode ermittelten Punkte schwarz markiert.

Für Temperaturen über 230°C steht nur die Kurve der Löslichkeitsdaten nach der Kristallisationsmethode zur Verfügung, da bei dieser Methode abgeschmolzene Kieselglasampullen verwendet wurden, die auch bei hohen Temperaturen einsetzbar waren.

Das Minimum der Löslichkeitskurve wurde deshalb mit der Kristallisationsmethode ermittelt. Es befindet sich bei ungefähr 260°C. Bei Temperaturen über 260°C ist der Löslichkeitskoeffizient von GaPO_4 in 85%-iger Phosphorsäure positiv. Allerdings steht bei Temperaturen oberhalb des Minimums nur ein Messpunkt (bei 278°C) zur Verfügung. Jedoch wird dieser Messpunkt durch Züchtungsexperimente nach der Temperaturgradientenmethode bestätigt, bei denen Kristalle gewachsen sind, die sich im kälteren Bereich (275°C) des Züchtungsgefäßes befunden haben, während das Quellenmaterial im heißeren Bereich (285°C) aufgelöst wurde.

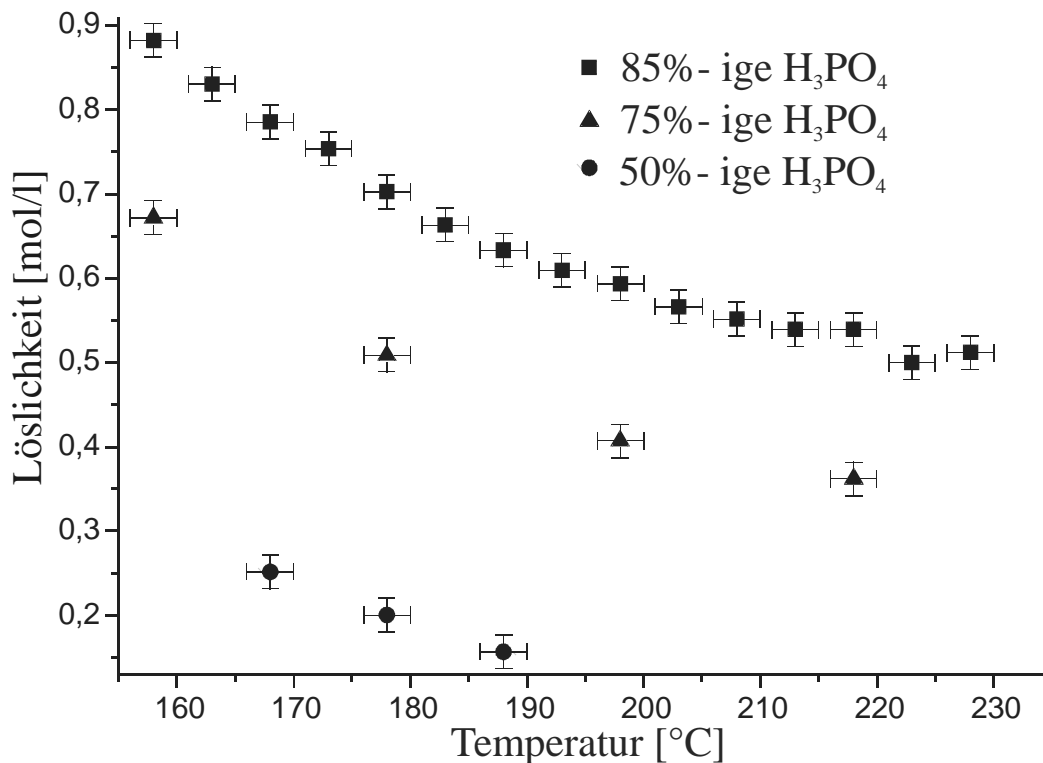


Abb. 33: Löslichkeit von GaPO_4 in 85%-iger, 75%-iger und 50%-iger Phosphorsäure, ermittelt nach der Auflösungs- und Kristallisationsmethode.

6.1.2 Löslichkeit in Abhängigkeit von der H_3PO_4 -Konzentration

Um den Einfluß der Konzentration der Phosphorsäure auf die Löslichkeit von GaPO_4 zu untersuchen, wurden Messungen mit geringerer Konzentration (75% bzw. 50%) durchgeführt. Da es hier aber nur um Tendenzen ging, wurden nur jeweils wenige Punkte für die Löslichkeitskurve ermittelt. Aus diesen Messungen folgen Aussagen zur Tendenz des

Lösungsverhaltens im Parameterfeld Temperatur-Säurekonzentration-Dampfdruck und führen somit zu einer Vervollständigung der bisher erhaltenen Ergebnisse. Die Löslichkeitskurven wurden in beiden Fällen mit der Auflösungs- und Kristallisationsmethode ermittelt. Darüber hinaus ist aber zu beachten, daß sich wegen des gegenüber der 85%-igen Säure erhöhten Gleichgewichtsdampfdrucks für die 75%-ige Phosphorsäure eine Temperaturobergrenze von ungefähr 220°C und für die 50%-ige Säure von etwa 190°C für die Experimente ergibt. Ergebnis dieser Untersuchungen ist, daß sich die Löslichkeit von GaPO_4 mit sinkender Säurekonzentration stark erniedrigt (Abb. 33).

6.1.3 Konsequenzen für die Einkristallzüchtung von GaPO_4

Im Abschnitt 6.1.2 ist deutlich geworden, daß die 85%-ige Phosphorsäure das geeignetste Lösungsmittel für die Einkristallzüchtung von GaPO_4 ist, da diese gegenüber Phosphorsäuren geringerer Konzentration eine bei gleicher Temperatur höhere Löslichkeit von GaPO_4 ausweist und wegen des geringeren Gleichgewichtsdampfdrucks aus apparativen Gründen zu höheren Temperaturen hin einsetzbar ist.

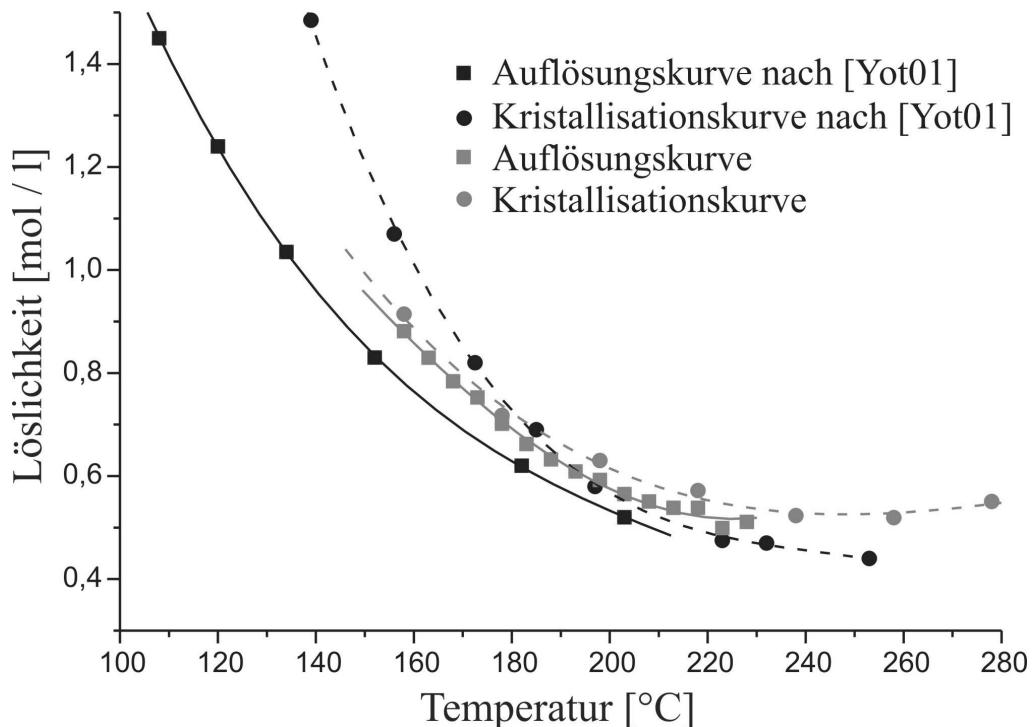


Abb. 34: Vergleich der gemessenen Löslichkeitskurven mit den Werten aus [Yot01] mit 15 M Phosphorsäure.

In der Abb. 34 sind die in dieser Arbeit ermittelten Löslichkeitskurven zusammen mit denen von [Yot01] abgebildet. Es zeigt sich, daß beide in dieser Arbeit ermittelten Kurven, also

sowohl die nach der Auflösungs- als auch die nach der Kristallisationsmethode, zwischen den beiden Literaturkurven liegen. Die Unterschiede zwischen den in eigenen Experimenten ermittelten Löslichkeitskurven und den Literaturkurven können verstanden werden, wenn man annimmt, daß in allen Experimenten von Yot et al. die Zeit nicht ausgereicht hat, um das Gleichgewicht zwischen fester und flüssiger Phase einzustellen. Die Autoren geben nicht die Dauer der Experimente an und erwähnen keine unterstützenden Maßnahmen für die Durchmischung der Lösung. Wenn nun berücksichtigt wird, daß die Viskosität der Phosphorsäure bei hohen Temperaturen geringer wird, kann damit erklärt werden, daß sich die beiden Literaturkurven bei höheren Temperaturen annähern, während bei tieferen Temperaturen die Differenz infolge fehlender Gleichgewichtseinstellung immer größer wird.

Demzufolge werden nur die in der eigenen Arbeit ermittelten Löslichkeitskurven als Ausgangsbasis für die Züchtungsexperimente verwendet.

6.2 Temperaturverteilung in der Lösung

6.2.1 Messung der Temperaturverteilung

Im Punkt 3.3 wurden die Vorteile der Temperaturgradientenmethode gegenüber der SHT-Methode erörtert, so daß die Temperaturverhältnisse vor allem in Züchtungsanordnungen bei der Anwendung der Temperaturgradientenmethode interessieren. Im Abschnitt 6.1.2 ist außerdem deutlich geworden, daß die konzentrierte, d. h. 85%ige Phosphorsäure (15 molar), als das am besten geeignete Lösungsmittel erscheint. Deshalb wurden die Temperaturmessungen ausschließlich unter Verwendung dieses Mediums durchgeführt.

Der Aufbau zur Messung des axialen Temperaturverlaufs in dem mit 85%-iger Phosphorsäure gefüllten Kieselglasrezipienten entsprach im Wesentlichen jenem bei der Kristallzüchtung verwendeten, wobei zusätzlich ein Thermoelement durch eine Kieselglasrohr geführt wurde, das entlang der Längsachse im Kieselglasgefäß verläuft. Dieses Rohr endete, wie in Abb. 35 dargestellt, etwa 25 mm oberhalb des Rezipientenbodens. Es wurden für die zwei möglichen Züchtungsanordnungen Temperaturprofile gemessen, also für den Fall des nach unten gerichteten Temperaturgradienten sowie für den Fall des nach oben gerichteten Temperaturgradienten. Beide Fälle sind im Punkt 3.3 bereits diskutiert worden. Ein wichtiges Ergebnis dieser Diskussion war jedoch, daß nur für den Fall des nach unten gerichteten Temperaturgradienten starke thermische Konvektionsflüsse auftreten, so daß dieser Fall

bezüglich der Einkristallzüchtung von GaPO_4 in konzentrierter Phosphorsäure der Bevorzugte ist.

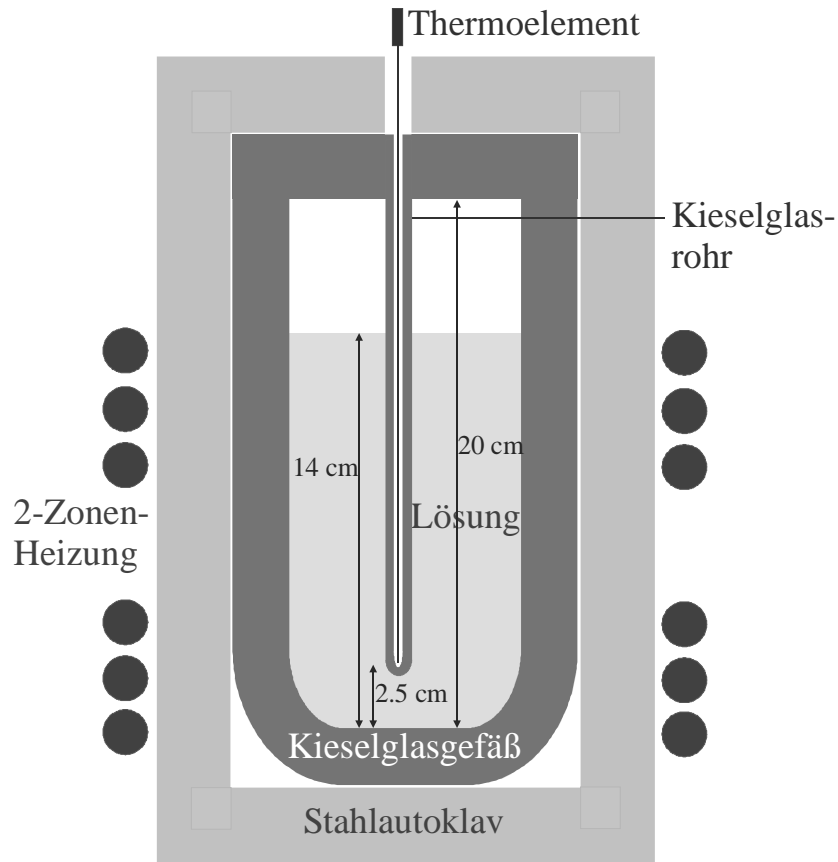


Abb. 35: Experimenteller Aufbau für die Temperaturmessung in 15 molarer H_3PO_4 .

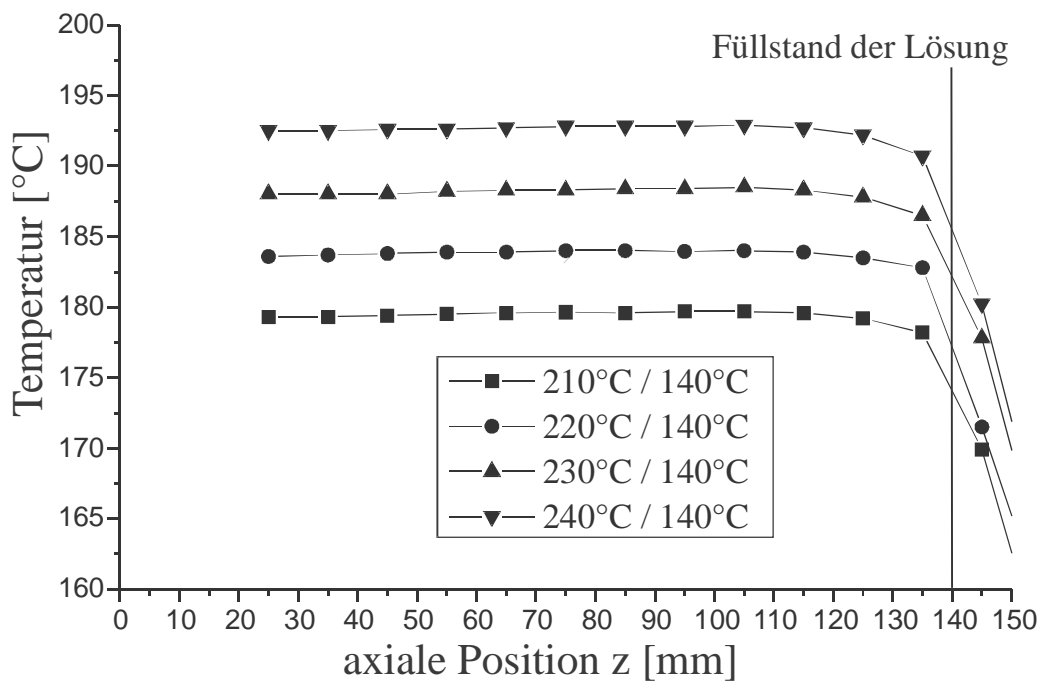


Abb. 36: Temperaturmessungen im Autoklaven im Fall eines nach unten gerichteten Temperaturgradienten. Die Temperaturen in der Legende geben die jeweils vorliegenden Sollwerte der Temperaturregler der unteren bzw. der oberen Zone an.

Die Temperaturmessungen für den Fall des nach unten, d. h. parallel zur Erdbeschleunigung \vec{g} gerichteten Temperaturgradienten in Abb. 36 zeigen, daß es mit der vorgegebenen Apparatur nicht möglich war, im unteren Bereich des Züchtungsgefäßes eine signifikant höhere Temperatur einzustellen als im oberen Bereich. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind nicht alle gemessenen Temperaturprofile eingezeichnet. Insbesondere ist festzustellen, daß bei konstanten Sollwerten für die obere Heizzone eine Erhöhung der Differenz zwischen den vom Regler vorgegebenen Temperaturen lediglich zu einer nahezu gleichmäßigen Erhöhung der Absoluttemperaturen entlang der axialen Ausdehnung der Lösung führte.

Als wichtiges Ergebnis ist festzuhalten, daß für diesen Fall die Temperaturgradientenmethode mit der vorgegebenen Apparatur nicht anwendbar war, da kein ausreichend großer axialer Temperaturgradient eingestellt werden konnte.

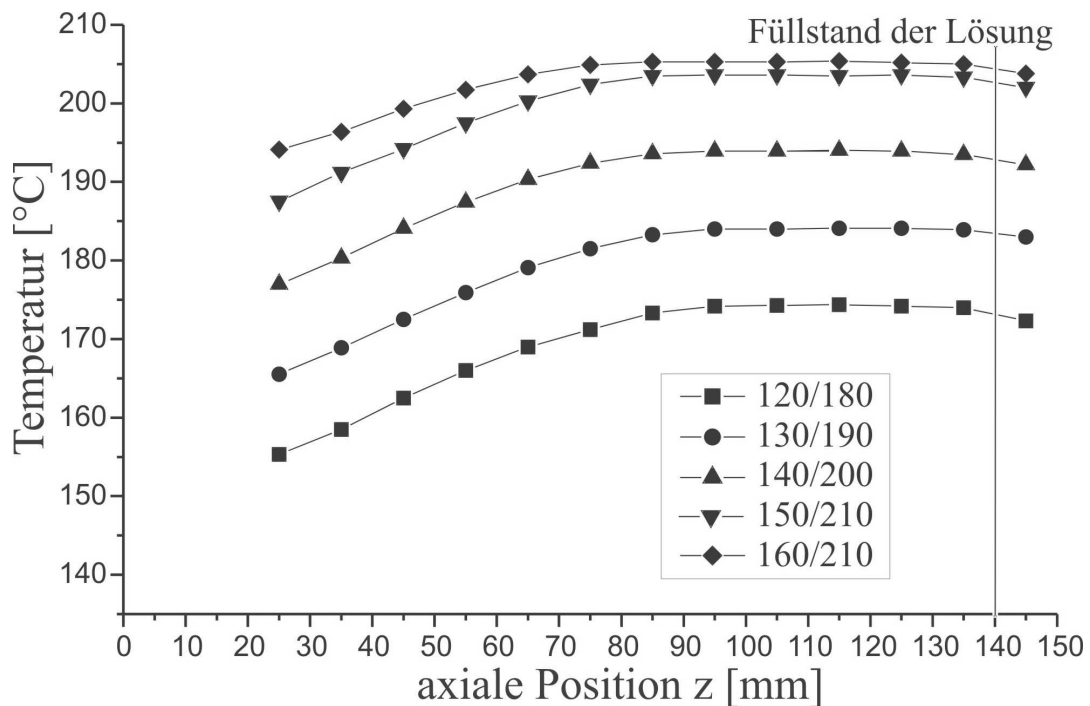


Abb. 37: Temperaturmessungen im Autoklaven im Fall eines nach oben gerichteten Temperaturgradienten. Die Temperaturen in der Legende geben die jeweils vorliegenden Sollwerte der Temperaturregler der unteren bzw. der oberen Zone an.

Für den Fall des antiparallel zur Erdbeschleunigung \vec{g} , also nach oben gerichteten Temperaturgradienten ist es dagegen möglich, einen deutlichen Temperaturunterschied zwischen der Keimposition, die sich in diesem Fall im oberen Bereich des Gefäßes befindet, und der Position des Quellenmaterials, die sich im unteren Bereich des Gefäßes befindet,

einzustellen. In Abb. 37 wird deutlich, daß Temperaturdifferenzen von über 15 K leicht möglich sind. Unter Berücksichtigung der Löslichkeitskurve (Abb. 31) ergeben sich damit für die GaPO₄-Einkristallzüchtung ausreichend hohe Löslichkeitsunterschiede zwischen der Auflösungszone und der Kristallisationszone.

Aus den Temperaturmessungen folgt also, daß mit den zur Verfügung stehenden Züchtungsapparaturen nur entgegengesetzt zu \vec{g} gerichtete Temperaturgradienten eingestellt werden können. Somit muß bei der Einkristallzüchtung von GaPO₄ mit 85%-iger Phosphorsäure als Lösungsmittel unter Verwendung der Temperaturgradientenmethode der vorgegebene Keimkristall im oberen Bereich der Lösung aufgehängt sein, während sich das Quellmaterial im unteren Bereich der Lösung befinden muß.

6.2.2 Numerische Modellierung des Wärme- und Materialtransports

Um die im Punkt 6.2.1 experimentell ermittelten Ergebnisse theoretisch zu untermauern, wurden numerische Modellrechnungen durchgeführt. Die Lösung der Bestimmungsgleichungen erfolgte mit der Methode der finiten Volumenelemente. Dem für die numerische Berechnung der Konvektionsflüsse und der Temperaturverteilung verwendeten Modell liegt die Annahme eines axialsymmetrischen Aufbaus der Züchtungsanordnung zugrunde, so daß hier nur der zweidimensionale Fall betrachtet werden muß. Zunächst erfolgte die Anpassung der thermischen Randbedingungen des Modells an den experimentellen Aufbau durch die Berechnung des Temperaturfeldes unter ausschließlicher Berücksichtigung der Wärmeleitung. Dieses Ergebnis wurde durch Variation der Randbedingungen an die Temperaturmessungen angeglichen, die im leeren Autoklaven durchgeführt wurden. Dabei sollten keine festen Temperaturen vorgegeben werden, um mögliche Einflüsse der Konvektion ausreichend berücksichtigen zu können. So wurde am Rand ein ortsabhängiger Wärmefluß $\dot{q} = q(x)$ entlang der axialen Ausdehnung angenommen. Entlang des oberen Randes wurde ein ortsabhängiger Wärmefluß in die Lösung simuliert, wogegen entlang des unteren Randes eine Temperatursenke vorgegeben wurde, so daß die Lösung hier mit einer kälteren Umgebung wechselwirkte. Als Wechselwirkungsmechanismus mit der geringfügig kälteren Umgebung wurde die Temperatur-Strahlung angenommen:

$$-k \frac{\partial T}{\partial n} = (T^4 - T_{\infty}^4) \varepsilon \sigma,$$

wobei T_{∞} die konstante Temperatur der Umgebung, $\partial T/\partial n$ die Ableitung der Temperatur entlang der Flächennormalen der betrachteten Fläche, ε die Emission, k die thermische

Leitfähigkeit und σ die Stefan-Boltzmann Konstante sind. Diese für den Fall eines nach oben gerichteten Temperaturgradienten gültigen Randbedingungen würden bei Umkehrung der Richtung des Temperaturgradienten ebenfalls umgedreht.

Um die thermischen Randbedingungen möglichst genau an die experimentellen Verhältnisse anzupassen, wurde zunächst die Gleichung

$$\frac{kc_p}{\rho} \cdot \Delta T = 0$$

(k - Wärmeleitfähigkeit, c_p - spezifische Wärme, ρ - Dichte) unter der Vorgabe verschiedener Wärmeflussmengen (\dot{q}) und Umgebungstemperaturen (T_∞) gelöst. Das jeweilige Ergebnis wurde durch eine schrittweise Variation der Randwertbeträge an die Temperaturmessungen im leeren Autoklaven angepasst, die hier nicht explizit aufgeführt ist [Bar02b].

Unter Verwendung der angepassten Randbedingungen wurden dann die jeweiligen Temperatur- und Geschwindigkeitsverteilungen berechnet, die unter Berücksichtigung der thermisch bedingten Auftriebskonvektion vorlagen. Dazu wurden folgende Bestimmungsgleichungen gelöst:

$$\begin{aligned}\nabla \vec{v} &= 0 \\ \rho(\nabla \vec{v})\vec{v} &= -\text{grad } p + \nabla \vec{v} \\ \vec{v} \nabla T &= \frac{kc_p}{\rho} \cdot \Delta T.\end{aligned}$$

Hierbei sind \vec{v} das Geschwindigkeitsfeld, T die Temperatur und p der Druck. Darüber hinaus wurde angenommen, daß alle im Gefäß auftretenden Konvektionsflüsse laminar sind. Es wurden die Materialparameter der 85%-igen Phosphorsäure verwendet [Gme64].

Die Ergebnisse der numerischen Simulation, die in den Abb. 38 bis 40 dargestellt sind, zeigen, daß die berechneten axialen Temperaturverläufe sehr gut die gemessenen Temperaturprofile wiedergeben. Insbesondere wurde bestätigt, daß in der Lösung nur dann eine für die Lösungszüchtung ausreichende Temperaturdifferenz vorhanden ist, wenn ein nach oben, also antiparallel zur Erdbeschleunigung \vec{g} gerichteter Temperaturgradient eingestellt wird. Im Falle eines nach unten gerichteten Temperaturgradienten erfolgt ein Temperatúrausgleich in der Lösung. Hier sind die axialen Temperaturverläufe im Wärmeleitungs- bzw. Konvektionsfall deutlich voneinander verschieden. Der Temperatúrausgleich ist auf die in diesem Fall starke thermische Konvektion der Säure (Abb. 40a) und die relativ hohen Prandtl-Zahl ($Pr \approx 10$) der 85%-igen Phosphorsäure zurückzuführen. Pr beschreibt das Verhältnis von konvektivem zu diffusivem Wärmetransport. Wegen der durch die Prandtl-Zahl

ausgedrückten geringen thermischen Leitfähigkeit der Phosphorsäure kommt es aufgrund des durch die Konvektion geleisteten Wärmetransports zu einem weitgehenden Temperaturausgleich.

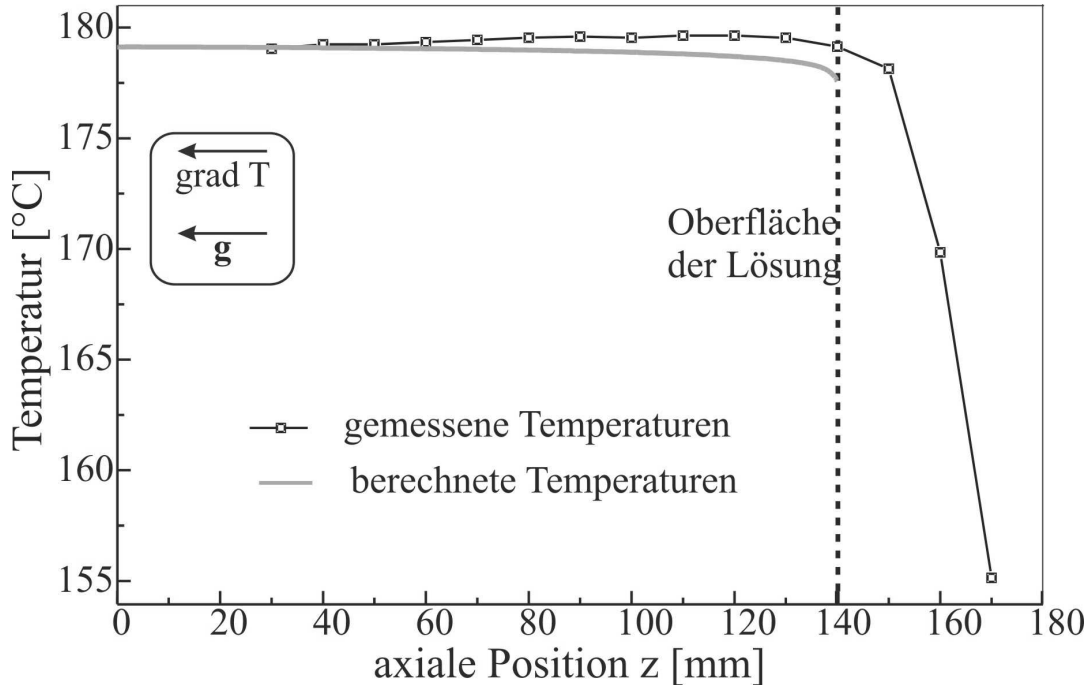


Abb. 38: Axiales Temperaturprofil in der Lösung für den Fall des nach unten gerichteten Temperaturgradienten: Vergleich des berechneten Temperaturverlaufs mit dem gemessenen, wobei die Sollwerte der Temperaturregler der oberen Zone 140°C und die der unteren Zone 210°C betragen.

Für einen nach oben gerichteten Temperaturgradienten unterscheiden sich die axialen Temperaturverläufe im Wärmeleitungs- bzw. Konvektionsfall nur sehr gering (Abb. 40b). Im Wesentlichen liegt eine konvektionsstabile Schichtung vor.

Als ein wichtiges Ergebnis der numerischen Modellierung des Wärme- und Materialtransports in der Lösung ist festzuhalten, daß nur ein nach oben, also antiparallel zu \vec{g} gerichteter Temperaturgradient eingestellt werden kann, d. h. daß die numerische Modellierung die im Abschnitt 6.2.1 gemessenen Temperaturverteilungen bestätigt.

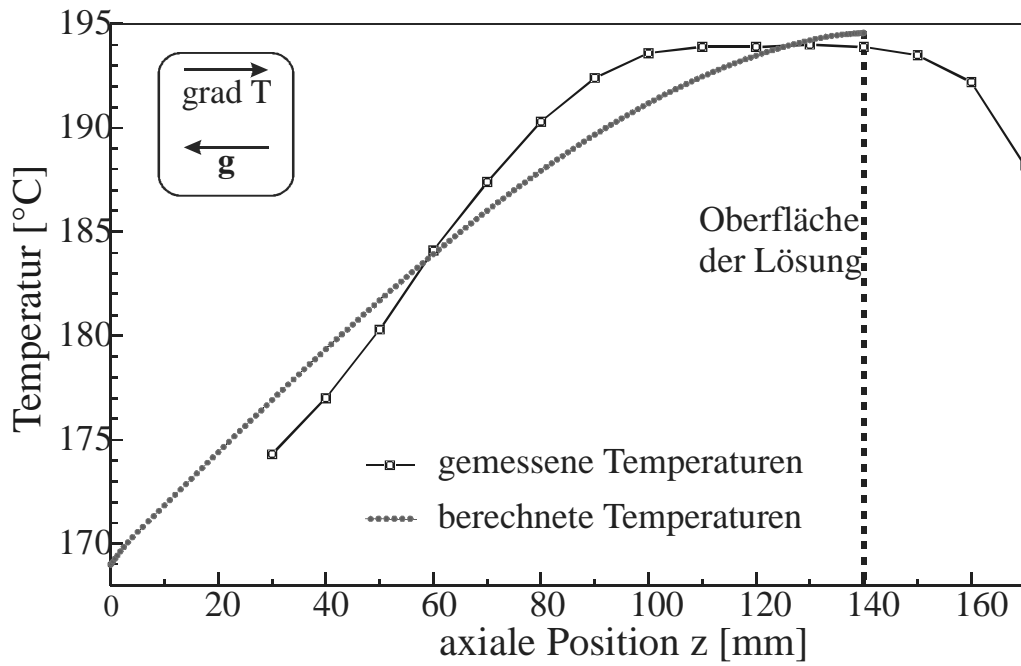


Abb. 39: Axiales Temperaturprofil in der Lösung für den Fall des nach oben gerichteten Temperaturgradienten: Vergleich des berechneten Temperaturverlaufs mit dem gemessenen, wobei die Sollwerte der Temperaturregler der oberen Zone 210°C und der unteren Zone 140°C betragen.

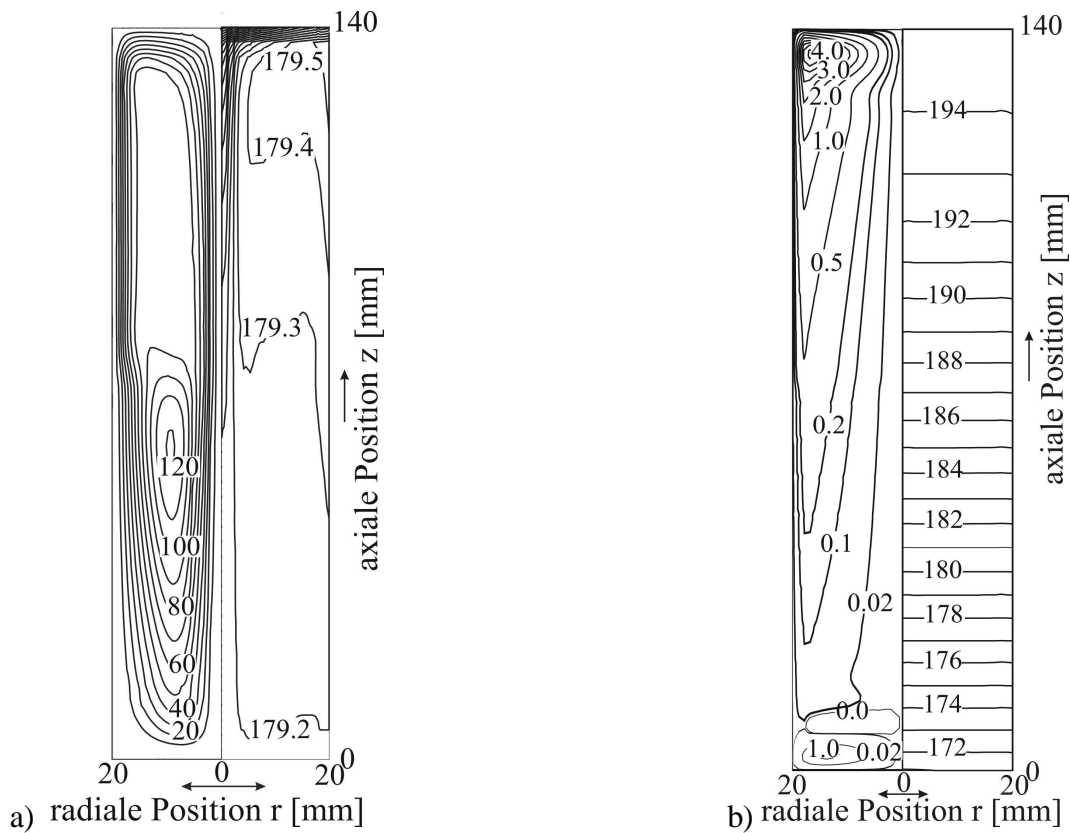


Abb. 40: Temperatur- und Konvektionsfelder in der Lösung im Falle a) eines nach unten bzw. b) eines nach oben gerichteten Temperaturgradienten. Die Marker geben die Stromfunktion des meridionalen Geschwindigkeitsfeldes ψ in mm^3s^{-1} bzw. die Temperatur in $^{\circ}\text{C}$ an.

6.3 Morphologie der gezüchteten Kristalle

6.3.1 Verzwillingung

Die Notwendigkeit der Vermeidung von verzwillingten Bereichen für technische Anwendungen von GaPO_4 -Einkristallen ist bereits in Abschnitt 4.2 diskutiert worden. Aus diesen Gründen müssen die nach den beiden vorkommenden Zwillingsgesetzen verzwillingten Bereiche eindeutig identifiziert werden können.

Verzwillingung nach dem Dauphiné-Gesetz (Zwilling nach [001])

Es ist bekannt, daß der nach dem Dauphiné-Gesetz verzwillingte Kristall durch eine sorgfältige Keimauslese vermieden werden kann, da dieser Zwilling nur bei der Keimbildung auftritt [Eng89]. Diese Keimauslese anhand einer optischen Betrachtung des Habitus des jeweiligen Kristalls ist oft nicht eindeutig, wenn die beiden Zwillingseindividen unterschiedlich groß sind und die für einen nach dem Dauphiné-Gesetz verzwillingten Kristall typischen Merkmale (z. B. eingesprungene Ecken) wegen der unterschiedlichen Größe der Individuen nicht sichtbar sind. Deshalb ist die Anwendung genauerer Verfahren zur Untersuchung der Verzwillingung nach [001] an allen Keim-Kristallen sinnvoll.

Um diese Frage zu klären, ist die Untersuchung der zu verwendenden Keimkristalle mit röntgentopographischen Methoden am sinnvollsten. Durch die Verwendung geeigneter Reflexe wird ausgenutzt, daß ein Zwillingseindividuum mit einer hohen und das zweite Individuum mit einer sehr geringen Intensität reflektiert. In der Abb. 41 sind zwei nach der Berg-Barrett-Methode ermittelte Topogramme eines Dauphiné-Zwillinge einer senkrecht zur [001]-Achse geschnittenen und polierten Kristallplatte abgebildet. Wegen der unterschiedlichen Strukturparameter der hier verwendeten Reflexe 106 bzw. $\bar{1}06$ reflektierte das eine Zwillingseindividuum mit einer hohen Intensität, während das andere Zwillingseindividuum mit einer geringeren Intensität reflektiert wurde. Die beiden Topogramme sind gegeneinander um 60° entlang der [001]-Achse verdreht, so daß im rechten Bild diejenigen Bereiche zur Abbildung kamen, die im linken Bild die einfallende Röntgenstrahlung sehr gering reflektierten, und umgekehrt die im linken Bild abgebildeten Bereiche im rechten Teil nicht zur Reflexion kamen.

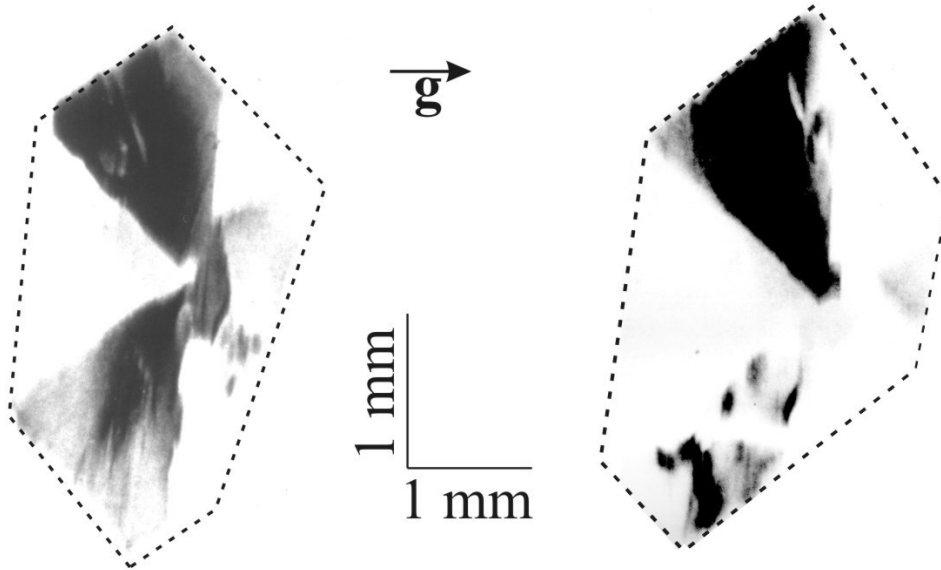


Abb. 41: Berg-Barrett-Röntgentopogramme einer (001)-Platte eines nach dem Dauphiné-Gesetz verzwillingten Kristalls mit den Reflexen 106 bzw. $\bar{1}06$.

Es ist zu bemerken, daß die beiden untersuchten Dauphiné-Kristall-Individuen unterschiedlich stark ausgebildet waren, so daß sich eine Asymmetrie bezüglich des Dauphiné-Zwillings ergab. Bei einem „optimal“ ausgebildeten Zwilling müssten gleichzeitig drei Bereiche eines Zwillingsindividuums sichtbar sein.

Wie in dem Abschnitt 4.2.3 dargestellt, sind Ätzuntersuchungen eine weitere Möglichkeit, die nach dem Dauphiné-Gesetz verzwillingten Kristalle zu untersuchen. Mit dieser Methode können dabei beide Zwillingsarten identifiziert werden, wenn davon ausgegangen wird, daß die an Tiefquarz vorgenommenen Ätzuntersuchungen [Cad64] auf GaPO_4 übertragbar sind, was bereits im Abschnitt 4.2.3 diskutiert worden ist.

In der Abb. 42 sind geätzte Bereiche auf einer (001)-Fläche eines nach dem Dauphiné-Gesetz verzwillingten Kristalls abgebildet. Wird die gesamte Fläche untersucht, so ergibt sich das in der Abbildung im Modell dargestellte Bild. Die Ätzgruben sind dreizählig, und ihre Symmetrie entspricht somit der Oberflächensymmetrie auf der geätzten Kristallfläche. Die idealisierten Ätzgruben, die zu einem der beiden im oberen Teil von Abb. 42 abgebildeten Zwillingsindividuen gehören, sind durch die Wahl der Farbe gekennzeichnet. Die Grenze zwischen den beiden Zwillingsindividuen verläuft jeweils parallel zu einer der zweizähligen Achsen. Die Ätzgruben eines Zwillingsindividuums sind untereinander gleich orientiert, die des jeweils anderen Individuums sind um 180° verdreht. Dies resultiert aus der zweizähligen Drehachse, die das zwillingsbildende Symmetrieelement darstellt. Wird das gesamte Ätzbild auf einer (001)-Oberfläche betrachtet, so ergeben sich vom Ursprung aus gesehen jeweils Bereiche mit einem Öffnungswinkel von 60° , in denen die Orientierung der Ätzgruben

übereinstimmt und sich ein für den nach dem Dauphiné-Gesetz verzwillingten Kristall charakteristisches Bild ergibt. Dieses Gesamtbild wäre mit einer Spiegelebene die senkrecht zu einer der zweizähligen Drehachsen gerichtet ist, nicht zu erklären, so daß hiermit ein nach dem Brasilianer-Gesetz verzwillingter Kristall auszuschließen ist und damit bereits die Unterscheidung der beiden Zwillingarten möglich ist. Bei einem unverzwillingten Kristall wären dagegen die Ätzgruben auf der gesamten Oberfläche gleich orientiert, so daß auch dieser Fall auszuschließen ist.

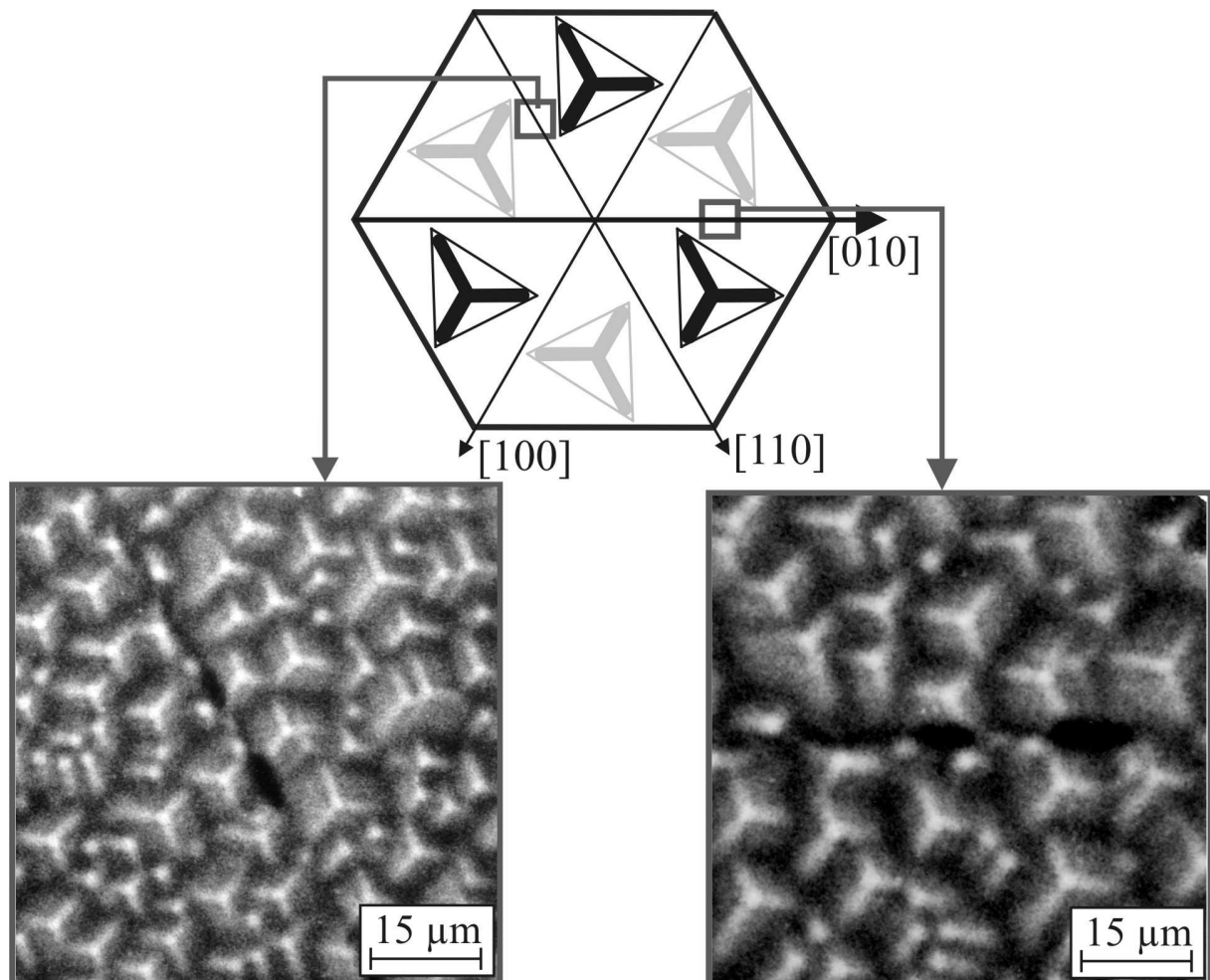


Abb. 42: Idealisierung der Orientierung von Ätzgruben auf einer (001)-Fläche (oberer Teil) und reale Ätzgruben auf dieser Fläche (unterer Teil).

Beim Anätzen einer (100)-Fläche eines nach dem Dauphiné-Gesetz verzwillingten Kristalls wurde ein Bild erhalten, das dem in Abb. 43 dargestellten entspricht. Die in der Skizze schwarz markierten Ätzgruben entsprachen denjenigen auf der (100)-Fläche und die grau markierten denjenigen auf der Gegenfläche, also der $(\bar{1}00)$ -Fläche des gleichen Kristalls. Berücksichtigt man nun die auftretende zweizählige Drehachse parallel zur $[001]$ -Achse als zwillingsbildendes Element, so wird klar, daß beide Ätzgrubentypen auf einer Fläche zu finden sein müssen. Für diese Untersuchungen wurden verzwillingte Kristalle

verwendet, an denen ausschließlich Flächen der $\{101\}$ -Form ausgebildet waren. Deshalb wird es nachvollziehbar, daß auf einer geätzten Prismenfläche, die zur $\{100\}$ -Form gehört, die Grenze zwischen beiden Zwillingsindividuen senkrecht zur dreizähligen Achse durch den Ursprung gehend verläuft. Dies ist in der Abbildung durch die beiden Pfeile angedeutet.

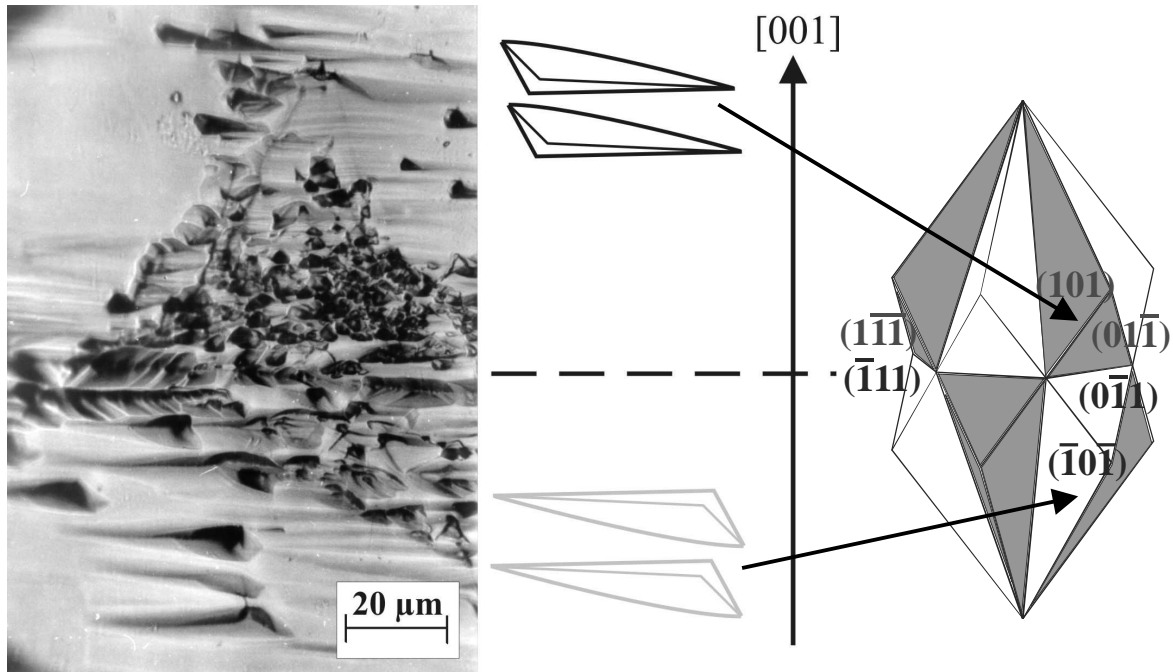


Abb. 43: Reale und idealisierte Ätzfiguren auf einer (100) -Fläche eines nach $[001]$ verzwilligten GaPO_4 Kristalls. Rechts ist das Modell eines nach $[001]$ verzwilligten Kristalls abgebildet.

Verzwilligung nach dem Brasilianer-Gesetz (Zwilling nach (110))

Nach dem Brasilianer-Gesetz verzwilligte Kristalle können unter anderem durch polarisationsmikroskopische Untersuchungen identifiziert werden, indem ausgenutzt wird, daß sich die optische Aktivität in diesen Bereichen gegenüber der in unverzwilligten bzw. in nach dem Dauphiné-Gesetz verzwilligte Bereiche verändert. Kristallschnitte senkrecht zur $[001]$ -Achse (optische Achse) sind zur Untersuchung der optischen Aktivität von GaPO_4 geeignet, da diese in diesem Fall nicht von der Doppelbrechung überlagert wird. In der Abb. 44 ist eine entsprechende Kristallscheibe dargestellt. Dabei gibt Abb. 44a die Verhältnisse ohne Analysator wieder, während in der Abb. 44b das beobachtete Bild unter Verwendung gekreuzter Polarisatoren zu sehen ist. Die nach dem Brasilianer-Gesetz verzwilligten Bereiche werden dann sichtbar, da beide Zwillingsindividuen die Polarisationsebene des linear polarisierten Lichts in jeweils unterschiedliche Richtungen drehen, wodurch sich der Betrag der optischen Aktivität verringert. Bei einer Scheibe der verwendeten Dicke waren

diese Bereiche im Strahlengang mit gekreuzten Polarisatoren somit dunkler als Bereiche die nicht nach dem Brasilianer-Gesetz verzwillingt sind. Die Spuren der Zwillingsgrenzen verliefen dabei in Richtungen, die parallel zu einer der zweizähligen Achsen lagen.

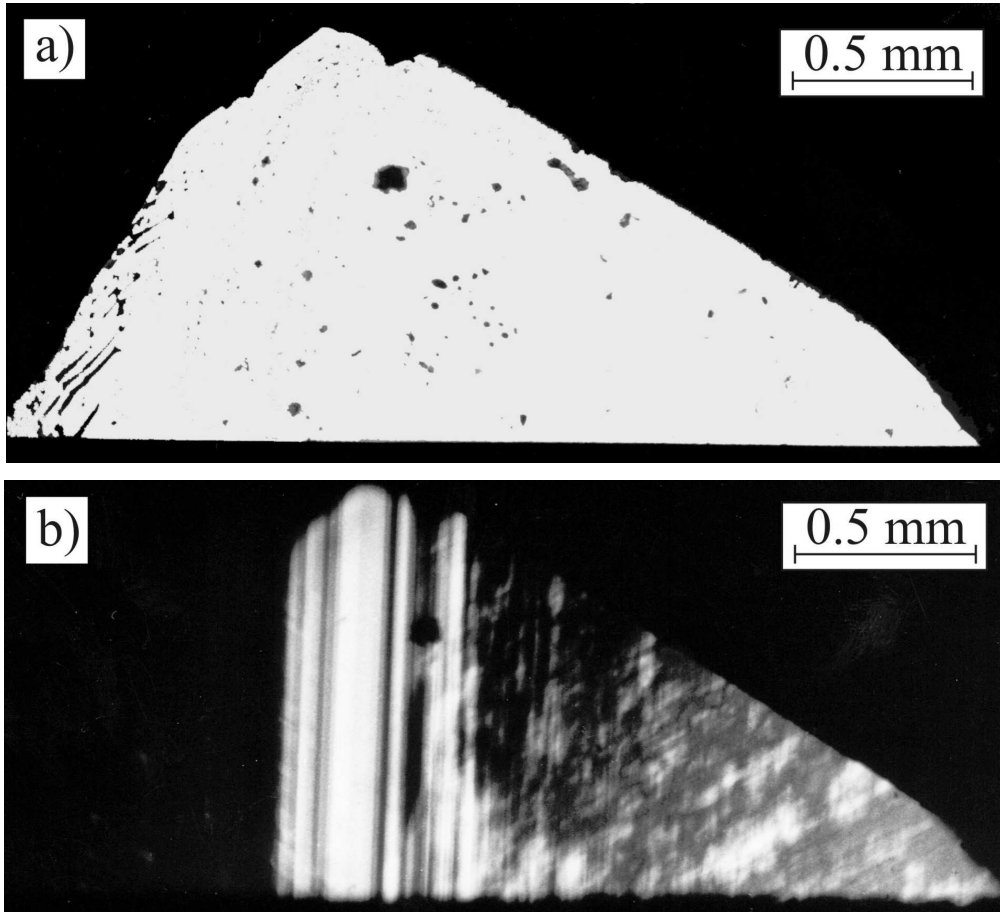


Abb. 44: Polarisationsmikroskopisches Bild einer (001)-Fläche eines GaPO_4 -Kristalls mit nach (110) verzwillingten Bereichen a) ohne Analysator und b) mit gekreuzten Polarisatoren.

Beim Anätzen dieser (001)-Fläche (Abb. 45), wurde die als das zwillingsbildende Element vorliegende Spiegelebene sichtbar. Im Modell wird nochmals deutlich, daß die Spuren der Grenzen zwischen den Zwillingslamellen nicht parallel zu den zwillingsbildenden Spiegelebenen verlaufen, sondern um 30° zu diesen verdreht sind.

Daraus folgt, daß anhand der untersuchten (001)-Fläche zunächst festzustellen ist, daß die Spuren der Grenzen der nach dem Brasilianer-Gesetz verzwillingten Bereiche in den $\{100\}$ -Flächen verlaufen.

Da im Hinblick auf technische Anwendungen der gezüchteten GaPO_4 -Kristalle die Vermeidung von nach dem Brasilianer-Gesetz verzwillingter Bereiche unbedingte Voraussetzung ist, war es sinnvoll, die genaue Lage dieser Zwillingslamellen zu ermitteln.

Hierfür wurden zusätzlich zu den bereits beschriebenen Ätzuntersuchungen an Pinakoid-Flächen auch solche an Prismenflächen der gezüchteten GaPO₄-Einkristalle durchgeführt.

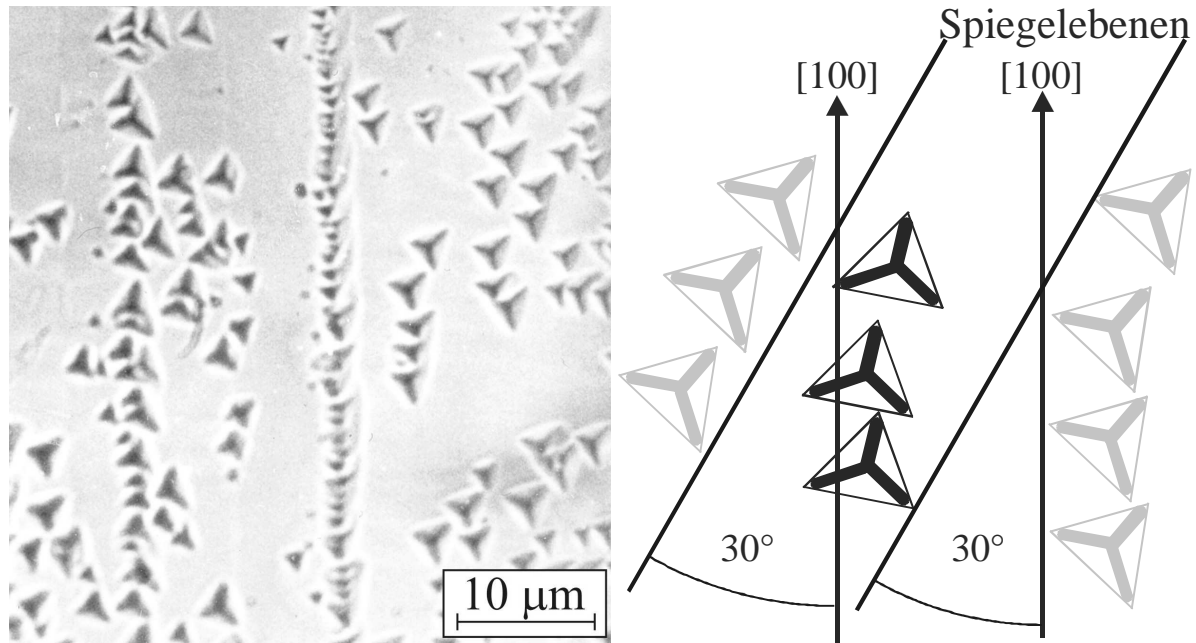


Abb. 45: Reale und idealisierte Ätzfiguren auf einer (001)-Fläche eines nach (110) verzwilligten GaPO₄-Kristalls.

Im Folgenden wurde ein gezüchteter Kristall untersucht, der nicht nach dem Dauphiné-Gesetz verzwilligt war. Eine polierte Fläche dieses Kristalls, die zur Form {100} gehört, wurde geätzt. In Abb. 46 ist zu erkennen, daß durch die unterschiedliche Orientierung der Ätzgruben Strukturen entstanden, die in zwei verschiedene Richtungen verlaufen. Die entstehenden Geraden schließen mit der (001)-Fläche einen gemessenen Winkel von 48.5(5)° ein. Werden einzelne Bereiche vergrößert, so kann man deutlich erkennen, daß die Strukturen dadurch entstehen, daß die Ätzgruben auf den beiden Seiten der resultierenden Geraden unterschiedlich orientiert sind. Das zwillingsbildende Element ist ebenfalls zu erkennen, da aus den Ätzgrubenorientierungen eine Spiegelebene resultiert, die die dreizählige Achse enthält. In Abb. 46 ist deutlich zu sehen, daß mehrere Spiegelebenen eingezeichnet werden können, so daß also Links- und Rechtsform mehrfach innerhalb des Kristalls wechseln. Dies stimmt auch mit der lamellenförmigen Anordnung überein, die im Polarisationsmikroskop (Abb. 44) beobachtet wird.

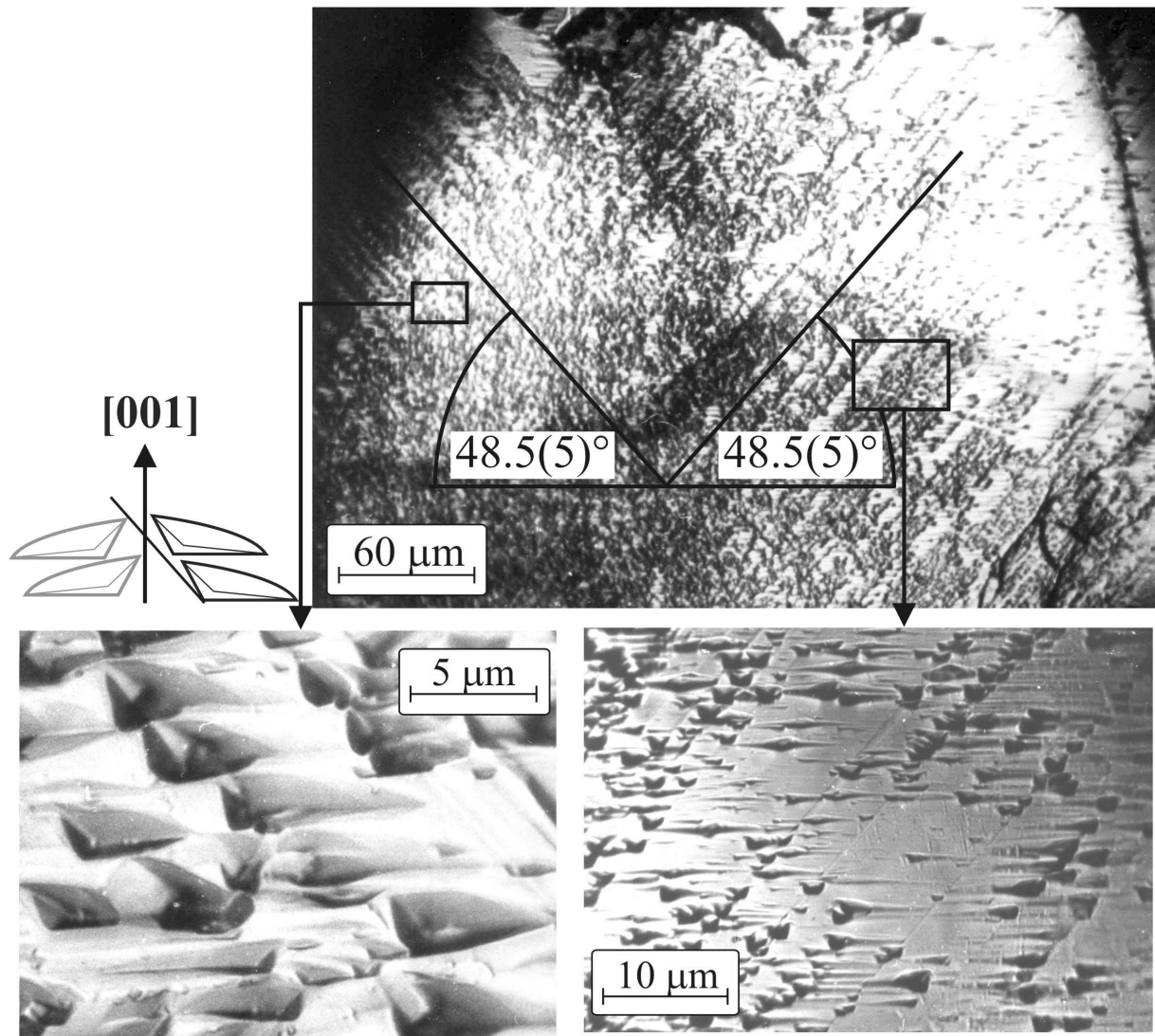


Abb. 46: Reale und idealisierte Ätzfiguren auf einer (100)-Fläche eines nach (110) verzwilligten GaPO_4 -Kristalls.

Es wurde nun am gleichen Kristall eine polierte Prismenfläche angeätzt, die zur Form $\{110\}$ gehört, also eine Fläche, die senkrecht zu einer der drei zweizähligen Achsen gerichtet ist. Nachdem einige wenige Sekunden geätzt wurde, wurden Ätzstrukturen aber keine Ätzgruben erhalten. In diesem Falle betragen die gemessenen Winkel dieser Ätzstrukturen zur Spur der (001)-Fläche $33.0(5)^\circ$ bzw. $52.5(5)^\circ$ (Abb. 47). Die Ätzstrukturen können dadurch erklärt werden, daß Flächen die zur $\{110\}$ - bzw zur $\{\bar{1}\bar{1}0\}$ -Form gehören, unterschiedliche Flächenwachstums- bzw. Ätzgeschwindigkeiten besitzen. Bedingt durch die Brasilianerverzwilligung besteht eine Fläche senkrecht zur zweizähligen Achse aus Domänen mit der Oberflächenorientierung $\{110\}$ bzw. $\{\bar{1}\bar{1}0\}$. Diese Bereiche werden beim Ätzen unterschiedlich stark angeätzt. Die Aussage, daß diese Ätzstrukturen die Zwillingsgrenzen der nach dem Brasilianer-Gesetz verzwilligten Bereiche markieren, musste allerdings durch Ätzgruben bewiesen werden, die das zwillingsbildende Element sichtbar machen.

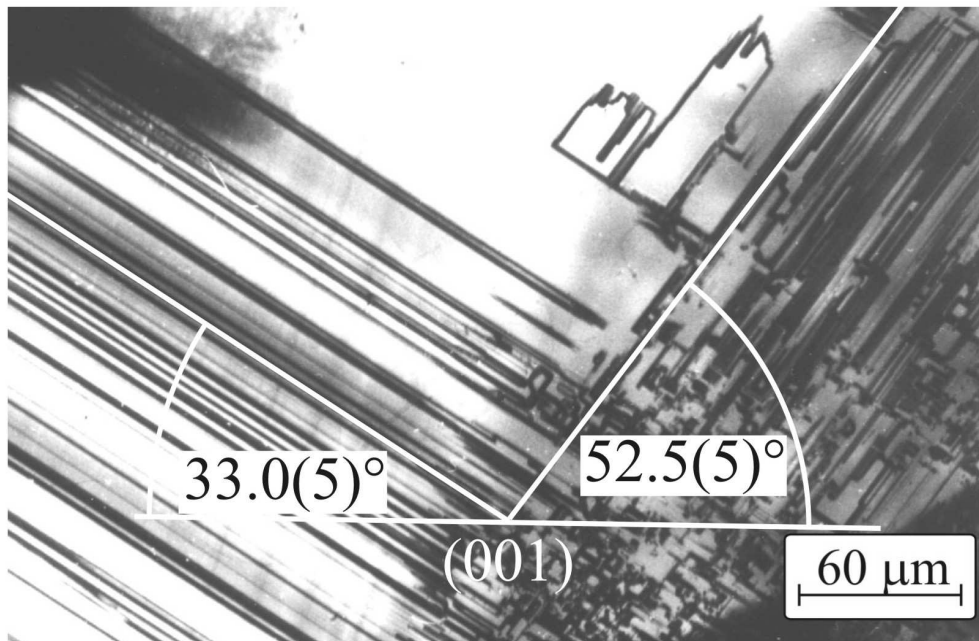


Abb. 47: Ätzstrukturen auf einer (110)-Fläche eines nach (110) verzwillingten GaPO₄-Kristalls.

Wurde nun die gleiche Fläche etwas länger (einige Minuten) geätzt, so traten Ätzgruben auf. Diese Ätzgruben besaßen eine zweizählige Symmetrie, das heißt sie entsprachen wieder der Oberflächensymmetrie der geätzten Fläche, die senkrecht zur zweizähligen Achse lag. Auf der linken Seite der Abb. 48 ist ein Bereich abgebildet, auf dem nur die Ätzgruben eines Zwillingsindividuums zu sehen sind. Hier ist die zweizählige Oberflächensymmetrie der Ätzgruben deutlich zu erkennen. Auf der rechten Seite der Abb. 48 ist ein nach dem Brasilianer-Gesetz verzwillingter Bereich abgebildet. Die parallel zur [001]-Achse verlaufende Spiegelebene als das zwillingsbildende Element ist deutlich zu erkennen. Das bedeutet, daß die Ätzstrukturen auf Flächen, die zur {110}-Form gehören, tatsächlich die Zwillingslamellen markieren. Allerdings befanden sich die Ätzgruben verschiedener Zwillingsindividuen in unterschiedlichen Höhen, so daß ein gleichzeitiges Fokussieren auf die Ätzgruben beider Zwillingsindividuen nicht möglich war, und deshalb das resultierende Bild auf der rechten Seite in der Abb. 48 nicht alle Bereiche gleichzeitig scharf abbilden konnte.

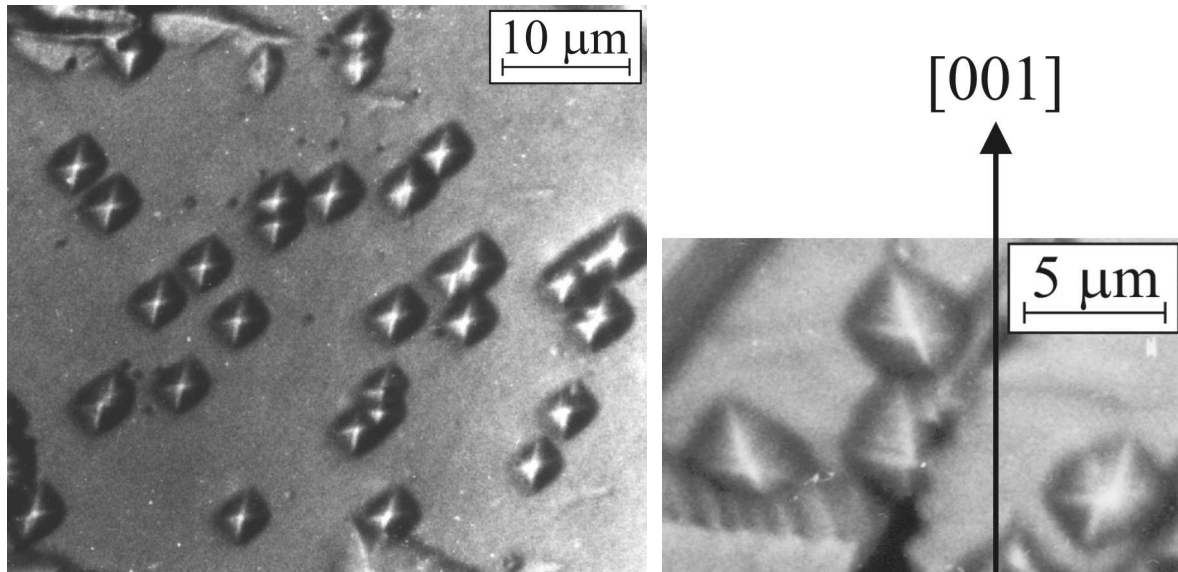


Abb. 48: Ätzfiguren auf einer (110)-Fläche mit (links) Ätzgruben eines Zwillingsindividuums und (rechts) eines nach (110) verzwilligten Bereiches.

Die Orientierung der Strukturen, die durch den Ätzvorgang auf den geätzten Flächen, die zur Form $\{110\}$ bzw. $\{100\}$ gehören, hervortraten, werden im folgenden noch einmal zusammengefasst und interpretiert. Dies soll zur besseren Transparenz mit Hilfe der in Abb. 49 abgebildeten stereographischen Darstellung geschehen. Die Winkelmessung ergab auf einer Fläche, die zur Form $\{100\}$ gehört, Winkel von 48.5° zwischen der Spur der Zwillingsgrenzen mit der Spur der (001)-Fläche. Es ergibt sich ein theoretischer Winkel von 48.4° , wenn man annimmt, daß die Zwillingsgrenzen parallel zu Flächen liegen, die zur $\{102\}$ -Form gehören. Die entsprechenden Flächenpole sind in Abb. 49 eingezeichnet. Man erhält also innerhalb der Fehlergrenzen eine gute Übereinstimmung. Auf einer weiteren Prismenfläche, die allerdings senkrecht zur zweizähligen Achse steht, wurden dagegen Winkel von 33.0° bzw. 52.5° zwischen den Ätzstrukturen und der Projektion der (001)-Fläche bestimmt. In diesem Fall ergaben sich theoretische Werte von 33.1° bzw. 52.5° wiederum für den Fall, daß die Zwillingsgrenzen parallel zu $\{102\}$ -Flächen verlaufen. Wieder ist also eine sehr gute Übereinstimmung zwischen theoretischen und gemessenen Werten erkennbar.

Als ein wichtiges, sich aus den Ätzuntersuchungen ergebendes Resultat, kann also festgehalten werden, daß die Grenzen zwischen den nach dem Brasilianer-Gesetz verzwilligten Bereichen parallel zu $\{102\}$ -Flächen verlaufen.

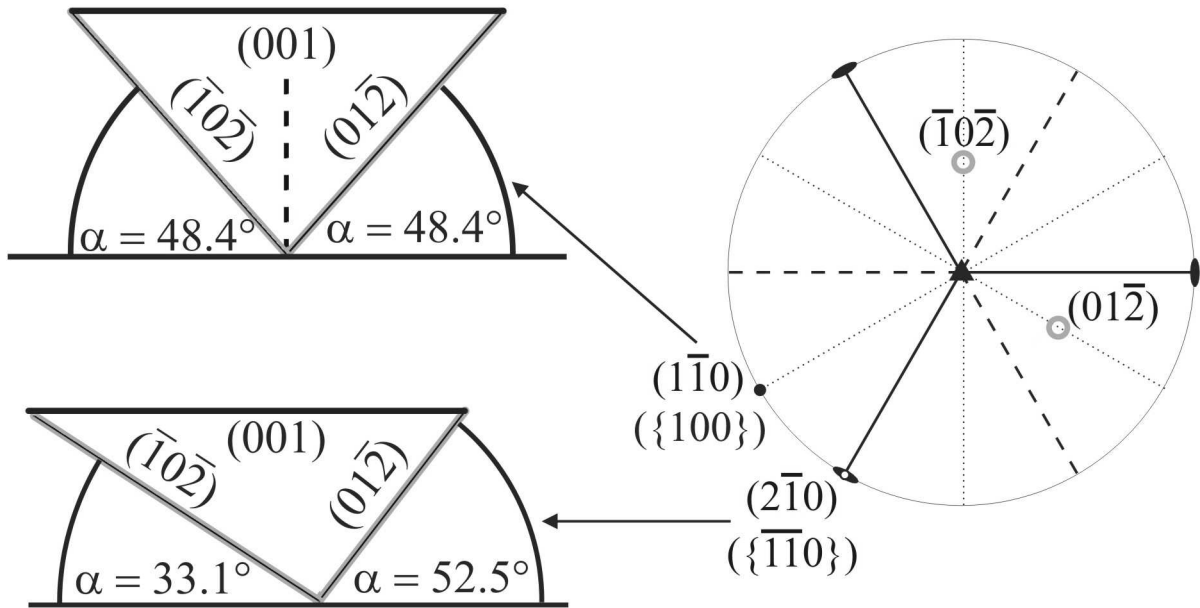


Abb. 49: Stereographische Darstellung (rechts) mit den berechneten Winkel der beobachteten Flächen an den zur Form $\{110\}$ bzw. $\{\bar{1}\bar{1}0\}$ und $\{100\}$ gehörenden geätzten Flächen.

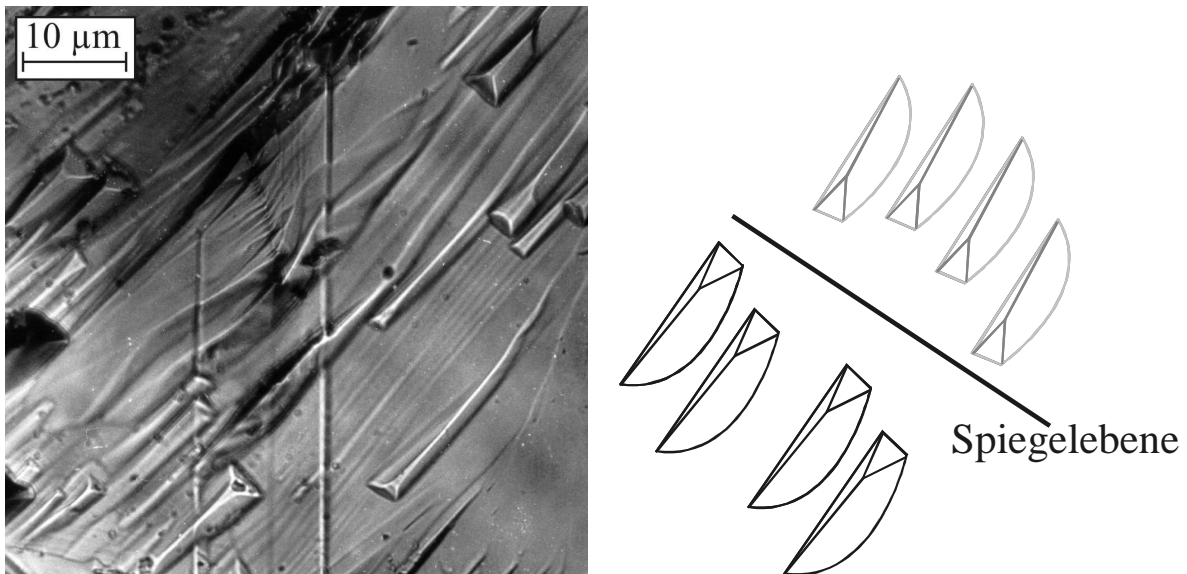


Abb. 50: Reale und idealisierte Ätzfiguren auf einer (101) -Fläche eines nach (110) verzwilligten GaPO_4 Kristalls.

Zur Form $\{101\}$ gehörende Flächen wurden ebenfalls angeätzt. Zur Vervollständigung sollen auch diese Ätzgruben gezeigt werden. Als Beispiel ist ein nach dem Brasilianer-Gesetz verzwilligter Bereich auf einer zur $\{101\}$ -Form gehörenden Fläche abgebildet. Die in der Abb. 50 eingezeichnete Spiegelebene verläuft parallel zur $[001]$ -Achse.

6.3.2 Bestimmung der Wachstumsgeschwindigkeiten durch den Einbau von striations

Für die Züchtung von GaPO_4 -Einkristallen mit einer hohen Qualität (insbesondere ohne Lösungseinschlüsse) müssen die kinetisch limitierten Wachstumsraten einzelner Flächen bekannt sein.

Die aus der Literatur [Hir91, Zve94, Coc94] bekannten Wachstumsraten sind jedoch ausschließlich bestimmt worden, indem die Zentraldistanzen der jeweiligen Fläche am Anfang und am Ende des Versuchs miteinander verglichen worden sind. Die entsprechenden Ergebnisse berücksichtigen deshalb nicht, oder nur in sehr eingeschränktem Maße, solche Effekte, die durch Einstellung des Gleichgewichts am Beginn bzw. durch Rücklösevorgänge am Ende des jeweiligen Versuchs hervorgerufen worden sind.

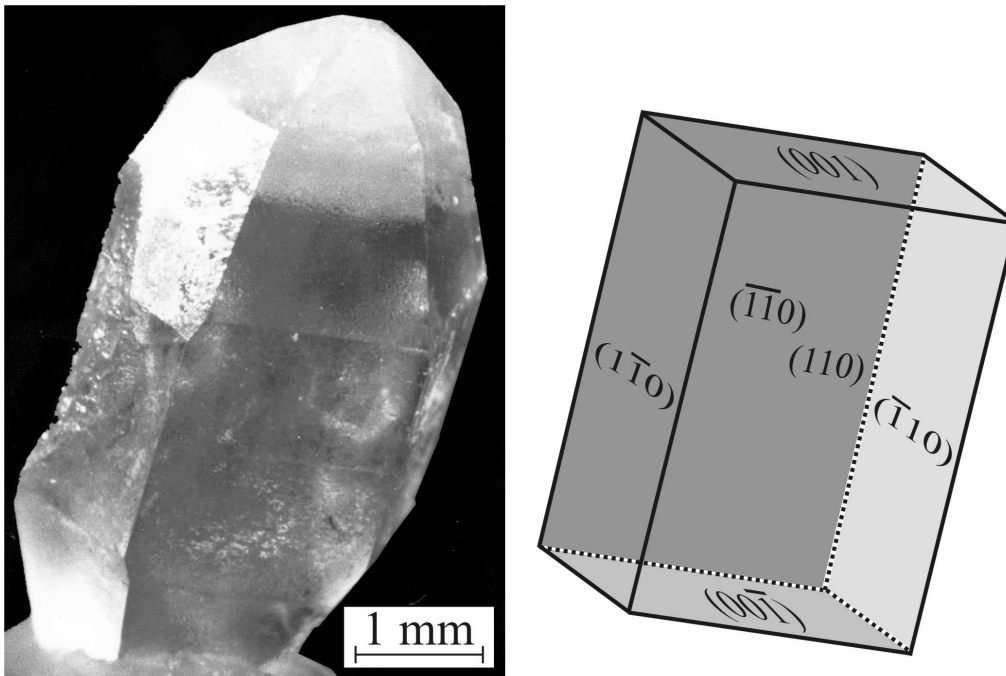


Abb. 51: Parasitärer Keim eines Züchtungsversuches nach der Temperaturgradientenmethode und das Modell eines daraus präparierten Quaders.

An einem GaPO_4 -Kristall, der während eines Versuchs mit der Temperaturgradientenmethode parasitär mitgewachsen war, wurden Markierungen beobachtet, die aus dem verstärkten Einbau von Lösungseinschlüssen resultierten. Aus diesem Kristall, der in Abb. 51 abgebildet ist, wurde ein Quader mit jeweils zwei Flächen der Formen $\{001\}$, $\{100\}$ und $\{110\}$ herauspräpariert. Diese sechs Flächen, die in der Abb. 51 im Modell dargestellt sind, wurden poliert. Nach Beendigung der Politur wurden Markierungen auf einer Fläche sichtbar, die zur Form $\{110\}$ gehört. Diese Markierungen verlaufen parallel zu den gewachsenen Flächen. Wie in Abb. 52 dargestellt ist, markiert das Gebiet, in dem

offensichtlich eine sehr hohe Konzentration an Lösungseinschlüssen in den Kristall eingebaut wurde, Flächen, die zur $\{100\}$ - bzw. zur $\{101\}$ -Form gehören. Damit wurde also die Wachstumsphasengrenze zu einem bestimmten Zeitpunkt dekoriert, indem sich die Wachstumsbedingungen dramatisch geändert haben, so daß sich die Lösungseinschlusssdichte jeweils signifikant änderte. Jedoch können hieraus keine Schlussfolgerungen bezüglich der Wachstumsgeschwindigkeit der jeweiligen Flächen gezogen werden, da der Zeitpunkt der Änderung der Kristallisationsbedingungen nicht bekannt ist.

Im Folgenden wird ein möglicher Entstehungsmechanismus der beobachteten Markierung diskutiert. Der Kristall ist zunächst mit atomar glatten Grenzflächen gewachsen, kann aber mit fortschreitender Kristallisation aufgrund der kinetisch begrenzten Wachstumsgeschwindigkeit nicht das gesamte angebotene Material in den Kristall einbauen. Es kommt so zu einem Anstieg der Übersättigung vor der Phasengrenze und damit auch zu einer Zunahme der Flächenkeimbildungsrate. Damit entstehen Klüfte auf der atomar glatten Phasengrenze, in denen Lösungstropfen Platz finden können. Aufgrund der weiter zunehmenden Übersättigung entstehen an anderer Stelle im Züchtungsgefäß neue Keime. Damit wird das angebotene Material auf mehr Kristallindividuen verteilt. Somit geht die Flächenkeimbildung zurück, die Dichte der Lösungseinschlüsse wird kleiner und das Wachstum kann wieder mit atomar glatten Flächen erfolgen.

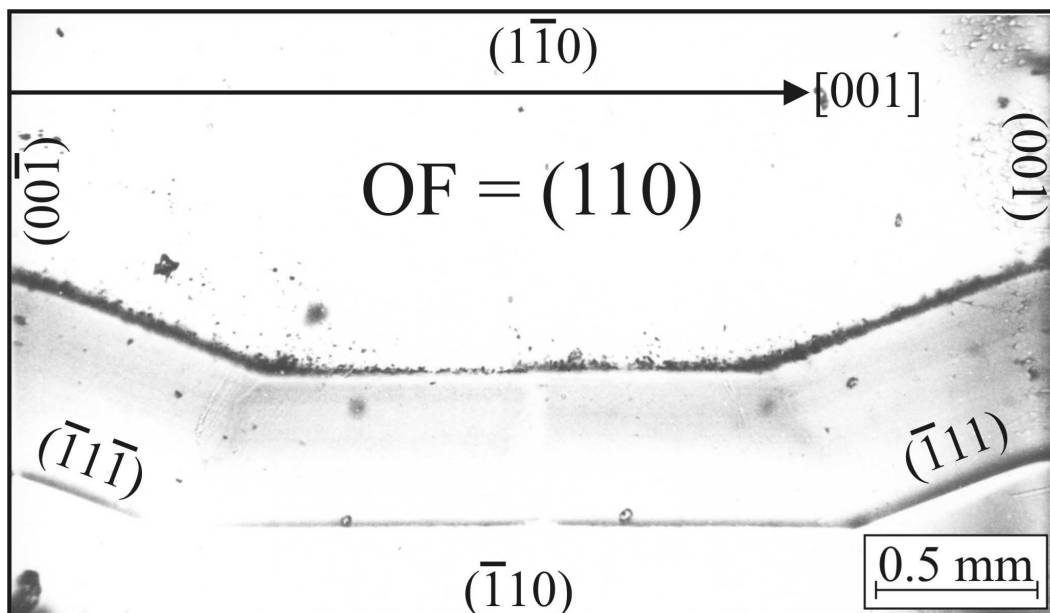


Abb. 52: Polierte $\{110\}$ -Fläche sowie deren paralleler Gegenfläche des in Abb. 51 gezeigten Kristalls.

Dieses Experiment zeigt eine Möglichkeit, wie die Wachstumsgeschwindigkeiten verschiedener GaPO_4 -Flächen durch den gezielten Einbau von Markierungen ermittelt werden

können. Dazu muß die jeweilige Fläche durch Streifen markiert werden, wobei zusätzlich der zeitliche Abstand zwischen diesen beiden Markierungen bekannt sein muß.

Die Wachstumsraten einzelner Flächen können also durch den gezielten Einbau von Wachstumsstreifungen (striations) genauer bestimmt werden. Solche Markierungen können in GaPO_4 -Kristallen erzeugt werden, indem die Temperatur in der Wachstumszone, also in der Zone, in der sich der vorgegebene Keim befindet, verändert wird. In diesem Fall wird die im Abschnitt 3.2 diskutierte Entstehung von Lösungseinschlüssen gezielt hervorgerufen, da sich durch die Temperaturerhöhung aufgrund der retrograden Löslichkeit die Übersättigung in der Lösung vor der Phasengrenze erhöht. Somit wird die Entstehung neuer Schichten forciert, bevor die darunter liegende Schicht ausgewachsen ist, und es entstehen verstärkt Klüfte, in denen Lösungstropfen Platz finden können. Damit wird die Fläche zu einem definierten Zeitpunkt des Wachstums markiert. Aus einem definierten zeitlichen Abstand der Temperaturänderungen, die zu solchen striations führen, und den Distanzen zwischen diesen Markierungen der Wachstumsphasengrenzen, kann dann die jeweilige Wachstumsgeschwindigkeit bestimmt werden.

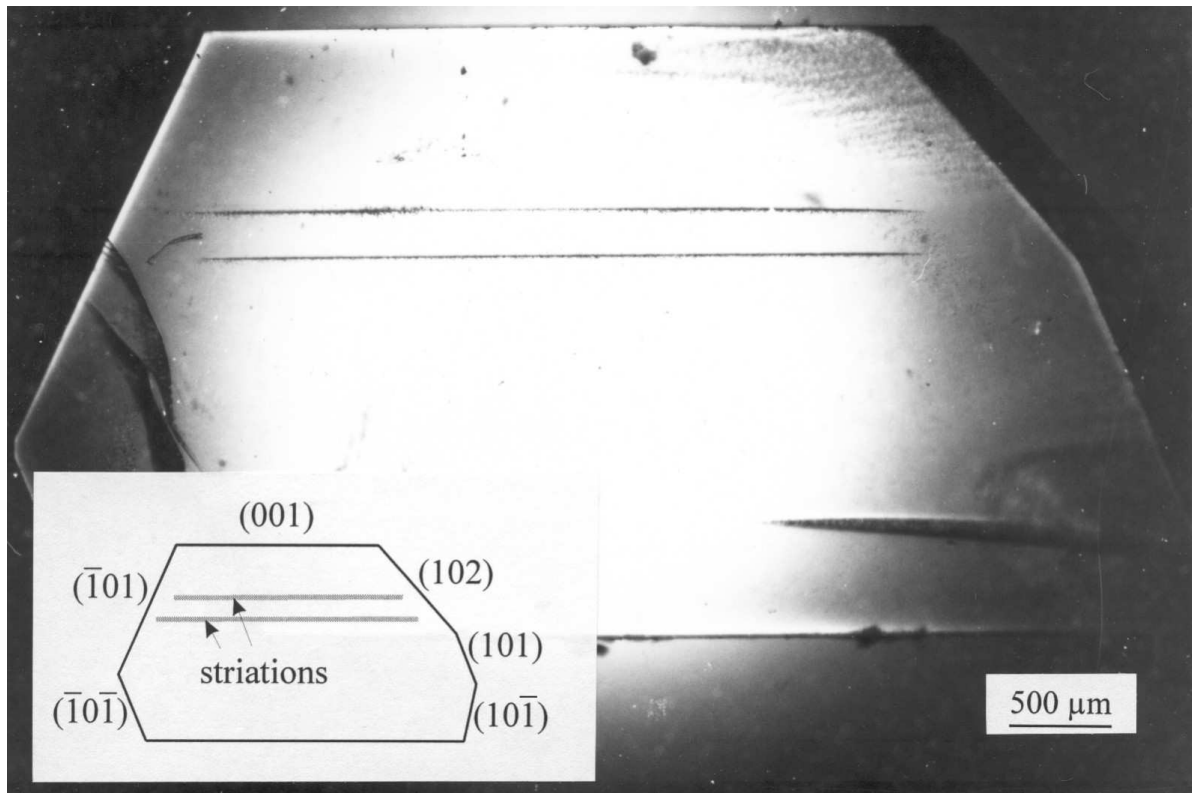


Abb. 53: Striations in einem GaPO_4 -Einkristall, die parallel zur (001)-Fläche verlaufen. Die abgebildete Fläche ist senkrecht zur [010]-Achse gerichtet.

Bei der Konzipierung der Experimente wurde beachtet, daß ein primäres Interesse vorliegt, die Wachstumsgeschwindigkeiten der schnell wachsenden Flächen genauer zu

bestimmen, da diese für die Züchtung möglichst großer GaPO₄-Einkristalle natürlich am interessantesten sind. Aus diesen Gründen wurden die Wachstumsraten derjenigen Flächen untersucht, die entweder aufgrund von Literaturwerten oder aufgrund eigener Erfahrungen als schnell wachsende Flächen eingeordnet werden können, das heißt, daß sich deren Geschwindigkeiten deutlich von jenen der am langsamsten wachsenden Form, also der {101}-Form, unterscheiden. Demzufolge wurden die Wachstumsgeschwindigkeiten der (001)-, (011)- und (012)-Flächen untersucht.

Um die vorgegebenen Keimflächen zu markieren, sind verschiedene Möglichkeiten der gezielten Temperaturänderung denkbar. Eine plötzliche Erhöhung der Temperatur am Keim, und die gleichzeitige Temperaturerhöhung im Auflösungsbereich, führt wegen der geringer werdenden Löslichkeit zu einem erhöhten Angebot an GaPO₄ an der Phasengrenze. Somit steigt die Wachstumsrate und damit entsprechend des beschriebenen Einbaumechanismus die Dichte der Lösungseinschlüsse. Anschließend wird die Temperatur sowohl im Züchtungs- als auch im Auflösungsbereich konstant gehalten. Nach einer gewissen Zeit wird der Vorgang der kontrollierten Temperaturerhöhung wiederholt. Als zweite Möglichkeit wurde in einigen Versuchen wieder die ursprüngliche Temperatur im Züchtungs- sowie im Auflösungsbereich eingestellt, nachdem die relativ schnell erhöhte Temperatur für eine gewisse Zeit konstant gehalten wurde. Damit stimmten die Temperaturen am Versuchsende mit denen am Versuchsanfang überein. Drittens besteht die Möglichkeit, einen negativen Temperaturpuls hervorzurufen, indem die Temperatur plötzlich erniedrigt wurde, um nach einer konkreten Zeit wieder zur Ausgangstemperatur zurückzukehren. Hier ist die Erhöhung des Lösungseinbaus dann zu erwarten wenn die Temperatur wieder erhöht wird, also man wieder zur Ausgangssituation zurückkehrt. Die einzelnen Temperaturpulse betragen bei der Untersuchung der {001}-Fläche 1 K und im Falle der {011}- bzw. {012}-Flächen 2 K [Bar02a].

In Abb. 53 ist eine Kristallscheibe abgebildet, bei der die (001)-Fläche während des Wachstums markiert wurde. Für diesen Versuch wurde das Temperatur-Zeit-Diagramm eingestellt, das in Abb. 54 dargestellt ist. In diesem Fall wurde ein positiver sowie ein negativer Temperaturpuls vorgegeben, so daß folgerichtig zwei Markierungen sichtbar sind. Der Abstand zwischen der zweiten Markierung und der Kristalloberfläche nach Versuchsende beträgt ungefähr 900 µm. Bei einem zeitlichen Abstand von sechs Tagen kann auf eine ungefähre Wachstumsrate von 150 µm pro Tag geschlossen werden. Da in diesem Fall nach dem Ende des Versuchs der Kristall beim Abkühlen keinen Kontakt mehr mit der Lösung hatte, müssen keine Rücklösungseffekte berücksichtigt werden, die aus der retrograden

Löslichkeit resultieren und das Ergebnis verfälschen würden. Der Abstand zwischen den beiden Markierungen ist jedoch kleiner als man bei der errechneten Wachstumsrate erwarten würde. Dies kann damit erklärt werden daß der zweiten Markierung ein negativer Temperaturpuls vorausgeht, so daß der Kristall ein wenig zurückgelöst wurde.

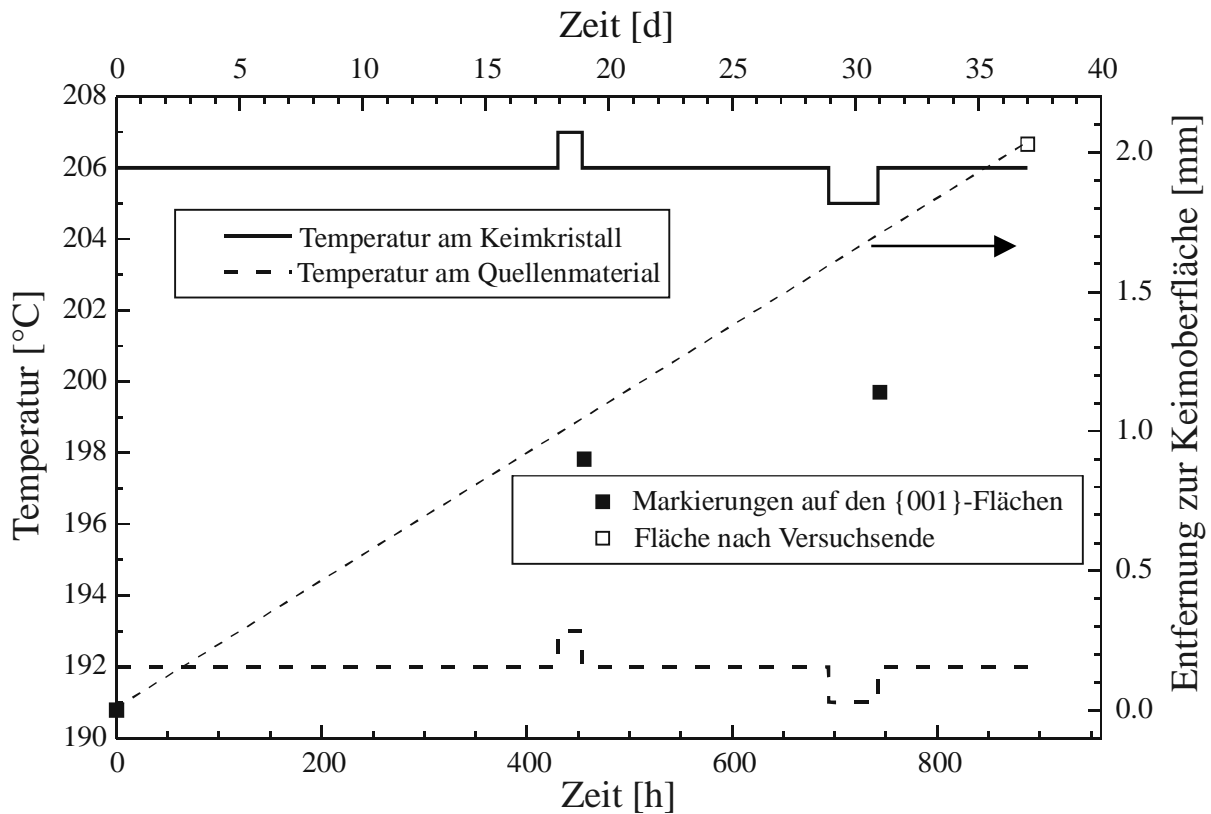


Abb. 54: Temperatur-Zeit-Diagramm und Entfernungen der induzierten striations von der (001)-Keimoberfläche.

In Abb. 55 ist das T-t-Diagramm eines zweiten Experiments dargestellt, in dem ebenfalls die Wachstumsgeschwindigkeit der (001)-Fläche untersucht worden ist. Allerdings wurden in diesem Fall ausschließlich positive Temperaturpulse (Änderung jeweils 1 K) vorgegeben. Die Entfernungen zwischen benachbarten Markierungen betragen dabei jeweils ungefähr 800 μm . Daraus ergibt sich bei diesem Experiment eine ungefähre Wachstumsgeschwindigkeit der (001)-Fläche von 160 $\mu\text{m}/\text{Tag}$.

Werden die beiden Experimente betrachtet, so lässt sich sagen, daß unter den gegebenen Bedingungen die (001)-Fläche mit einer ungefähren Geschwindigkeit von 150 $\mu\text{m}/\text{Tag}$ wächst. Für diesen Fall sind zwischen den markierten Bereichen nur sehr wenige Einschlüsse zu beobachten. Jedoch sollte die Entstehung von Lösungseinschlüssen nach Möglichkeit vollständig ausgeschlossen werden. Aus diesen Gründen ist es sinnvoll, die

Wachstumsrate für eine {001}-Fläche auf eine Geschwindigkeit zu limitieren, die kleiner als $150 \mu\text{m}/\text{Tag}$ ist.

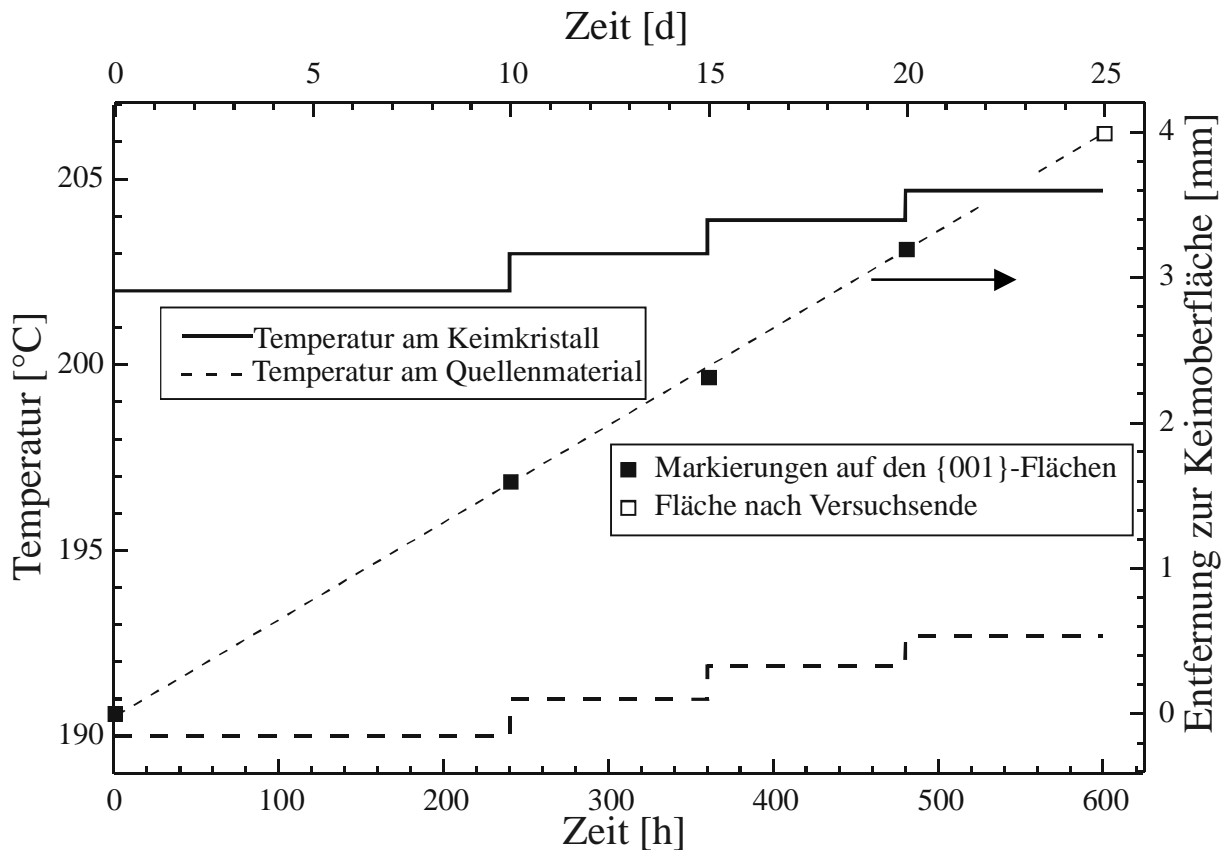


Abb. 55: Temperatur-Zeit-Diagramm und Entfernungen der induzierten striations von der {001}-Keimoberfläche.

In der Abb. 53 ist zu sehen, daß nur die (001)-Fläche markiert wurde, obwohl am vorgegebenen Keim ebenfalls Flächen der Form {101}, {102} und {011} vorhanden sind. Das bedeutet, daß für Markierungsversuche auf langsamer wachsenden Flächen der Betrag der Temperaturänderung vergrößert werden muß. Dies gilt demnach für alle anderen Formen, da die {001}-Flächen die am schnellsten wachsenden Flächen sind.

Um die Wachstumsgeschwindigkeiten der {011}-Flächen zu bestimmen, wurden zwei Temperaturpulse ($\Delta T = 2 \text{ K}$) vorgegeben, wobei die erhöhte Temperatur zunächst 24 Stunden und beim zweiten Mal 48 Stunden gehalten wurde (Abb. 56). In beiden Fällen ist die Phasengrenze mittels Lösungseinschlüsse markiert worden. Daraus ergibt sich eine ungefähre Wachstumsrate von $80 \mu\text{m}/\text{Tag}$ für {011}-Flächen.

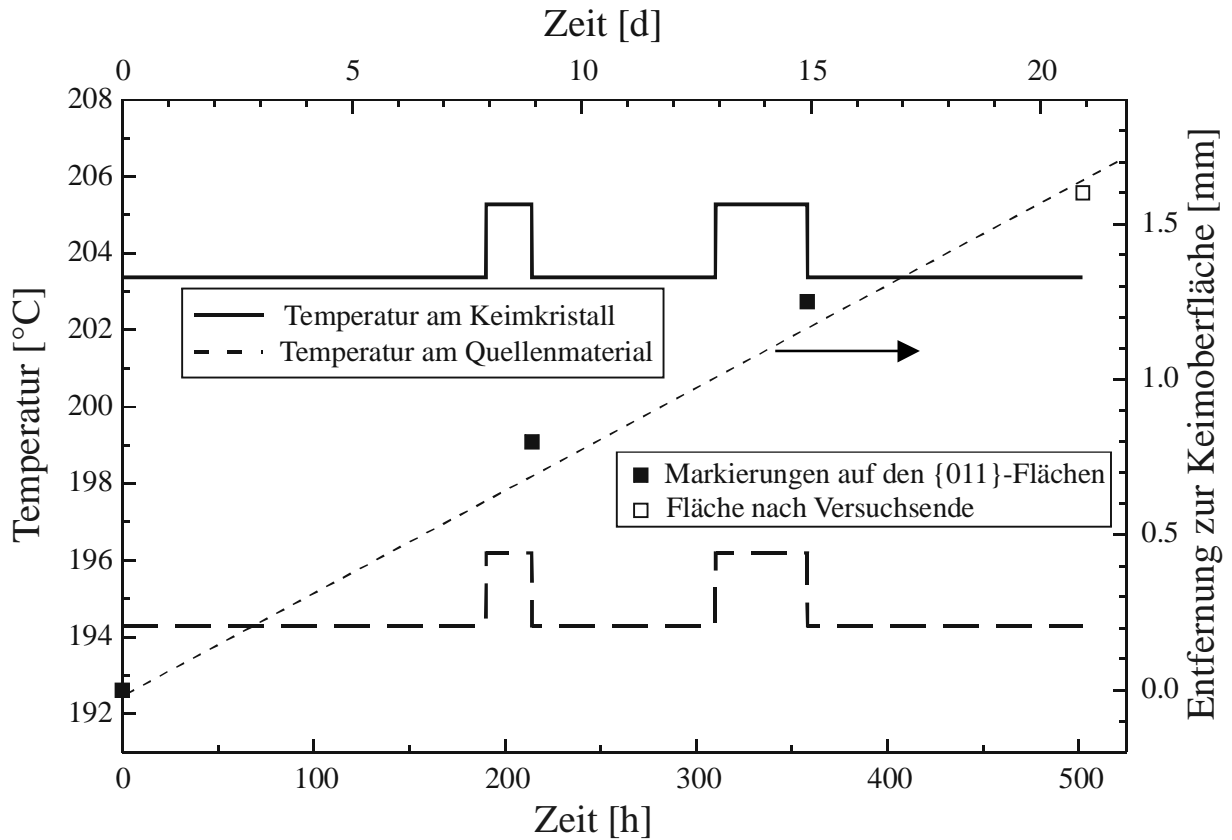


Abb. 56: Temperatur-Zeit-Diagramm und Entfernungen der induzierten striations von der {011}-Keimoberfläche.

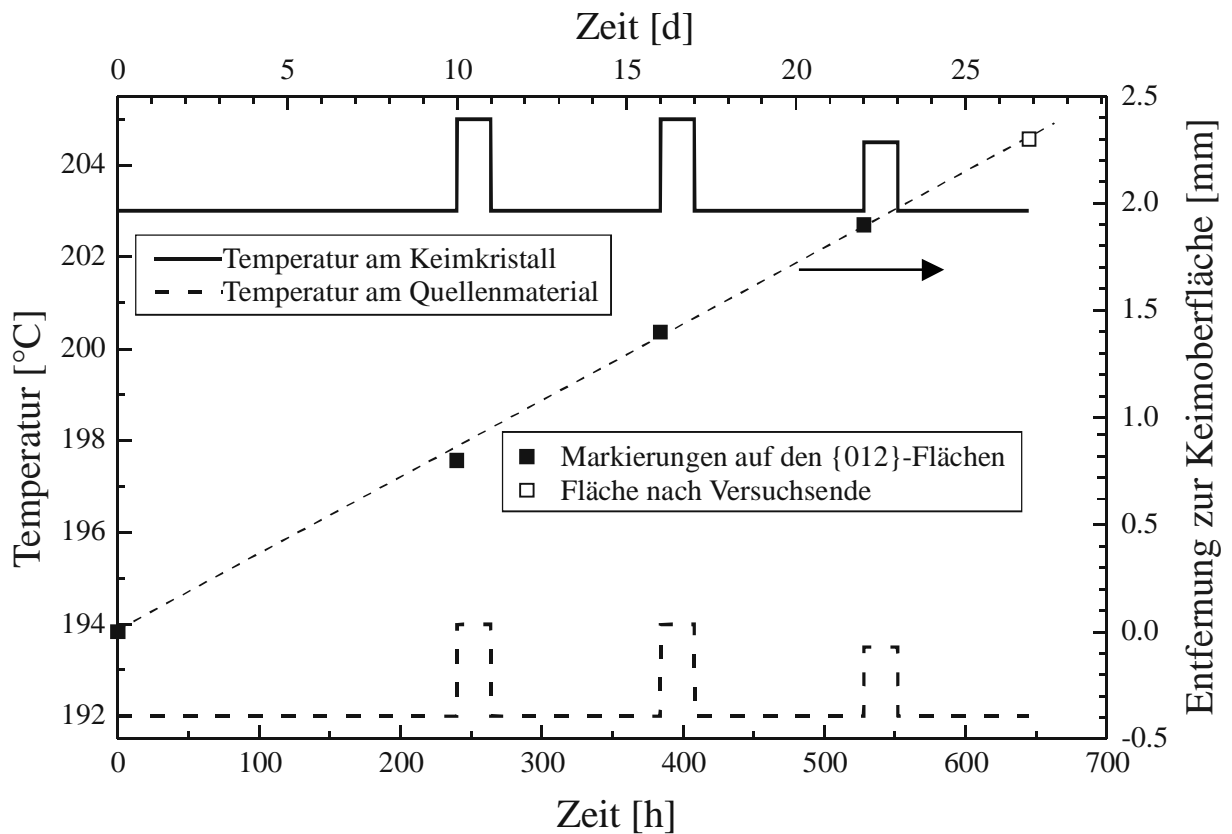


Abb. 57: Temperatur-Zeit-Diagramm und Entfernungen der induzierten striations von der {012}-Keimoberfläche.

Zur Bestimmung der Wachstumsrate von {012}-Flächen wurden ebenfalls ausschließlich positive Temperaturpulse vorgegeben. Die ersten beiden Pulse mit jeweils 2 K, und der dritte mit 1.5 K (Abb. 57). Dabei hat auch der dritte Puls noch eine deutliche Markierung hervorgerufen. Für die {012}-Flächen ergibt sich eine ungefähre Wachstumsrate von 100 $\mu\text{m}/\text{Tag}$, die damit etwas höher liegt als die der {011}-Flächen.

Das {101}-Rhomboider ist die dominierende Form an allen frei gewachsenen GaPO_4 -Kristallen, da diese Form am langsamsten wächst. Um die Wachstumsrate dieser Form zu bestimmen, wären sehr große Temperaturpulse nötig und die gesamte Versuchsdauer wäre um einiges größer als bei den weiter oben untersuchten Formen. Deshalb wurde für die {101}-Fläche die Wachstumsrate abgeschätzt, indem die Zentraldistanz am Versuchsanfang bzw. am Versuchsende betrachtet wurde. Es ergibt sich hieraus ein Wachstumsrate von ungefähr 10 $\mu\text{m}/\text{Tag}$. Die Verfälschungen dieses Ergebnisses, die aus Anfangs- und Endeffekten resultieren, sind wegen der geringen absoluten Wachstumsraten relativ gering und können deshalb vernachlässigt werden. Die Wachstumsgeschwindigkeiten aller untersuchten Flächen sind in Tab. 3 dargestellt.

Tab. 3: Vergleich der untersuchten Flächenwachstumsgeschwindigkeiten.

Form	Wachstumsrate [$\mu\text{m}/\text{Tag}$]
{001}	≈ 150
{101}	≈ 10
{011}	≈ 80
{012}	≈ 100

Mit dem Programm Shape [Sha98] wurde das Kristallwachstum mit den in der Tabelle 3 angegebenen Wachstumsraten simuliert. Zum Vergleich dieser vier untersuchten Formen wurde als Ausgangsposition für alle Flächen eine Zentraldistanz von 1 mm vorgegeben. In Abb. 58 ist zu sehen, daß nach ungefähr 18 Tagen der gewachsene Kristall wieder ausschließlich von der {101}-Form begrenzt wird. Darüber hinaus waren die Formen {011} und {012} bereits nach 12 Tagen verschwunden.

Bei einer weiteren Simulation des Wachstums von GaPO_4 wurden vier Flächen vorgegeben, die zur Form {101} gehören, und zwei Flächen, die zur Form {012} gehören. Es wurde also der Fall simuliert, daß eine Kristallplatte als Keim vorgegeben wurde, die aus einem {101}-Rhomboider herauspräpariert worden ist, wobei die beiden Schnittflächen zur

Form $\{012\}$ gehören. Bei den beiden zur Form $\{012\}$ gehörenden Flächen wurde eine Zentraldistanz von 0.2 mm und bei den vier zur Form $\{101\}$ gehörenden Flächen wurde eine Zentraldistanz von 1 mm vorgegeben. In der Abb. 59 ist dargestellt, daß die zur Form $\{012\}$ gehörende Fläche $(10\bar{2})$ erst nach 24 Tagen verschwunden ist.

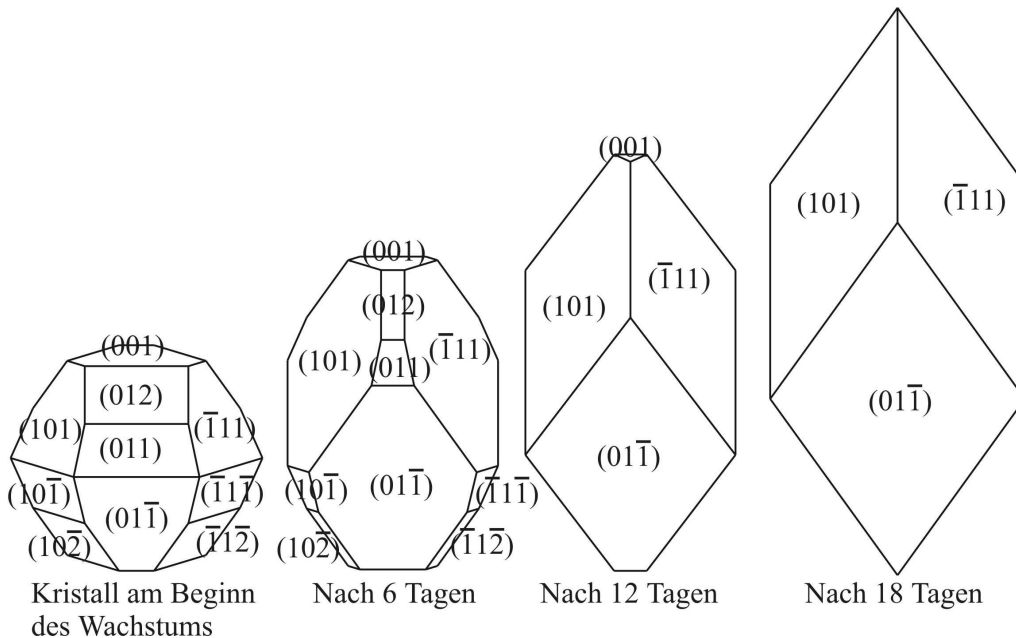


Abb. 58: Vergleich der Wachstumsgeschwindigkeiten der $\{001\}$ -, $\{101\}$ -, $\{011\}$ - und $\{012\}$ -Formen mit der Zentraldistanz aller Flächen von 1 mm am Beginn des Wachstums, simuliert mit dem Programm Shape [Sha98], wobei das relative Flächengewicht, und nicht die absolute Größe dargestellt ist.

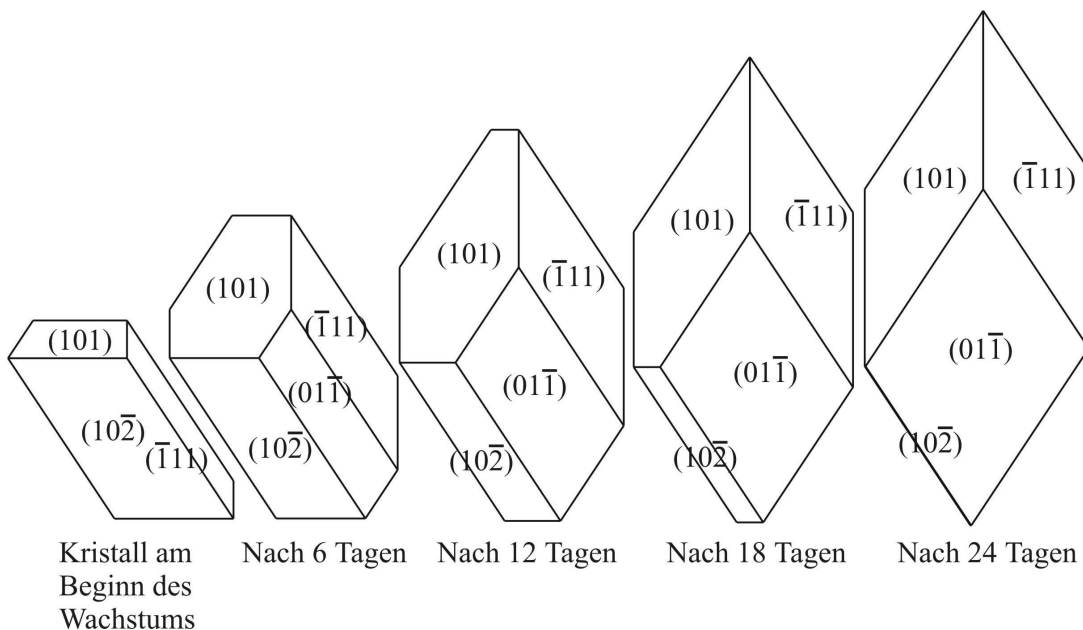


Abb. 59: Wachstumsverlauf bei einer Vorgabe von vier Flächen, die zur Form $\{101\}$ (Zentraldistanz 1 mm), und zwei Flächen die zur Form $\{012\}$ (Zentraldistanz 0.2 mm) gehören, simuliert mit dem Programm Shape [Sha98], wobei das relative Flächengewicht, und nicht die absolute Größe dargestellt ist.

Dieses einfache Modell unterstreicht erstens die Wichtigkeit der Vorgabe schnell wachsender Flächen. Die Simulation in der Abb. 59 zeigt, daß es nötig ist, nach einer gewissen Zeit den Wachstumsprozess zu beenden und erneut die schnell wachsenden Flächen vorzugeben. Zweitens wird in diesem Experiment die Notwendigkeit des im Abschnitt 4.1 diskutierten Kugelwachstumsexperiments deutlich. Denn nur an einem kugelförmigen Kristall können alle theoretisch wachsenden Flächen an GaPO_4 -Einkristallen beobachtet werden.

6.3.3 Keimvorgabe

Werden bei der Einkristallzüchtung von GaPO_4 verschiedene Flächen betrachtet, die als Keimoberfläche zum Wachstum angeboten werden können, so sind hierbei vor allem zwei Punkte von Bedeutung. Zunächst ist es aus ökonomischen Gesichtspunkten wichtig, möglichst schnell wachsende Flächen vorzugeben. Dieser Punkt ist bereits im Abschnitt 6.3.2 erörtert worden. Zweitens spielt die Perfektion der entstandenen Kristalle bei der technischen Anwendung eine entscheidende Rolle. Da das zentrale Problem die nach (110) verzwilligten Bereiche der gezüchteten Kristalle sind, ist es insbesondere wichtig, Flächen vorzugeben, die für eine Minimierung der verzwilligten Bereiche geeignet sind.

Zur diesbezüglichen Beurteilung der gezüchteten Kristalle erscheint die Ätzuntersuchung als die am besten geeignete Methode. Im Abschnitt 6.3.1 wurde diskutiert, daß auf Flächen, die zur {110}-Form gehören, die nach dem Brasilianer-Gesetz verzwilligten Bereiche sichtbar werden, wenn die Fläche für einige Sekunden mit der im Abschnitt 5.3 erläuterten Methode geätzt wird. Deshalb wurden aus allen gezüchteten Kristallen unabhängig von der ursprünglichen Orientierung des Kristalls eine planparallele Platte herauspräpariert, poliert, und anschließend geätzt, deren Oberfläche senkrecht zu einer der zweizähligen Achsen im Kristall steht.

Die ersten Untersuchungen der nach dem Brasilianer-Gesetz verzwilligten Bereiche wurden an Kristallen vorgenommen, an deren Ausgangskeimen Flächen vorgegeben wurden, die zur {001}-Form gehören. In Abb. 60 ist eine geätzte (110)-Oberfläche eines dieser gewachsenen Kristalle dargestellt. Wie am Verlauf der Ätzstrukturen zu sehen ist, ist die Verzwilligung nach dem Brasilianer-Gesetz sowohl in der Nähe des Keims als auch im weiteren Verlauf des Kristallwachstums sehr stark. Entlang der Wachstumsrichtung ist diesbezüglich keine Verbesserung zu sehen. Weiterhin ist zu erkennen, daß die vorgegebene

Wachstumsfläche bereits verschwunden ist. An anderen untersuchten Kristallen, deren Keime ebenfalls parallel zur (001)-Fläche orientiert waren, wurden vergleichbare Ergebnisse erzielt.

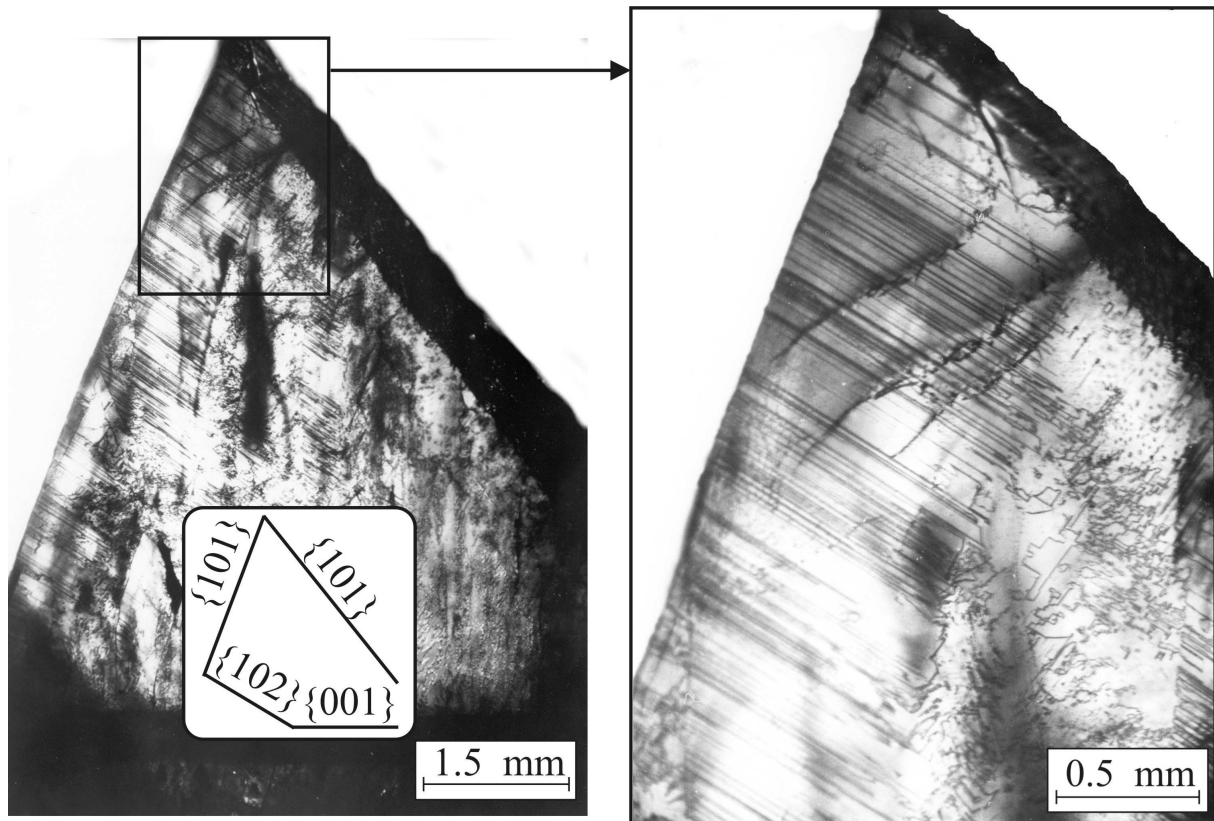


Abb. 60: Geätzte (110)-Fläche eines gezüchteten GaPO_4 -Einkristalls, zu dessen Wachstum eine parallel zur (001)-Fläche geschnittene Keimoberfläche angeboten wurde.

Die nach dem Brasilianer-Gesetz verzwilligten Bereiche können als Stapelfehler entlang der [001]-Richtung betrachtet werden. Die Wachstumsrichtung der {001}-Flächen liegt in der zwillingsbildenden Spiegelebene. Die beim Wachstum entstehenden Spannungen (z. B. Lösungseinschlüsse) können für diese Keimvorgabe durch Verzwilligung leicht abgebaut werden.

Damit ist dies offensichtlich keine geeignete Fläche, um Kristalle zu erhalten, die nicht mehr nach dem Brasilianer-Gesetz verzwilligt sind. Obwohl die {001}-Fläche eine schnell wachsende Fläche ist (siehe Abschnitt 6.3.2), ist sie im Hinblick auf technische Anwendungen der Einkristalle nicht geeignet, als Fläche zum Wachstum angeboten zu werden.

Vom Standpunkt einer relativ hohen Wachstumsrate ist die Vorgabe von {011}-Flächen zum Wachstum sinnvoll. Die Wachstumsraten dieser Flächen sind mit ungefähr 80 μm (siehe Abschnitt 6.3.2) relativ groß. Die zur {011}-Form gehörenden Flächen bilden in der Kristallklasse 32 ebenfalls einen Rhomboeder. Dabei bezeichnet man das {101}-

Rhomboeder, also die dominierende Form an GaPO_4 -Einkristallen, allgemein als positives Rhomboeder, während die $\{011\}$ -Form als negatives Rhomboeder bezeichnet wird. Aus einem $\{101\}$ -Rhomboeder wurde eine Kristallplatte herauspräpariert, die zwei große, zur $\{011\}$ -Form gehörende Flächen sowie vier kleine zur $\{101\}$ -Form gehörende Flächen besaß. In Abb. 61 ist das prinzipielle Vorgehen dargestellt. Eine entsprechend dieser schematisch eingezeichneten Scheibe präparierte Kristallplatte wurde als Keim vorgegeben. Die Vorgabe einer vollständigen $\{011\}$ -Form, also ein durch die sechs zur Form $\{011\}$ gehörenden Flächen begrenztes Rhomboeder als Keim ist wenig sinnvoll, da der resultierende Ausgangskeim sehr klein werden würde und das $\{101\}$ -Rhomboeder als die am langsamsten wachsende Form trotzdem sofort wieder entstünde. Deshalb erfolgte die Beschränkung auf die Vorgabe von zwei großen parallele Gegenflächen der $\{011\}$ -Form. Der resultierende Kristall zeigt wieder die Form des positiven $\{101\}$ -Rhomboeders.

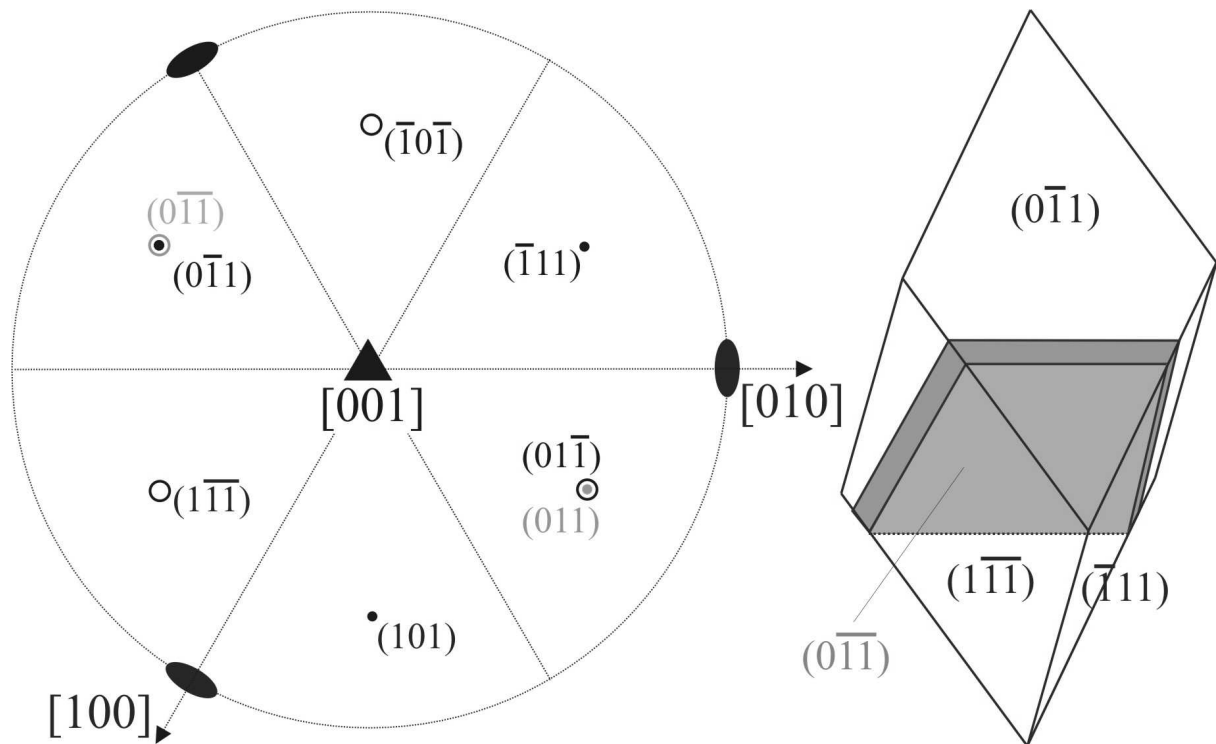


Abb. 61: Stereogramm (links) und morphologische Skizze (rechts) des $\{101\}$ -Rhomboeders mit zwei Flächen, die zur $\{011\}$ -Form gehören und als Keimflächen vorgegeben worden sind.

In den Abb. 62 und 63 sind Bereiche geätzter $\{110\}$ -Flächen zweier verschiedener Kristalle abgebildet, bei denen zum Wachstum jeweils $\{011\}$ -Keimflächen vorgegeben wurden. Es ist zu erkennen, daß sich bei beiden gezüchteten GaPO_4 -Einkristallen die nach dem Brasilianer-Gesetz verzwilligten Bereiche entlang der Wachstumsrichtung verringert haben. Im oberen Bereich der Abb. 62 sind keine Zwillingslamellen mehr zu sehen. Dieser

relativ kleine Bereich zeigt, daß die $\{011\}$ -Fläche im Hinblick auf die Vermeidung der Inversionsverzwillingung als Keimoberfläche geeignet ist.

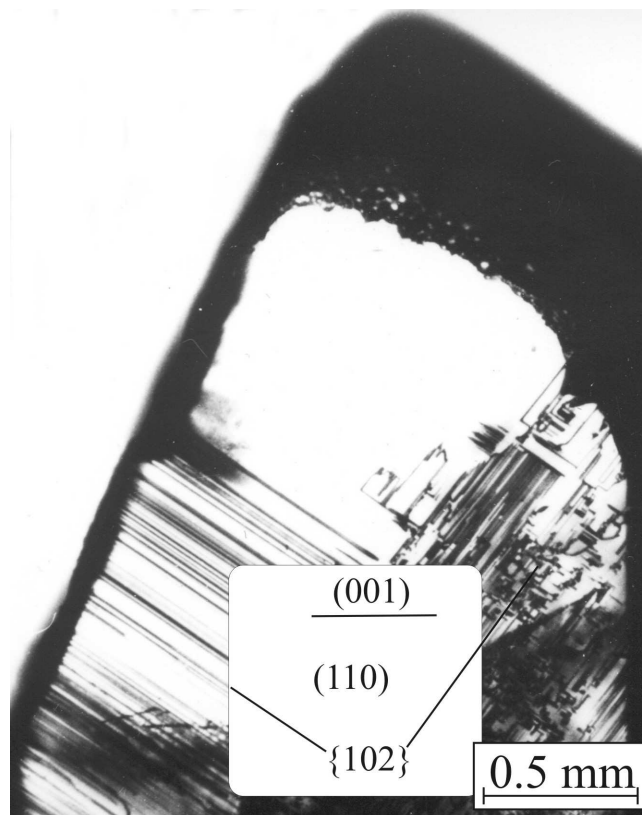


Abb. 62: Geätzte (110)-Fläche eines gezüchteten GaPO₄-Einkristalls, dessen angebotenen Keimflächen zur $\{011\}$ -Form gehören.

Das Anätzen der vorgegebenen Kristallflächen ist jedoch ein Effekt, der sich auf die Oberfläche beschränkt. Deshalb ist in der Abb. 63 eine zur $\{110\}$ -Form gehörende Fläche, sowie deren parallele Gegenfläche angeätzt, um so einen dreidimensionalen Eindruck des Verlaufs der Zwillingslamellen zu vermitteln. Es ist deutlich zu erkennen, daß sowohl auf der Ober-, als auch auf der Unterseite die Zwillingslamellen in Wachstumsrichtung minimiert werden. Jedoch ist auch zu sehen, daß auf beiden Seiten im nicht verzwillingten Bereich Defekte, wie Risse und Lösungseinschlüsse, zu sehen sind. Das heißt, daß auch die nicht verzwillingten Bereiche in Abb. 63 für technische Ansprüche noch nicht geeignet wären.

Zusätzlich zu den in Abb. 63 gezeigten Ätzuntersuchungen wurden an diesem Kristall röntgentopographische Untersuchungen mit der im Abschnitt 5.3 beschriebenen Berg-Barrett-Methode vorgenommen. Es wurde die (001)-Fläche aus einem nach den Ätzuntersuchungen nicht verzwillingten Bereich herauspräpariert. Wie in Abb. 64 zu sehen ist, kommt nur ein Teil der vorgegebenen (001)-Fläche zur Abbildung. Wird jedoch der Kristall um jeweils 10 Winkelminuten gedreht, so kommt nach und nach der gesamte Kristall zu Abbildung. Das

bedeutet, daß einzelne Bereiche dieses gezüchteten Kristalls geringfügig gegeneinander verkippt sind. Die jeweiligen Bereiche für sich betrachtet zeigen jedoch eine relativ gleichmäßige Intensitätsverteilung der reflektierten Röntgenstrahlung.

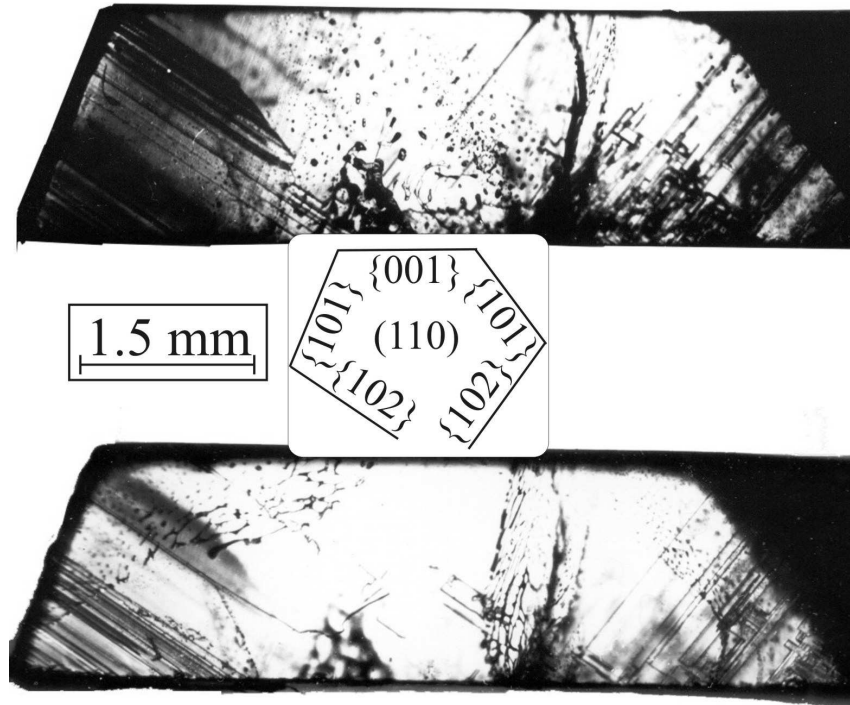


Abb. 63: Geätzte (110)- und $(\bar{1}\bar{1}0)$ -Fläche eines gezüchteten GaPO_4 -Einkristalls, dessen angebotenen Keimflächen zur {011}-Form gehören.

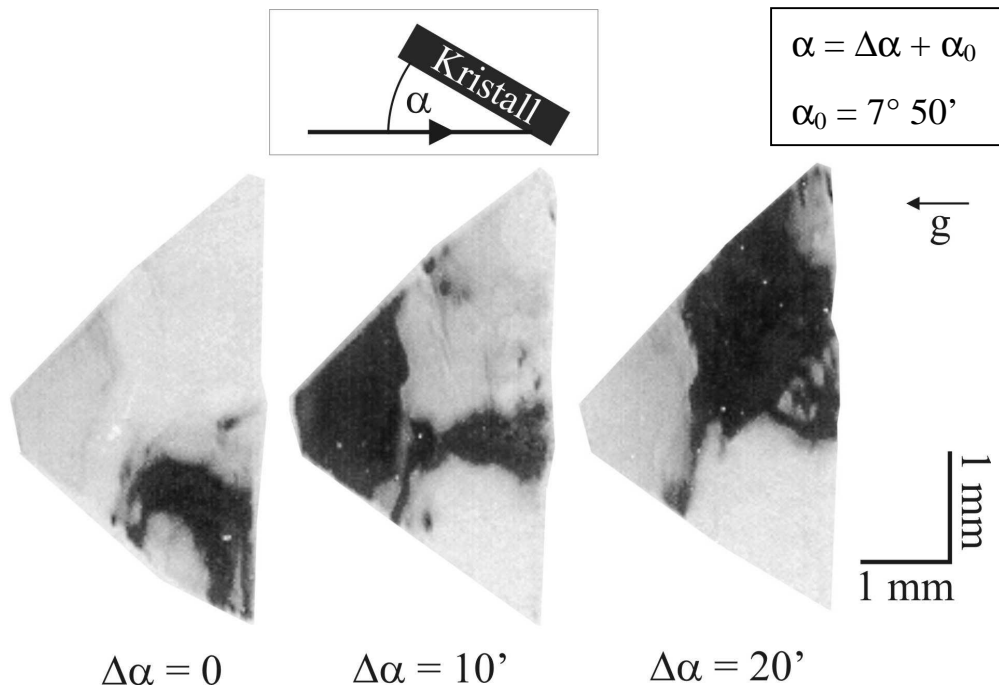


Abb. 63: Röntgentopogramm nach der Berg-Barrett-Methode einer {001}-Fläche (106 Reflex). Die Keimflächen des gewachsenen GaPO_4 -Einkristalls waren Flächen, die zur {011}-Form gehören. Der Schwenkwinkel $\Delta\alpha$ zwischen den Aufnahmen betrug 10 Winkelminuten.

In Abb. 64 ist ein gezüchteter GaPO_4 -Einkristall abgebildet, an dem vor dem Züchtungs-experiment am Ausgangskeim zwei parallele Flächen der Form $\{011\}$ vorgegeben wurden. Hier wurde der Versuch beendet, bevor die relativ schnell wachsenden $\{011\}$ -Flächen verschwunden waren. Wegen der retrograden Löslichkeit durchlaufen die gewachsenen Kristalle beim Abkühlen am Ende des Experiments immer einen Bereich in dem die Löslichkeit erhöht ist, so daß deshalb die Oberfläche der gezüchteten Kristalle immer etwas angeätzt wird.

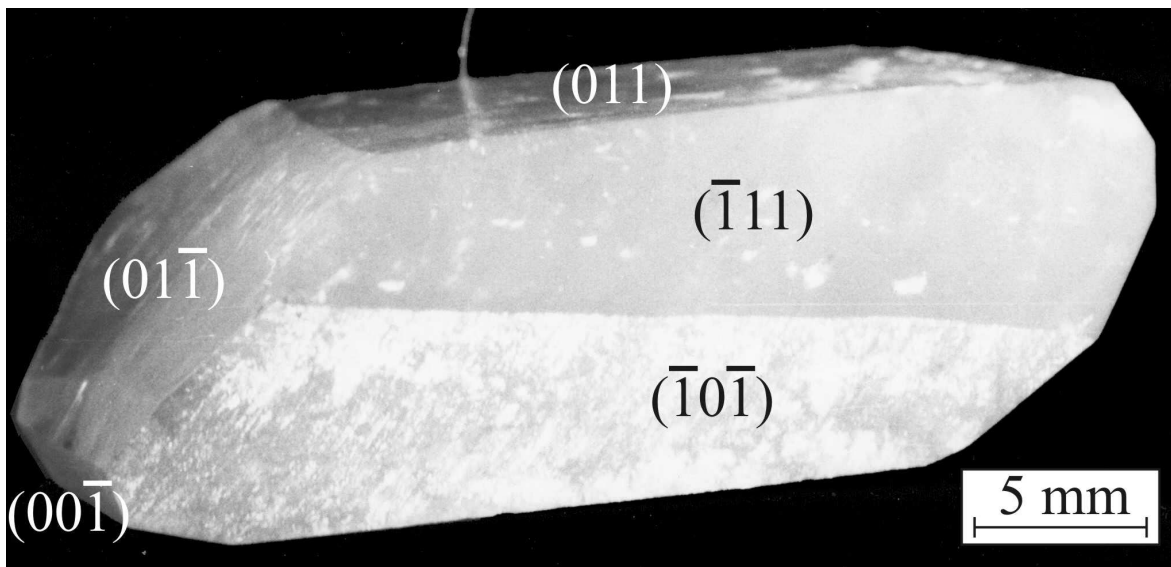


Abb. 64: Gezüchteter GaPO_4 -Einkristall, an dem vor dem Wachstum zwei Flächen der Form $\{011\}$ vorgegeben wurden.

Untersuchungen an gezüchteten Kristallen, zu deren Wachstum Keimkristalle vorgegeben wurden, die parallel zu $\{012\}$ -Flächen geschnitten waren, erschienen ebenfalls sinnvoll, da die Flächenwachstumsgeschwindigkeiten an $\{012\}$ -Flächen mit $100 \mu\text{m}/\text{Tag}$ hierfür eine gute Ausgangsbasis sind. Die Vorgehensweise war entsprechend der oben genannten. In der Abb. 65 sind wiederum die geätzten $\{110\}$ - und $\{1\bar{1}0\}$ -Flächen eines solchen Kristalls abgebildet. Es ist deutlich zu sehen, daß die nach dem Brasilianer-Gesetz verzwilligten Bereiche entlang der Wachstumsrichtung verschwinden. Im oberen Teil der Abbildung ist ein kleiner Bereich zu sehen, der sowohl auf der Oberseite als auch auf der parallelen Gegenfläche der geätzten Flächen keine Zwillingslamellen aufweist. Dieser Bereich erscheint als Keimmaterial für weitere Züchtungsexperimente geeignet.

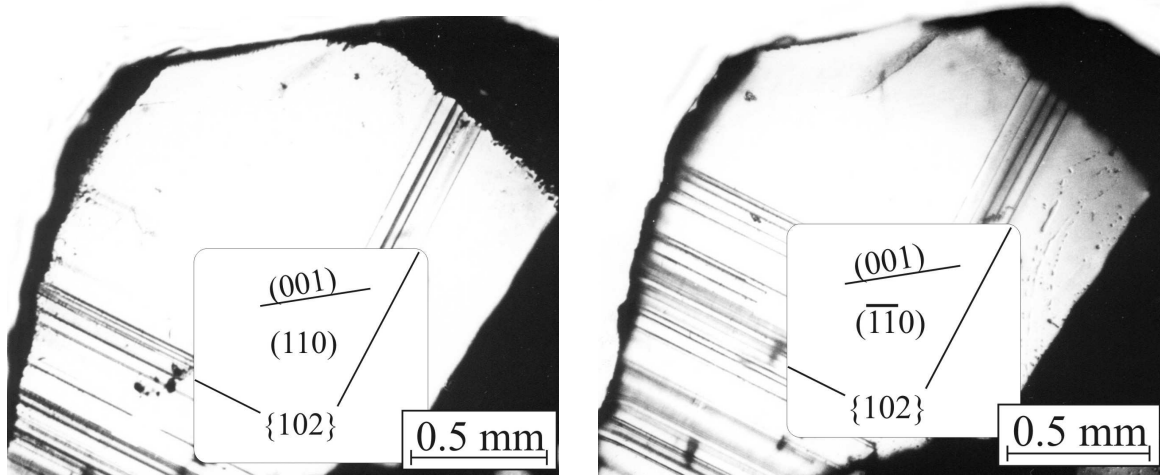


Abb. 65: Geätzte (110)- und $(\bar{1}\bar{1}0)$ -Fläche eines gezüchteten GaPO_4 -Einkristalls, dessen ursprünglich angebotenen Keimflächen zur {012}-Form gehören.

Es kann zusammengefasst werden, daß unter dem Aspekt des Wachstums großer und möglichst perfekter GaPO_4 -Einkristalle nach bisherigen Erkenntnissen das Wachstum auf {011}- und {012}-Flächen erfolgen sollte.

6.3.4 Kugelwachstumsexperiment

Um Kristallflächen auszuwählen, die für die GaPO_4 -Einkristallzüchtung am besten geeignet sind, ist es wichtig zu wissen, welche Kristallformen überhaupt wachsen können. Aufgrund der starken Anisotropie der Flächenwachstumsgeschwindigkeiten sind an den resultierenden Einkristallen jedoch nur die langsam wachsenden Flächen sichtbar. Deshalb wurde das im Abschnitt 4.1 diskutierte Kugelwachstumsexperiment durchgeführt. In diesem Fall werden am Anfang des Experiments alle Richtungen gleichberechtigt für das Wachstum vorgegeben. Ein gezüchteter GaPO_4 -Einkristall wurde deshalb zu einer Kugel mit einem Durchmesser von etwa 9.5 mm geschliffen. Diese wurde anschließend mechanisch poliert (Diamantpolitur bis 0.25 μm Korngröße) und als Keimkristall eingesetzt. Da die vorgegebene Kugel möglichst wenig Störungen aufweisen sollte, wurde in die präparierte Kristallkugel nur an einer Stelle ein ungefähr 2 mm tiefes Loch gebohrt (Bohrerdurchmesser 0.3 mm) und in dieses ein dünner Pt-Draht gesteckt, an dem die Kristallkugel aufgehängt wurde. Am Pt-Draht war ein Magnet so befestigt, daß mit einem weiteren Magneten außerhalb des Züchtungsgefäßes die Kristallkugel aus der Lösung herausgehoben werden konnte. Damit sollte verhindert werden, daß die Oberfläche der Kugel aufgrund der retrograden Löslichkeit beim Aufheizen und Abkühlen angeätzt, und damit das Ergebnis beeinträchtigt wird. Das Wachstumsexperiment sollte beendet werden, bevor die Flächen sich berühren, d. h. sich in gemeinsamen Kanten

schneiden. Deshalb war es notwendig das Experiment von außen zu beobachten. Aus apparativen Gründen wurde die im Abschnitt 3.3 diskutierte SHT-Methode angewendet.

Das Wachstum erfolgte in einer bei 180°C gesättigten Lösung. Die Temperatur im Züchtungsgefäß wurde beginnend bei 180°C mit einer Rate von 0.01 K/h erhöht. Die Kristallkugel konnte rotiert werden, so daß eine kontinuierliche Relativbewegung zwischen flüssiger und fester Phase hervorgerufen wurde und damit die Gefahr der Bildung von Lösungseinschlüssen verringert wurde. Die Versuchsdauer betrug etwa 8 Stunden.

Die an der Kristallkugel entstandenen Flächen wurden mit einem Zweikreis-Reflexionsgoniometer untersucht. Hierbei wurden die zu messenden Flächen nacheinander durch Drehen des Kristalls in Reflexionsstellung mit dem einfallenden Lichtstrahl gebracht und der resultierende Drehwinkel wurde gemessen.

In der stereographischen Projektion (Abb. 66) sind alle ermittelten Flächen dargestellt. Es wurden die Formen {001}, {100}, {101}, {102}, {103}, {011} und {012} beobachtet. Aus diesem Kugelwachstumsexperiment können folgende Erkenntnisse gewonnen werden:

- An der gewachsenen Kristallkugel wurden nur Prismenflächen beobachtet, die zur Form {100} gehören. Zu den Formen {110} bzw. $\{\bar{1}\bar{1}0\}$ gehörende Flächen wurden nicht beobachtet. Dies ist ein Widerspruch zu Ergebnissen aus der Literatur [Coc93], wo bei vergleichbaren Bedingungen (Züchtungstemperatur ungefähr 200°C; 15 M H₃PO₄) die {110}-Fläche als schnell wachsende Fläche beobachtet wurde. Die von den Autoren beobachtete Verschiebung dieser {110}-Fläche könnte also dadurch erfolgen, daß auf der makroskopisch als {110} zu beschreibende Form Wachstumshügel entstehen, die tatsächlich durch andere Flächen begrenzt sind.
- An frei gewachsenen GaPO₄-Einkristallen ist die {103}-Fläche bisher nicht beobachtet worden.
- Es wurde nur das positive {103}-Rhomboeder beobachtet, nicht aber das negative {013}-Rhomboeder.

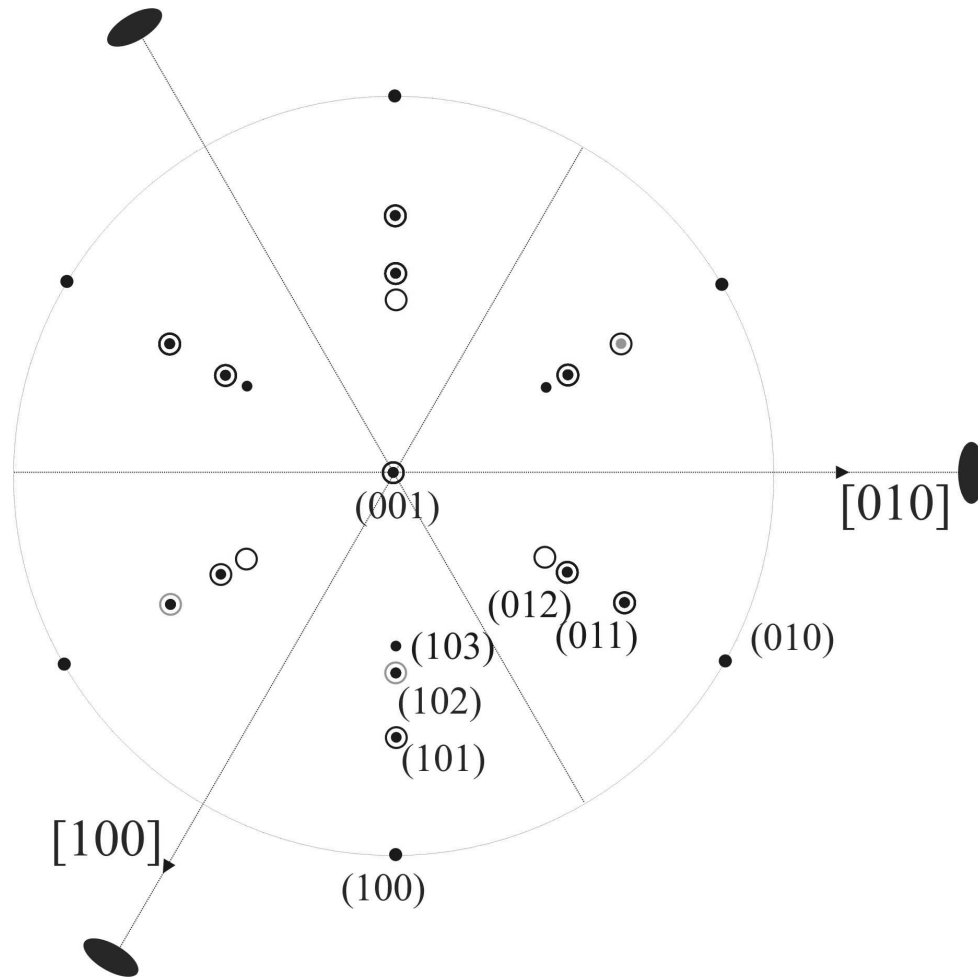


Abb. 66: Stereographische Projektion aller im Kugelwachstumsversuch identifizierten Flächen. Die grau markierten Flächenpole sind an der Kugel nicht gemessen sondern entsprechend der Kristallklasse 32 symmetrisch ergänzt worden.

In Abb. 67 ist die gewachsene GaPO_4 -Kugel abgebildet. Zu beachten ist, daß nicht alle an der Kugel vorhandenen Flächen gleichzeitig im Bild sichtbar gemacht werden konnten, sondern nur diejenigen, die mit den für die Aufnahme verwendeten Lichtquellen in Reflexionsstellung sind.

Weiterhin ist zum Verständnis dieses Bildes wichtig, daß die Kugel nach dem Versuchsende zwar aus der Lösung gezogen wurde, es konnte jedoch nicht verhindert werden, daß sich am unteren Ende der GaPO_4 -Kugel ein Lösungstropfen bildete. An dieser Stelle wurde die Kugel demzufolge beim Abkühlen angeätzt. Der in der Abb. 67 im oberen Teil der Kristallkugel befindliche helle Fleck ist also keine gewachsene Fläche, sondern ein Effekt, der durch das Anätzen der Oberfläche beim Abkühlen entstanden ist. Aus dem Bild geht ebenfalls hervor, daß einige gewachsene Flächen sich bereits an den Rändern berühren, d. h. gemeinsame Kanten bilden.

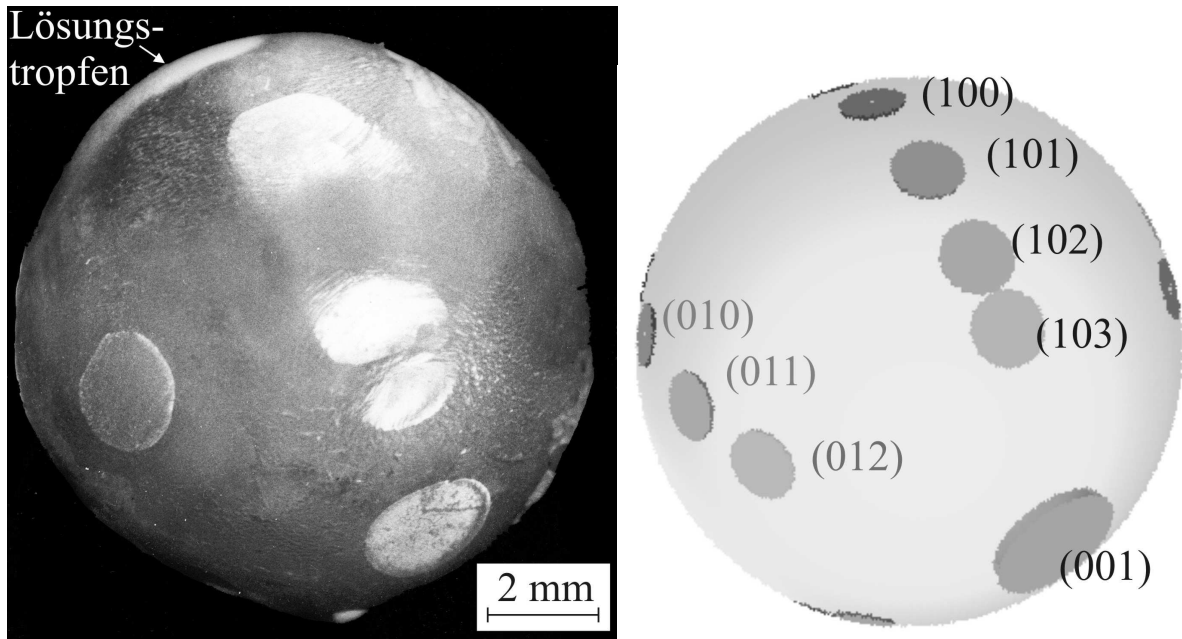


Abb. 67: Einkristalline GaPO₄-Kugel nach ca. 8-stündigem Wachstum bei ungefähr 180°C nach der SHT-Methode (links). Das idealisierte Modell (rechts), wurde anhand der Ergebnisse, die am Reflexionsgoniometer erzielt wurden, angefertigt.

In Abb. 68 sind die zu einer Zone gehörenden gewachsenen Flächen dargestellt. Diese werden mit (001), (103), (102), (101), (100), (10 $\bar{1}$) und (10 $\bar{2}$) indiziert. Besonders auffällig sind die Unterschiede, die bezüglich der Ausbildung der gewachsenen Flächen zu sehen sind. Demnach ist die (103)-Fläche am besten ausgebildet. Dies wurde für alle zur {103}-Form gehörenden Flächen beobachtet. Bestätigt wurde dies auch durch die Beobachtung am Reflexionsgoniometer, nach der in Reflexionsstellung die gesamte {103}-Fläche reflektierte, während insbesondere die Flächen der Formen {001}, {100}, {101} und {011} inhomogen ausgebildet waren, so daß einzelne Teile der Fläche nacheinander zur Reflexion kamen.

Berücksichtigt man die Schlussfolgerungen aus Abschnitt 6.3.3 über die geeignete Orientierung der Keimflächen und die Ergebnisse des Kugelwachstumsexperiments, so kommt man zu folgendem Resultat: Da die {103}-Flächen nicht senkrecht zum zwillingsbildenden Element verlaufen, sind diese Flächen geeignet, für die GaPO₄-Einkristallzüchtung als Wachstumsfläche angeboten zu werden.

Um die Einkristallzüchtung von GaPO₄ weiter zu optimieren, sind für zukünftige Versuche Experimente vielversprechend, bei denen {103}-Flächen zum Wachstum angeboten werden. Darüber hinaus ist es notwendig, die Wachstumsrate der {103}-Flächen quantitativ zu bestimmen.

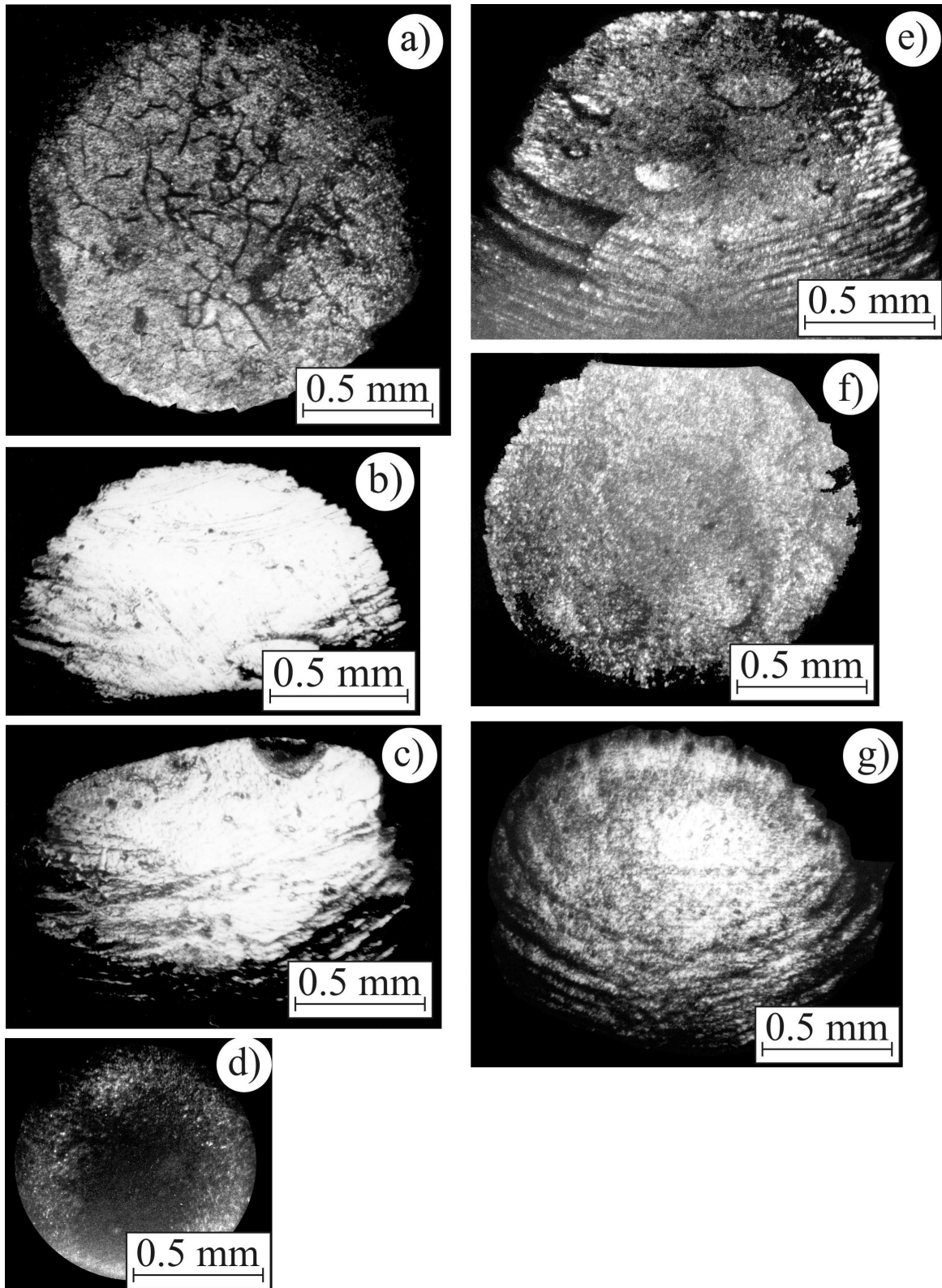


Abb. 68: Beispiele beobachteter Flächen an der gewachsenen GaPO₄-Kugel, die sich alle innerhalb einer Zone befinden: a) (001), b) (103), c) (102), d) (101), e) (100), f) (10 $\bar{1}$) und g) (10 $\bar{2}$).

7. Zusammenfassung

Zielsetzung dieser Arbeit war, die Bedingungen für die Züchtung ausgedehnter GaPO_4 -Einkristalle zu finden. Dabei sollte insbesondere die Zwillingsbildung reduziert werden, um so Kristalle zu erhalten, die für technische Anwendungen geeignet sind.

Wegen des Phasenübergangs von der Tiefquarz-analogen Phase in die Hochcristobalit-analogue Phase muß die Kristallzüchtung aus der Lösung erfolgen. Unter dem Aspekt der Reinheit der entstehenden Kristalle wurde unter den in Frage kommenden Lösungsmitteln konzentrierte H_3PO_4 ausgewählt, um die Anzahl der bei der Züchtung beteiligten Elemente möglichst gering zu halten.

Eigene Löslichkeitsuntersuchungen wurden nötig, wegen der zum Teil stark voneinander abweichenden Löslichkeitsdaten, die aus der Literatur bekannt sind. Diese wurden in Abhängigkeit von der H_3PO_4 -Konzentration (85%, 75%, 50%) und von der Temperatur (160°C – 280°C) durchgeführt. Ergebnis dieser Untersuchungen war, daß die Löslichkeit von GaPO_4 in der 85%-igen Säure am höchsten ist. Ein weiterer Vorteil der 85%-igen Phosphorsäurelösung gegenüber denen mit niedrigeren H_3PO_4 -Konzentrationen ist, daß sich der Gleichgewichts-Dampfdruck mit hohen Konzentrationen erniedrigt. Wegen der Verwendung von dickwandigen Kieselglasrezipienten, die durch einen kombinierten Feder-PTFE-Dichtungsring-Mechanismus verschlossen wurden, war der Temperaturbereich auf Temperaturen unter 230°C und der Druckbereich auf Drücke kleiner als 10 bar begrenzt. Da eine niedrigere Phosphorsäurekonzentration einen höheren Dampfdruck zur Folge hat, wäre bei Verwendung von niedrigerer konzentrierter Säuren eine weitere Einschränkung des Temperaturbereichs für die Züchtung die Folge gewesen, weshalb 85%-ige Säure als das am besten geeignete Lösungsmittel erscheint.

Die Löslichkeit von GaPO_4 in 85%-iger Phosphorsäure zeigt bei Temperaturen zwischen 160°C und etwa 260°C einen retrograden Verlauf, so daß bei allen GaPO_4 -Einkristallversuchen mit den vorgegebenen Apparaturen dieser Fall des Temperatur-Löslichkeitsverhaltens ausgenutzt wurde.

Zur Züchtung der GaPO_4 -Einkristalle wurde im wesentlichen die Temperaturgradientenmethode angewendet. Dabei ergaben die Untersuchungen der Temperaturverteilung in der Lösung, daß nur mit einem von außen aufgeprägten, antiparallel zur Erdbeschleunigung gerichteten Temperaturgradienten gearbeitet werden kann. Als Konsequenz folgt daraus, daß

nur eine Züchtungsanordnung möglich ist, nämlich jene, in der sich der Keim im oberen Bereich, sowie das Quellenmaterial im unteren Bereich des Züchtungsgefäßes befinden.

Bei der Einkristallzüchtung von qualitativ guten, ausgedehnten GaPO_4 -Einkristallen erwiesen sich zwei Punkte als besonders wichtig. Erstens sollten die nach dem Brasilianer-Gesetz verzwillingten Bereiche in den Kristallen minimiert werden. Hierfür wurde zunächst einmal die Orientierung der Grenzen zwischen den Zwillingsindividuen identifiziert. Mit Hilfe von Ätzuntersuchungen auf $\{001\}$ -, $\{110\}$ - und $\{100\}$ -Flächen konnte ermittelt werden, daß die Grenzen zwischen den nach dem Brasilianer-Gesetz verzwillingten Bereichen parallel zu $\{102\}$ -Flächen verlaufen. Dabei wurden auf Flächen senkrecht zu den zweizähligen Achsen stufenförmige Ätzstrukturen beobachtet, die die Zwillingsgrenzen besonders deutlich dekorieren.

Zur Minimierung der nach diesem Gesetz verzwillingten Bereiche wurden jeweils Flächen unterschiedlicher Formen zum Wachstum vorgegeben. Diese Untersuchungen haben gezeigt, daß die $\{011\}$ - und $\{012\}$ -Flächen bezüglich der Zwillingsminimierung geeignet sind, als Keimfläche vorgegeben zu werden. Dagegen ergab die Vorgabe des relativ schnell wachsenden Pinakoids, daß die Brasilianer-Zwillingsbildung während des Wachstums kaum reduziert werden konnte.

Ein für die Züchtung großer GaPO_4 -Einkristalle weiterer entscheidender Punkt war es, kristallographische Flächen mit ausreichend großen Wachstumsraten anzubieten. Dazu wurden die Wachstumsgeschwindigkeiten der $\{001\}$ -, $\{011\}$ - und $\{012\}$ -Flächen durch die Markierung der Wachstumsphasengrenze mit dem Einbau von Wachstumstreifen bestimmt. Bei den für die Einkristallzüchtung interessanten $\{011\}$ - und $\{012\}$ -Flächen ergaben sich Wachstumsraten von $80 \mu\text{m}/\text{Tag}$ bzw. $100 \mu\text{m}/\text{Tag}$, die damit nur unwesentlich geringer sind, als jene der mit $150 \mu\text{m}/\text{Tag}$ am schnellsten wachsenden $\{001\}$ -Flächen.

Durch die Vorgabe der $\{011\}$ - und $\{012\}$ -Flächen, auf denen das Wachstum mit akzeptablen Raten bei gleichzeitiger Reduzierung von Brasilianer-Zwillingsgrenzen möglich ist, sollte die Züchtung von ausgedehnten GaPO_4 -Einkristallen möglich sein, deren Realstrukturdefekte technische Anwendungen nicht entscheidend beeinträchtigen.

Mit Hilfe eines Kugelwachstumsexperiments wurden alle Flächen identifiziert, die an frei wachsenden GaPO_4 -Einkristallen entstehen. Als interessantestes Ergebnis erscheint die Entstehung der $\{103\}$ -Form. Diese scheint bei den vorgegebenen Bedingungen am homogensten und störungsfreiesten gewachsen zu sein, was durch lichtmikroskopische Untersuchungen gestützt wird.

Da die {103}-Flächen bisher in der Literatur nicht erwähnt sind, erscheint es lohnenswert, die Wachstumsrate der Flächen dieser Form zu bestimmen. Falls diese ausreichend hoch ist, sollten weitere Untersuchungen durchgeführt werden, die den Einfluß dieser Wachstumsfläche auf die Entstehung der Zwillinge nach (110) zum Gegenstand haben. Damit könnte eine Aussage darüber getroffen werden, ob diese Fläche an GaPO₄-Kristallen beim Wachstum aus konzentrierte H₃PO₄-Lösung als Keimfläche vorgegeben werden sollte.

In dieser Arbeit wurde die Aussagekraft der Methode des selektiven Ätzens zur umfassenden Charakterisierung von Zwillingen in Tiefquarz-analogen Phasen nachgewiesen.

Literatur

- [Atk96] P. W. Atkins
Physikalische Chemie
Weinheim; New York; Basel; Cambridge; Tokyo: VCH (1996) 184-187.
- [Bar52] C. S. Barrett
Structure of metals
Metallurgy and Metallurgical Engineering Series Mc Graw-Hill, Publishing Company LTD; New York, London, Toronto (1952) 95-101.
- [Bar99a] R.-U. Barz, J. Schneider, P. Gille
High-temperature phase transitions of gallium orthophosphate (GaPO₄)
Z. Kristallogr. **214** (1999) 845-849.
- [Bar99b] R.-U. Barz, M. Grassl, P. Gille
Growth of Gallium Orthophosphate Single Crystals under Hydrothermal Conditions
Cryst. Res. Technol. **34** (1999) 1121-1127.
- [Bar02a] R.-U. Barz, M. Grassl, P. Gille
Growth striations in GaPO₄ single crystals obtained under hydrothermal conditions
J. Crystal Growth **237-239** (2002) 843-847.
- [Bar02b] R.-U. Barz, M. Grassl
Experimental and numerical studies on temperature and flow fields in crystal growth from phosphoric acid solutions
J. Crystal Growth **249** (2003) 345-353.
- [Bau84] A. Baumgartner, A. Preisinger, P. W. Krempf, H. Mang
Die Kristallstruktur von GaPO₄ bei 20 Grad Celsius, 500 Grad Celsius und 750 Grad Celsius
Z. Kristallogr. **168** (1984) 83-91.

- [Ber34] W. F. Berg
About the History of Load of deformed Crystals
Z. Kristallogr. **89** (1934) 286-294.
- [Boh95] J. Bohm
Realstruktur von Kristallen
E. Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung (Nägele und Obermiller)
Stuttgart (1995) 151-154.
- [Boh00] J. Bohm, E. Chilla, C. Flannery, H.-J. Fröhlich, T. Hauke, R. B. Heimann,
M. Hengst, U. Straube
*Czochralski growth and characterization of piezoelectric single crystals with
langasite structure: $La_3Ga_5SiO_{14}$ (LGS), $La_3Ga_{5.5}Nb_{0.5}O_{14}$ (LGN) and
 $La_3Ga_{5.5}Ta_{0.5}O_{14}$ (LGT)*
II. Piezoelectric and elastic properties
J. Crystal Growth **216** (2000) 293-298.
- [Bri85] J. C. Brice
Crystals for quartz resonators
Reviews of Modern Physics **57** (1985) 105-146.
- [Cad64] W. G. Cady
Piezoelectricity
Dover Publications, Inc. New York (1964) 419-426.
- [Coc93] A. Cochez, A. Ibanez, A. Goiffon, E. Philippot
*Crystal growth and infrared characterization of $GaPO_4$ in phospho-sulphuric
Media*
Eur. J. Solid State Inorg. Chem. **t.30** (1993) 509-519.

- [Coc94] M. Cochez, J. D. Foulon, A Ibanez, A. Goiffon, E. Philippot, B. Capelle, Zarka, J. Schwartzel and J. Detaint
Crystal growth and characterizations of a quartz-like material: GaPO₄
Journal de Physique IV Colloque C2, Supplément au Journal de Physique III, Volume 4, (1994), 183-188.
- [Eng89] G. Engel, H. Klapper, P. Krempl, H. Mang
Growth twinning in quartz-homeotypic gallium orthophosphate crystals
J. Crystal Growth **94** (1989) 597-606.
- [efu02a] http://www.efunda.com/materials/piezo/material_data/matdata_output.cfm?Material_ID=LiTaO
Zitiert aus: Mechanics of composite materials, 2nd ed., by Jones, R.M.
- [efu02b] http://www.efunda.com/materials/piezo/material_data/matdata_output.cfm?Material_ID=LiNbO
Zitiert aus: Mechanics of composite materials, 2nd ed., by Jones, R.M.
- [Fur98] Y. Furukawa, K. Kitamura, E. Suzuki, K. Niwa
Stoichiometric LiTaO₃ single crystal growth by double crucible Czochalski method using automatic powder supply system
J. Crystal Growth **197** (1999) 889-895.
- [Goi85] A. Goiffon, J. C. Dumas, R. Astier, E. Phillipot,
Solubilités des phases M^{III}X^VO₄ (M = Al, Ga ; X = P, As) dans les solutions d'acide H₃XO₄ sous conditions hydrothermales: application à la cristallogénèse de l'arseniate d'aluminium AlAsO₄
J. Crystal Growth **71** (1985) 763-770.
- [Gri75] H. Grimm, B. Dorner
On the mechanism of the α - β phase transformation of quartz
Phys. Chem. Solids **36** (1975) 407-413.

- [Hau83] S. Haussühl
Kristallphysik
Weinheim: Physik-Verlag; Weinheim: Verlag Chemie (1983) 153-164.
- [Hec89] E. Hecht
Optik
Addison-Wesley GmbH (1989).
- [Hir86] S. Hirano, K. Miwa, S. Naka
Hydrothermal synthesis of gallium orthophosphate crystals
J. Crystal Growth **79** (1986) 215-218.
- [Hir91] S. Hirano, P.C. Kim
Growth of gallium orthophosphate single crystals in acidic hydrothermal
solutions
J. Mater. Sci. **26** (1991) 2805-2808.
- [Hon58] B. Honigmann
Gleichgewichts- und Wachstumsformen von Kristallen
Dr. Dietrich Steinkopf Verlag Darmstadt (1958) 8-16.
- [Hor98] J. Hornsteiner
*Oberflächenwellen-Bauelemente für Hochtemperaturanwendungen:
Vom Material zum fertigen Bauteil*
Dissertation, Technische Universität München (1998) 1-23.
- [Kir68] Kirk-Othmer
Encyclopedia of Chemical Technology
2nd ed., Vol. 15 Interscience Publishers, New York (1968) 234-236.
- [Kol82] E. D. Kolb, R. A. Laudise
*Pressure-volume-temperature behaviour in the system H₂O-H₃PO₄-AlPO₄
and its relationship to the hydrothermal growth of AlPO₄*
J. Crystal Growth **56** (1982) 83-92.

- [Kos52] W. Kossel
in: Zur Struktur und Materie der Festkörper
Sektion Kristallkunde der Deutschen Mineralogischen Gesellschaft
Springer Berlin u.a. (1952).
- [Kos80] K. Kosten, H. Arnold
Die III-V-Analoga des SiO₂
Z. Kristallogr. **152** (1980) 119-133.
- [Kre97] P. Krempf, G. Schleinzer, W. Wallnöfer
Gallium phosphate, GaPO₄: a new piezoelectric crystal material for high-temperature sensorics
Sensors and Actuators **A61** (1997) 361-363.
- [Lit87] W. N. Litvin, W. I. Popolitov, M. A. Simonov, O. W. Jakurovitsch,
I. M. Jaroslavski
Rastvorinost, polutschenije i svoistva kristallov ortofosfata gallija (α -GaPO₄)
Kristallografija **32** (1987) 486-489.
- [Mot00] A. I. Motchany, P. P. Chvanski and N. I. Leonyuk
Morphology of gallium orthophosphate crystals grown under hydrothermal conditions
Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials **40** (2000) 243-251.
- [Mün69] A. Münster
Chemische Thermodynamik
Verlag Chemie GmbH (1969) 127-132.
- [Nac48] R. Nacken
Über das Wachsen einer Kugel aus Bergkristall
Natur und Volk **78/79** (1948/49) 138-142.

- [Oga87] K. Ogata, Y. Takeuchi, Y. Kudoh
Structure of α -quartz as a function of temperature and pressure
Z. Kristallogr. **179** (1987) 403-413.
- [Pal96] D. Palmier, A. Goiffon, B. Capelle, J. Détaint, E. Phillipot
*Crystal growth and characterization of quartz-like material:
gallium phosphate ($GaPO_4$)*
J. Crystal Growth **166** (1996) 347-353.
- [Per56] A. Perloff
Temperature inversions of anhydrous gallium orthophosphate
J. Amer. Ceram. Soc. **39** (1956) 83-88.
- [Phi93] E. Philippot, A. Ibanez, A. Goiffon, M. Cochez, A. Zarka, B. Capelle,
J. Schwartzel and J. Détaint
*A quartz-like material: gallium phosphate ($GaPO_4$);
crystal growth and characterization*
J. Crystal Growth **130** (1993) 195-208.
- [Phi94] E. Philippot, A. Goiffon, A. Ibanez, M. Pintard
*Structure deformations and existence of the α - β transition in MXO_4 quartz-
like materials*
J. Solid State Chem. **110** (1994) 356-362.
- [Phi96] E. Philippot, D. Palmier, M. Pintard, A. Goiffon
*A general survey of quartz and quartz-like materials: Packing distortions,
temperature, and pressure effects*
J. Solid State Chem. **123** (1996) 1-13.
- [Rei98] L. Reindl, G. Scholl, T. Ostertag, F. Schmidt, A. Pohl
Funksensorik und Identifikation mit OFW-Sensoren
Sensoren und Messtechnik, ITG-Fachberichte **148** (1998) 77-86.

- [Rei01] C. Reiter, P. W. Krempf, H. Thanner, W. Wallnöfer, P. M. Worsch
Material properties of GaPO₄ and their relevance for applications
Annales de chimie science des matériaux **26** (2001) 91-94.
- [Rie88] H. Rießenberg
Handbuch der Mikroskopie
VEB Verlag Technik, Berlin (1988).
- [Ros81] F. Rosenberger
Fundamentals of Crystal Growth I.
Springer Berlin, Heidelberg, New York (1981) 257-270.
- [Sha56] E.C. Shafer, M.W. Shafer, R. Roy
Data on FePO₄, FeAsO₄, MnPO₄, BPO₄, AlVO₄ and others
Z. Kristallogr. **107** (1956) 263-275.
- [Sha98] SHAPE for Windows Version 5.6 Professional Edition
Copyright 1998 by Eric Dowty.
- [Til91] W.A. Tiller
The science of crystallisation: Macroscopic phenomena and defect generation
Cambridge University Press, Cambridge, New York, Port Chester, Melbourne,
Sydney (1991) 5-11.
- [tu-cla] http://www.in.tu-clausthal.de/~okao/itzberichte/www_heft3/paper1.pdf
- [Uda02] S. Uda, S.Q. Wang, N. Konishi, H. Inaba, J. Harada
Growth habits of 3 and 4-in langasite single crystals
J. Crystal Growth **237-239** (2002) 707-713.
- [Vog92] W. Vogel
Glaschemie (3. Auflage)
Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York (1992) 41-43.

- [Wil88a] K.-Th. Wilke, J. Bohm
Kristallzüchtung
Verlag Harri Deutsch, Thun; Frankfurt/Main (1988) 164-167.
- [Wil88b] K.-Th. Wilke, J. Bohm
Kristallzüchtung
Verlag Harri Deutsch, Thun; Frankfurt/Main (1988) 263-270.
- [Wil88c] K.-Th. Wilke, J. Bohm
Kristallzüchtung
Verlag Harri Deutsch, Thun; Frankfurt/Main (1988) 1028-1030.
- [Wor00] P. M. Worsch, B. Koppelhuber-Bitschnau, F. A. Mautner, P. W. Krempf,
W. Wallnöfer, P. Doppler, J. Gautsch
*High temperature x-ray powder diffraction study on the phase transition
between the α -quartz and the β -cristobalite-like phase of $GaPO_4$*
Materials Science forum **321-324** (2000) 914-917.
- [Yot01] P. Yot, O. Cambon, D. Balitsky, A. Goiffon, E. Philippot, B. Capelle,
J. Détaint
*Advances in crystal growth and characterization of gallium orthophosphate,
 $GaPO_4$*
J. Crystal Growth **224** (2001) 294-302.
- [Zve94] O. V. Zvereva, Y. M. Minizon, L. N. Demianets
*Hydrothermal growth of OH-free $AlPO_4$ and $GaPO_4$ crystals, the way of twin
reducing*
Journal de Physique IV, Colloque C2, supplément au Journal de Physique III,
4 (1994) 19-24.

Veröffentlichungen zum Thema

Einzelne Ergebnisse der vorliegenden Arbeit wurden bereits veröffentlicht in:

R.-U. Barz, M. Grassl, P. Gille

Growth of Gallium Orthophosphate single crystals under hydrothermal conditions
Cryst. Res. Technol. **34** (1999) 1121-1127.

M. Grassl, R.-U. Barz, P. Gille

Etch studies on GaPO₄ single crystals
J. Crystal Growth **220** (2000) 522-530.

R.-U. Barz, M. Grassl, P. Gille

Study of anisotropic effects in hydrothermal growth of Gallium Orthophosphate single crystals.

Ann. Chim. Sci. Mat. **26** (2001) 95-98.

H. Gleichmann, H. Richert, R. Hergt, R.-U. Barz, M. Grassl, P. Görnert

Hydrothermal liquid phase epitaxy of Gallium Orthophosphate on quartz crystal substrates
Cryst. Res. Technol. **36** (2001) 1181-1188.

M. Grassl, R.-U. Barz, P. Gille

Reducing inversion twinning in single crystal growth of GaPO₄
Cryst. Res. Technol. **37** (2002) 531-539.

R.-U. Barz, M. Grassl, P. Gille

Growth striations in GaPO₄ single crystals obtained under hydrothermal conditions
J. Crystal Growth **237-239** (2002) 843-847.

R.-U. Barz, M. Grassl and P. Gille

Studies on the solubility of GaPO₄ in phosphoric acid
J. Crystal Growth **245** (2002) 273-277.

R.-U. Barz and M. Grassl

Experimental and numerical studies on temperature and flow fields in crystal growth from phosphoric acid solutions

J. Crystal Growth **249** (2003) 345-353.

Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Department für Geo- und Umweltwissenschaften, Sektion Kristallographie der Ludwig-Maximilians-Universität München im Rahmen des Projektes

Züchtung großer Galliumorthosphosphat- ($GaPO_4$ -) Einkristalle aus H_3PO_4 -reicher Lösung unter hydrothermalen Bedingungen,

gefördert von der Deutschen Forschungsgesellschaft (Geschäftszeichen: Ba1815/1-1, 1-3).

An dieser Stelle möchte ich insbesondere folgenden Personen meinen Dank aussprechen:

Herrn Prof. Dr. P. Gille für die Betreuung dieser Arbeit, die Vielzahl von Gesprächen zur Bewältigung der experimentellen und wissenschaftlichen Herausforderungen sowie für das hohe Maß an Eigenverantwortung und Gestaltungsfreiraum unter denen ich die Arbeit habe durchführen können;

Herrn Dr. R.-U. Barz, der als Leiter des Projekts die Grundvoraussetzungen für diese Arbeit geschaffen hat, und der mit vielen Anregungen, Diskussionen und konstruktiver Kritik zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen hat;

Frau R. Wunderlich, deren tatkräftige Mithilfe von unschätzbarem Wert war;

Herrn P. Dreier, dessen technisches Geschick und die durch Nichts und Niemanden zu beeinträchtigen könnende gute Laune so manchen hindernisreichen Arbeitstag rettete;

allen (teilweise ehemaligen) Mitarbeitern der Arbeitsgruppe Kristallzüchtung für die Vielzahl der fruchtbaren Gespräche sowie das freundschaftliche und kollegiale Arbeitsklima;

allen Mitarbeitern der Werkstatt (insbesondere Herrn P. Dingreiter), auf deren technisches Verständnis immer zurückgegriffen werden konnte, und die stets alle Aufträge und Anfragen flexibel, schnell und fachmännisch erledigten;

den beiden Zimmerkolleginnen Frau Pinto und Frau Hu, die durch ihre gutmütige, optimistische und heitere Art für ein positives und angenehmes Arbeitsklima sorgten;

allen Mitarbeitern des Instituts für Kristallographie und Angewandte Mineralogie, insbesondere Frau Koschmieder vom Sekretariat, die bei allen Formalitäten, Reisekostenabrechnungen und bürokratischen Vorgängen stets den Überblick behalten hat, und mit Rat und Tat zur Seite stand;

allen Freunden, Bekannten und Familienangehörigen, die durch Termindruck sowie schiefe gelaufener Versuche verursachte schlechte Laune immer souverän und verständnisvoll abgedeutet haben.

Lebenslauf

Zur Person

Name	Martin Edwin Graßl
Geburtsdatum	26.03.1971
Geburtsort	87600 Kaufbeuren
Familienstand	ledig

Schulbildung

1977-1981	Grundschule in Kaufbeuren
1981-1990	Staatliches Gymnasium in Kaufbeuren Abschluß: Abitur

Wehrdienst

01.07.1990 - 30.06.1991	Grundwehrdienst in 87766 Memmingerberg
-------------------------	--

Hochschulbildung

	an der Ludwig-Maximilians-Universität München
WS 1991 - WS 1993/94	Studium der Geophysik
SS 1994 - WS 1998/99	Studium der Mineralogie Abschluß: Diplom-Mineraloge Univ.
01.04.1999 - 30.09.2002	Promotion am Department für Geo- und Umweltwissenschaften, Sektion Kristallographie, in der Arbeitsgruppe von Prof. Gille

Berufsweg

01.04.1999 – 30.09.2002	Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Department für Geo- und Umweltwissenschaften, Sektion Kristallographie an der Ludwig-Maximilians-Universität München
seit 01.11.2002	Mitarbeiter bei der Wacker Siltronic AG, Burghausen