Untersuchungen zur Züchtung von $CuAlO_2$-Einkristallen

vorgelegt von

M. Sc.

Nora Wolff

von der Fakultät II – Mathematik und Naturwissenschaften

der Technischen Universität Berlin

zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor der Naturwissenschaften

- Dr. rer. nat. –

genehmigte Dissertation

Promotionsausschuss:

Vorsitzender: Prof. Dr. Michael Gradzielski

Gutachter: Prof. Dr.-Ing. Matthias Bickermann

Gutachter: Dr. habil. Detlef Klimm

Gutachter: Prof. Dr. Martin Lerch

Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 9. April 2019

Berlin 2019

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung und Gliederung der Arbeit **5**

2 Theoretische Grundlagen **7**

2.1 Delafossit – Struktur und Materialeigenschaften 7

2.2 Ursprung der p–Leitfähigkeit in TSO´s 9

2.3 Thermodynamische Grundlagen 12

2.3.1 Materialsystem Kupferoxid–Aluminiumoxid 17

2.3.2 FactSage 18

2.4 Kristallzüchtungsverfahren 20

2.4.1 Czochralski und Top Seeded Solution Growth (TSSG) 20

2.4.2 Optical Floating Zone Methode (OFZ) 21

2.5 Grundlagen der Lösungszüchtung 22

3 Charakterisierungsmethoden **26**

3.1 Differenz–Thermoanalyse und Thermogravimetrie (DTA–TG) 26

3.2 Röntgendiffraktometrie (XRD) 27

3.3 Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) 28

4 Thermodynamische Untersuchungen **30**

4.1 Experimentelles 30

4.2 Ergebnisse und Diskussion 31

4.2.1 Tiegelmaterial und Atmosphäre 31

4.2.2 Phasendiagramme im Materialsystem Kupferoxid–Aluminiumoxid 37

4.2.3 Phasendiagramme im Materialsystem Kupferoxid–Aluminiumoxid–Eisenoxid 43

5 Züchtung des Materials **49**
5.1 Vorversuche im Muffelofen 49
5.2 Züchtung mittels Czochralski/TSSG–Verfahren 52
5.2.1 Versuchsreihen 52
5.2.2 Probenpräparation 52
5.2.3 Ergebnisse und Diskussion 53
5.3 Züchtung mittels OFZ–Verfahren 65
5.3.1 Versuchsreihen 65
5.3.2 Probenpräparation 65
5.3.3 Ergebnisse und Diskussion 66
Zusammenfassung 73

6 Ausblick **75**
Literaturverzeichnis 76
Abbildungsverzeichnis 84
Abkürzungsverzeichnis 89
Danksagung 91
Eidesstattliche Erklärung 93

Kapitel 1

Einleitung und Gliederung der Arbeit

Transparente Leiter und Halbleiter gelangten im Bereich der Oxidelektronik in den vergangenen Jahren zunehmend in den Fokus. Diese Materialien, auch bekannt als „transparent conductive oxides (TCO)“ beziehungsweise „transparent semiconductive oxides (TSO)“ besitzen eine gute elektrische Leitfähigkeit und zeigen eine geringe Absorption elektromagnetischer Wellen im sichtbaren Spektralbereich [1]. Die bisher etablierten TCO´s, wie zum Beispiel CdO, In_2O_3, β–Ga_2O_3, SnO_2 und ZnO [2, 3], sind n–typ–Halbleiter, was bedeutet, dass sie eine erhöhte Ladungsträgerdichte im Leitungsband besitzen. Um p–n–Übergänge in der Halbleiterelektronik realisieren zu können, ist die Entwicklung von Materialien mit Defektelektronen (auch sogenannten „Löchern“), also p–typ–Halbleitern, erforderlich [4]. Die Anwendungsgebiete der p–typ–Halbleiter in der Optoelektronik sind breit gefächert und reichen beispielsweise von transparenten Solarzellen über LED‘s und Thermoelektrika zu touch–Displays [5, 6, 7]. Die meisten Oxide eignen sich nicht als p–typ–Halbleiter, da aufgrund der hohen Elektronegativität des Sauerstoffes, die Löcher im Valenzband stark lokalisiert werden. Es zeigte sich, dass in einigen Kupfer(I)–Verbindungen der Lokalisierungseffekt im Valenzband durch eine Hybridisierung des Sauerstofforbitals mit dem Cu^{1+} d–Orbital reduziert wird [1, 8, 9, 10]. Zu diesen vielversprechenden kupferoxidhaltigen Verbindungen gehören das in dieser Arbeit untersuchte $CuAlO_2$ und dessen natürlicher Vertreter, das Mineral Delafossit ($CuFeO_2$), welches Namensgeber einer ganzen Gruppe isotyper Verbindungen ist [9, 1]. Die trivalenten Kationen in der Struktur beeinflussen die Eigenschaften des Delafossits. So bewirkt beispielsweise das Al^{3+} eine hohe Transparenz und das Fe^{3+} eine gute Leitfähigkeit. Durch Misch-

kristallkombinationen lassen sich die verschiedenen Eigenschaften vereinen.

$CuAlO_2$ wurde bisher hauptsächlich als nano– oder polykristalline Dünnschicht mittels chemischer Gasphasenabscheidung (CVD) [11], Laserstrahlverdampfen (PLD) [5, 12] oder hochfrequenzreaktivem Magnetron-Sputtern (RF) [13] gezüchtet. Polykristallines Material konnte außerdem durch Hydrothermalsynthese gewonnen werden [14]. Literatur zur $CuAlO_2$–Einkristallzüchtung ist nur spärlich vorhanden [15, 16, 17, 18]. Aufgrund des inkongruenten Schmelzens der Delafossitverbindung, basieren alle Einkristallzüchtungen auf einer Lösungszüchtung aus dem Eigenfluss (Cu_2O bzw. CuO). Die bis zum Beginn dieser Arbeit größten Kristalle wurden durch langsames Abkühlen einer Schmelzlösung in einem Korundtiegel gezüchtet und hatten eine Größe von $5 \times 5 \times 0{,}3\,mm^3$ [16]. Interessant ist, dass bei den Kristallzüchtungen zwar auf die Problematik der Züchtung aus Tiegeln eingegangen wird [19, 20, 21, 22], jedoch die Verwendung einer geeigneten Züchtungsatmosphäre meistens unbeachtet bleibt. Das Phasendiagramm zum System Kupferoxid–Aluminiumoxid ist bereits mehrfach publiziert [23, 24, 25], jedoch sind der $CuAlO_2$–Züchtungsbereich und die Liquiduslinien in der Regel in durchbrochenen Linien dargestellt, sodass davon ausgegangen werden kann, dass die bisherigen thermodynamischen Untersuchungen nicht ausreichend sind.

Ziel dieser Arbeit war es, geeignete Bedingungen zu definieren (Atmosphäre, Temperatur, Tiegelmaterial) unter denen größere $CuAlO_2$–Einkristalle aus dem Eigenfluss gezüchtet werden können. Zusätzlich wurden Untersuchungen zum Mischkristallsystem $CuAlO_2$–$CuFeO_2$ gemacht. Die Gliederung erfolgte im Wesentlichen in zwei Teilbereiche: Thermodynamik und Kristallzüchtung. Die thermodynamischen Untersuchungen dienten der Kalkulation der Phasendiagramme sowie der Auswahl der Züchtungsatmosphäre und des Tiegelmaterials. Für die anschließende Einkristallzüchtung des Materials kamen verschiedene Züchtungsmethoden zum Einsatz.

Kapitel 2

Theoretische Grundlagen

2.1 Delafossit – Struktur und Materialeigenschaften

$CuAlO_2$ gehört zur Mineralgruppe der Delafossite. Der ursprüngliche und natürliche Vertreter dieses Materials setzt sich aus Eisen, Kupfer und Sauerstoff ($CuFeO_2$) zusammen und wurde nach dem Mineralogen Gabriel Delafosse (1873) benannt [26]. Die allgemeine Formel des Strukturtyps lautet A+B+O_2. Position A kann von den Edelmetallkationen Ag^+, Cu^+, Pd^+ und Pt^+ besetzt werden. Anstelle des Eisens können auch folgende andere dreiwertige Metallkationen Position B einnehmen: Al^{3+}, Ga^{3+}, In^{3+}, Y^{3+}, Cr^{3+} und Sc^{3+} [1, 27, 28]. $CuAlO_2$ ist Gegenstand dieser Arbeit, da Kristalle dieser Materialverbindung (im Gegensatz zu den meisten anderen Delafossitverbindungen) die wichtigen Anforderungen der Transparenz im sichtbaren Spektralbereich und p–typ–Leifähigkeit vereinen [5]. Für eine Verwendung als transparenter Halbleiter ist die direkte Bandlücke des Materials von 3.4 eV ausreichend [16]. Aufgrund des Kupfers in der Verbindung, kommt das Material außerdem als Supraleiter in Frage. Der $CuAlO_2$–Einkristall besteht aus einem schichtartigen Aufbau aus Aluminiumoxid– und Kupferoxidebenen entlang der c–Achse. Die Kristallisationsstruktur ist abhängig von der Stapelfolge und resultiert entweder in der hexagonalen Form mit der Raumgruppe $P6_3/mmc$ oder im trigonalen Kristallsystem mit rhomboedrischer Grundstruktur und der Raumgruppe $R\bar{3}m$ (Abb. 2.1) [27, 29]. Die hexagonale Stapelfolge lautet $AaBbAaBb$, die trigonale lautet $AaBbCcAaBbCc$. Die kleinsten Baueinheiten der Struktur bilden die Al-O_6-Oktaeder (Großbuchstaben in der Stapelfolge), welche an den Ecken miteinander verknüpft sind. Senkrecht zu diesen Aluminiumoxidschichten befinden sich die Kupferatome (Kleinbuchstaben in der Stapelfolge), die jeweils nach oben und unten von einem Sauerstoffatom in

die Struktur eingebettet werden. Es ergibt sich somit eine Cu-O-Al-O-Cu–Sequenz entlang der c–Achse.

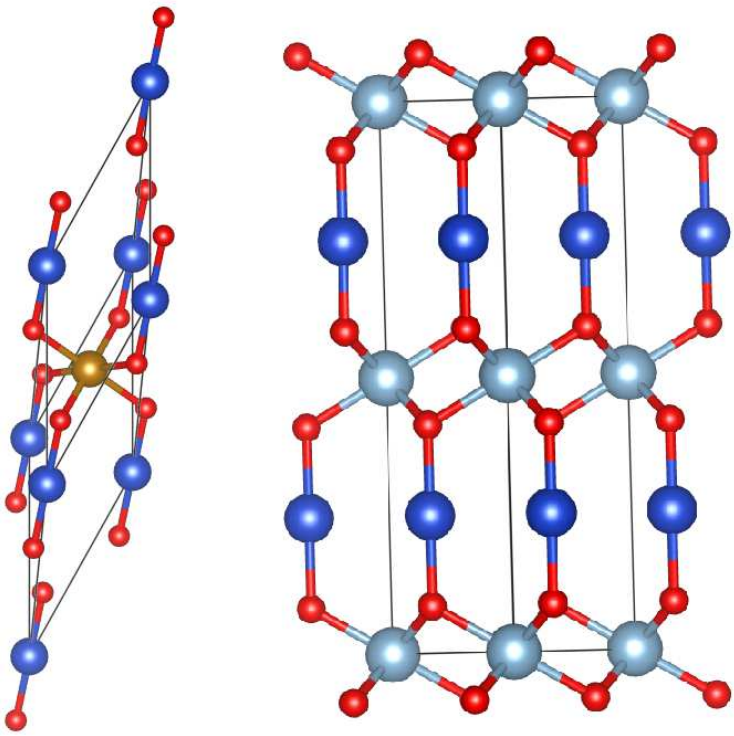

Abbildung 2.1: Rhomboedrische (links) und hexagonale Delafossitstruktur (rechts) entlang der c–Achse. Blau dargestellt sind die Kupferatome, in rot die Sauerstoffatome und in graublau/gold die Aluminiumatome. Die Abbildungen wurden mit dem Programm VESTA [30] erstellt

2.2 Ursprung der p–Leitfähigkeit in TSO´s

In transparent leitfähigen Oxiden (TCO´s) bestimmt die Ausbildung (Position und Krümmung) des Leitungs– und des Valenzbandes die Ladungsträgermobilität. Bei Oxiden wird generell die Bandlücke gebildet durch die Interaktion des 2p–Sauerstoff–orbitals mit dem ns–Orbital des Metallkations. Der energetische Abstand zwischen dem Valenzband und dem Leitungsband bestimmt letztendlich die Eigenschaft des Halbleiters. Bei Halbleitern mit großer Bandlücke ist diese größer als 3 eV. Die meisten bisher verwendbaren TCO´s sind n–typ–Halbleiter, was bedeutet, dass eine erhöhte Ladungsträgerdichte im Leitungsband vorhanden ist. Die Herstellung von p–typ–leitfähigen Oxiden gestaltet sich als schwierig aufgrund einer hohen Elektronegativität des Sauerstoffs, wodurch die Löcher im Valenzband stark lokalisiert werden. Das Resultat ist eine geringe Mobilität und Leitfähigkeit. Um eine gute p–typ–Leitfähigkeit im Kristall zu erreichen, ist es notwendig die Bandstruktur so zu modifizieren, dass der Lokalisierungseffekt im Valenzband reduziert wird. Dies lässt sich durch eine Aufweitung des Valenzbandes durch den Einbau von Metallkationen mit voller d^{10}–Schale erreichen (z.B. Cu^{+}) (Abb. 2.2). Es kommt dadurch zu einer Hybridisierung des Sauerstofforbitals mit dem d–Orbital des Metalls und somit zu einer Delokalisierung der Löcher. [1, 8, 9, 10]

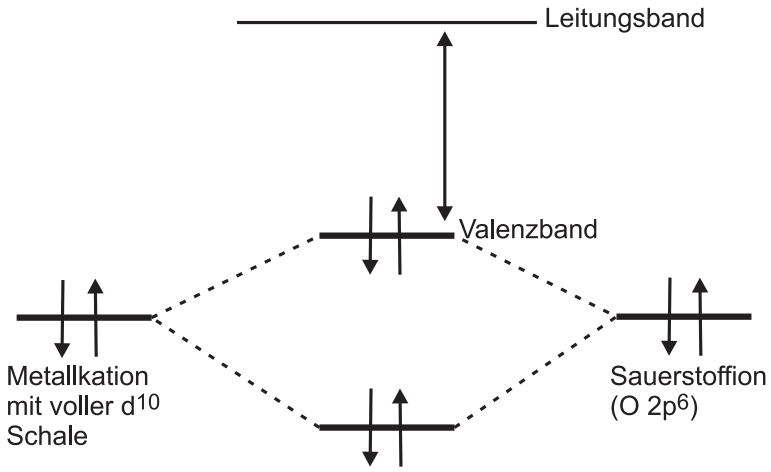

Abbildung 2.2: Schematische Darstellung der chemischen Bindung zwischen einem Oxidion und einem Metallkation mit voller d–Schale nach [1]

Cu_2O erfüllt zwar die oben genannten Anforderungen und ist bereits seit längerem als p–typ–Halbleiter bekannt, besitzt jedoch lediglich eine Bandlücke von 2.1 eV. Die

vollständig besetzten d^{10}–Orbitale gehen leicht eine Verbindung mit den $4s$– und $4p$–Orbitalen des Sauerstoffs ein und bewirken dadurch eine Einfärbung im Kristall. [1]

Die p–typ–Leitfähigkeit in TSO´s entsteht durch überschüssigen Sauerstoff (oder ein Defizit an Metallkationen) in der Materialstruktur. Das Defektgleichgewicht kann mit folgender Gleichung ausgedrückt werden [8]:

$$O_2 = 2O_O^X + V_{M^I}^- + V_{M^{III}}^{-3} + 4h^+ \tag{2.1}$$

wobei sich O_o auf den neutralen Sauerstoff auf dem Sauerstoffplatz bezieht, V auf die Leerstellen (Vakanzen) des einwertigen oder dreiwertigen metallischen Kations M und h auf die Löcher (holes). Die von der Stöchiometrie abweichende Formel für sauerstoffreiche Kupferdelafossite lautet: $\mathrm{Cu}_I\mathrm{M}_{III}\mathrm{O}_{2+x}$. Dabei kann X zwischen 0.001 % und 25 % liegen. Abbildung 2.3 zeigt die schematischen Strukturen von stöchiometrischen und nichtstöchiometrischen Kupferdelafossiten. [1, 8]
Eine Dotierung des Materials, z.B. mit Ca^{2+} oder Mg^{2+} erhöht die p–Leitfähigkeit. Das Ersetzen eines trivalenten Kations in der Struktur durch ein divalentes bewirkt eine Lochbildung im Valenzband und dadurch eine Verstärkung der Leitfähigkeit (Gl. 2.2) [8].

$$(M^{III^{3+}} + 3e^-)\uparrow = (M^{II^{2+}} + 2e^-)\downarrow + V^- + h^+ \tag{2.2}$$

$M^{III^{3+}}$ und $M^{II^{2+}}$ sind in Gl. 2.2 die divalenten und trivalenten Kationen, V^- eine negativ geladene Leerstelle, e^- bezeichnet ein Elektron und h^+ ein Loch. Die Pfeilsymbole drücken den Ersatz eines trivalenten Kations durch ein divalentes aus.

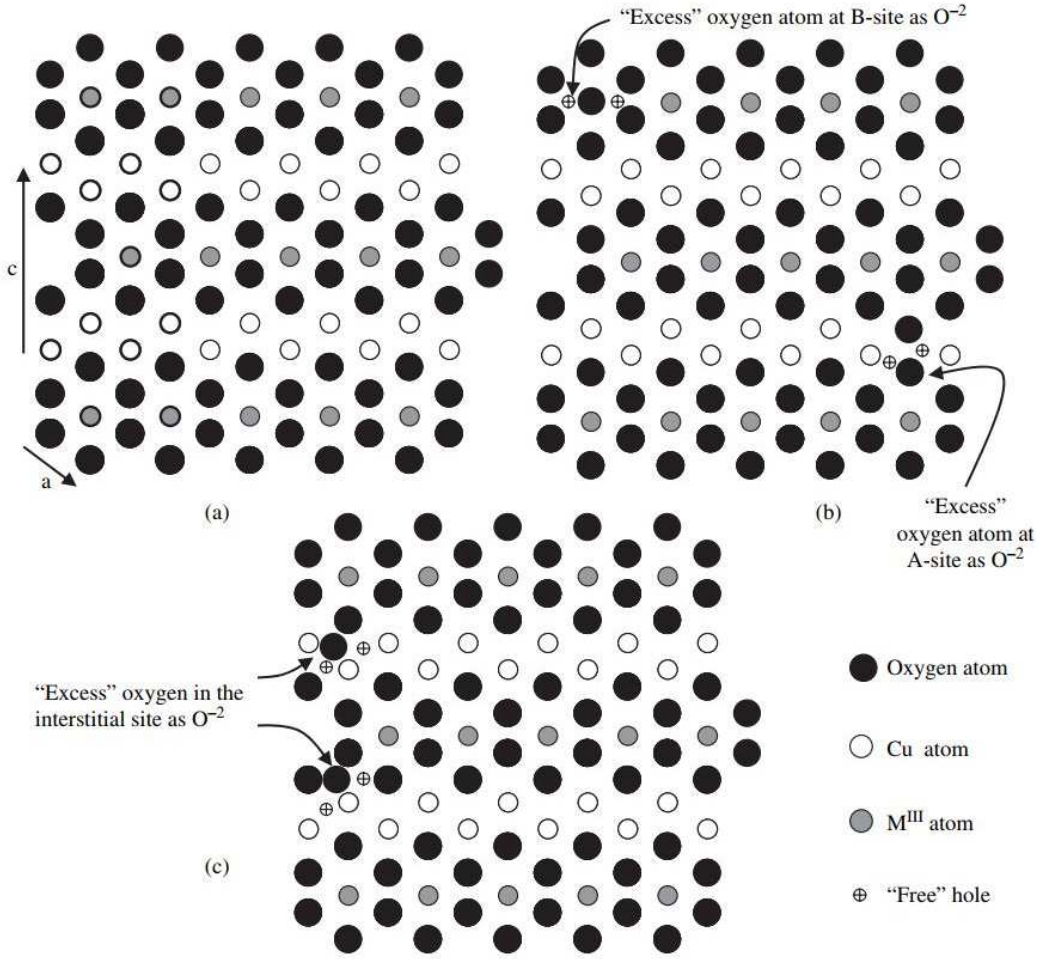

Abbildung 2.3: Schematische Darstellung von stöchiometrischen (a) und nicht stöchiometrischen Kupferdelafossiten mit Sauerstoffüberschuss im Gitter (b) oder in den Zwischenräumen (c) [1]

2.3 Thermodynamische Grundlagen

Die thermodynamischen Grundlagen dieser Arbeit beziehen sich im Wesentlichen auf die Ausbildung von Phasen in einem System. Thermodynamische Systeme sind immer von ihrer Umgebung abgegrenzt, können aber wie jegliche andere physikalische Systeme als abgeschlossen (isoliert), geschlossen oder offen betrachtet werden, je nach Wechselwirkung des Systems mit seiner Umgebung. Der Zustand eines Systems kann mit makroskopischen Zustandsgrößen wie zum Beispiel Temperatur T, Druck p oder Volumen V charakterisiert werden. In einem offenen System sind die wechselwirkenden Zustandsgrößen beispielsweise Wärme Q und Arbeit W. Beim isolierten System hingegen findet keinerlei Teilchen– oder Energieaustausch mit der Umgebung statt, es befindet sich in einem Gleichgewichtszustand. Generell kann jeder Prozess der zum Erreichen eines Gleichgewichtszustandes führt (z.B. Temperaturausgleich, Druckausgleich etc.), als thermodynamischer Prozess gesehen werden. Diese Prozesse sind im Allgemeinen als irreversibel anzusehen. Reversible Prozesse gelten als Idealisierung und laufen nur über Gleichgewichtszustände ab. [31, 32, 33]

Thermodynamische Systeme sind homogen oder bestehen aus mehreren homogenen Phasen. Definiert werden Phasen durch einheitliche chemische, strukturelle und physikalische Eigenschaften. Diese Eigenschaften ändern sich sprunghaft an den jeweiligen Phasengrenzen. Abgesehen von den Phasen, sind außerdem die Komponenten eines Systems zu definieren über die letztendlich die chemische Zusammensetzung eines Stoffgemisches erklärt ist. Komponenten bestehen aus einzelnen oder mehreren chemischen Elementen und sind sozusagen die Bausteine der im System auftretenden Phasen. Phasendiagramme mit zwei Komponenten werden als binär bezeichnet. Ein ternäres Phasendiagramm enthält entsprechend drei Komponenten. Setzen sich die Komponenten aus mehreren chemischen Elementen zusammen, werden die Diagramme als pseudobinär bzw. pseudoternär bezeichnet. Der Anteil einer Komponente im System kann über die Molmengen berechnet werden:

$$x_i = \frac{n_i}{\sum_{i=1}^{C} n_i} \tag{2.3}$$

C steht für die Anzahl der Komponenten des Systems, i für die betrachtete Komponente und n_i für die Molmenge der betrachteten Komponente. [31, 32, 33]

Die Gibbssche Phasenregel (Gl. 2.4) limitiert die Anzahl P der koexistierenden Phasen und die Anzahl der Freiheitsgrade F (unabhängige, frei wählbare Variable) in einem Gleichgewichtssystem aus C Komponenten [32]. In einem Einkomponenten-

system können demnach maximal drei Phasen miteinander im Gleichgewicht stehen:

$$P + F = C + 2 \tag{2.4}$$

Unter isobaren Bedingungen vereinfacht sich die Gleichung zu:

$$P + F = C + 1 \tag{2.5}$$

In einem Zweikomponentensystem können also unter isobaren Bedingungen nie mehr als drei Phasen koexistieren.

Die Entropie S eines abgeschlossenen Systems bleibt bei reversiblen Prozessen bzw. im thermodynamischen Gleichgewicht konstant und nimmt bei irreversiblen Prozessen stets zu. Werden Zustände des Systems variiert, kennzeichnet sich der Gleichgewichtszustand durch ein Minimum der freien Enthalpie G (auch Gibbssche Funktion oder Gibbssche freie Energie genannt) [31, 32]. G ist definiert durch:

$$G = H - TS = U + pV - TS \tag{2.6}$$

Die Enthalpie H und die Entropie S des Systems werden aus den experimentell zugänglichen Wärmekapazitäten c_p bestimmt:

$$H(T) = H_0 + \int_{T_0}^{T} c_p(T)dT \tag{2.7}$$

$$S(T) = S_0 + \int_{T_0}^{T} \frac{c_p(T)}{T}dT \tag{2.8}$$

Endotherme Reaktionen führen zu einer Enthalpieerhöhung (z.B. Schmelzen, Verdampfen), exotherme Vorgänge bewirken eine Enthalpieerniedrigung (z.B. Kristallisation) [31, 32].

Existieren mehrere Phasen im System, berechnet sich die Gibbs–Energie durch Addition der Energien der einzelnen Phasen [32]. Für Mischphasen Gm gilt folgende Gleichung:

$$G = G_0 + G_{id} + G_{ex} \tag{2.9}$$

G_0 ist die nach Anteilen gewichtete Summe der Gibbs–Energien der reinen Stoffe und G_{id} die Absenkung der Gibbs–Energie einer idealen Mischung. G_{ex} ist die sogenannte freie Exzessenthalpie, die als Größe zur Charakterisierung der Mischphase betrachtet werden kann, da sie die Abweichung der Gibbs–Energie von einer idealen Mischung

beschreibt.

In dieser Arbeit wird die freie Exzessenthalpie mithilfe des Redlich–Kister Lösungsmodells beschrieben:

$$G_{ex} = X_A X_B \sum_{j=0}^{N} L_j (X_A - X_B)^j \tag{2.10}$$

Dieses Modell gilt für ein Zweikomponentensystem mit den Komponenten A und B. X_A und X_B sind die jeweiligen Molenbrüche der Komponenten, L_j deren Interaktionskoeffizient [32].

Im Folgenden werden die drei grundlegenden Topologien binärer Phasendiagramme beschrieben.

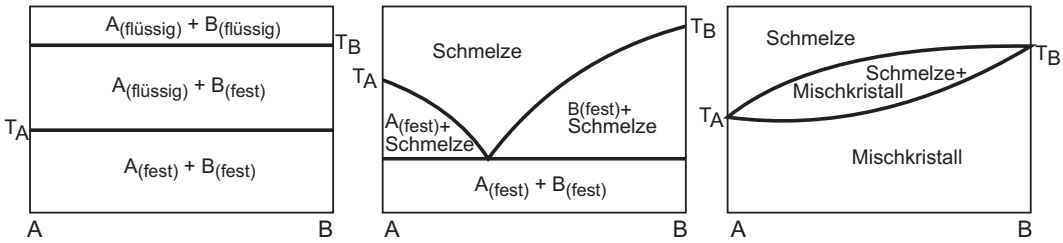

Abbildung 2.4: Grundlegende Topologien binärer Phasendiagramme nach [32]. Links: Keine Mischbarkeit, Mitte: Eutektisches System, rechts: Mischkristallsystem

In binären Phasendiagrammen werden in der Regel die Komponenten A und B gemäß ihrem Anteil an der Zusammensetzung auf der Abszisse aufgetragen. Die Temperatur ist auf der Ordinate aufgetragen, anhand derer auch die Schmelzpunkte T_A und T_B der einzelnen Komponenten ablesbar sind. Die einzelnen Phasenfelder werden durch Linien begrenzt. Oberhalb der Liquiduslinie liegen alle Komponenten im flüssigen Aggregatzustand und unterhalb der Soliduslinie (auch Subsolidusbereich genannt) als Feststoff vor.

Abbildung 2.4 (links) zeigt ein Phasendiagramm mit völliger Unlöslichkeit im festen und flüssigen Zustand. In diesem System kommt es zu keiner Mischbarkeit der Komponenten A und B, was zum Beispiel durch einen unterschiedlichen Gittertyp im festen Zustand und deutlich verschiedene Bindungsverhältnisse im flüssigen Zustand begründet werden kann. Aufgrund unterschiedlicher Schmelzpunkte kann

Komponente A im festen Aggregatzustand neben Komponente B im flüssigen Aggregatzustand existieren. [32]

In einem eutektischen System (Abb. 2.4 (mittig)) liegen die Phasen A und B im festen Zustand ebenfalls getrennt vor, können sich aber im flüssigen Zustand mischen. Es kommt zu einer eutektischen Entmischung durch die Kreuzung der Liquiduskurven von A und B, deren Schnittpunkt die Soliduskurve definiert. Dieser eutektische Punkt bildet einen niedriger schmelzenden Punkt als die eigentlichen Schmelzpunkte der Komponenten. Die Soliduslinie wird in diesem Fall als Eutektikale bezeichnet. [32]

In einem Mischkristallsystem (Abb. 2.4 (rechts)) besteht eine vollständige Mischbarkeit der Komponenten im festen und flüssigen Aggregatzustand. Bei einer Abkühlung der Schmelze bis unterhalb der Liquiduskurve bilden sich Mischkristalle unterschiedlicher Zusammensetzung aus. Die molare Zusammensetzung dieser Kristalle und der zugehörigen Schmelze lassen sich mithilfe des Hebelgesetzes (Abb. 2.5, Gl. 2.11 und 2.12) bestimmen. [32]

Wird eine Schmelze mit der Zusammensetzung X_0 abgekühlt, bildet sich die erste feste Phase an der Liquiduslinie bei der Temperatur T^1. Die Zusammensetzung der festen Phase an diesem Punkt lässt sich an der Soliduskurve ablesen bei X^1_{fest}. Die gestrichelte Linie zwischen diesen beiden Punkten wird als Konode bezeichnet. Schmelze und Mischkristalle befinden sich hier jeweils im Gleichgewicht. Beim weiteren Abkühlen erreicht das System die Temperatur T^2, an dem die Schmelze mit der Zusammensetzung $X^2_{fluessig}$ und Mischkristalle mit der Zusammensetzung x^2_{fest} im Gleichgewicht sind. [32]

Mithilfe des Hebelgesetzes lässt sich berechnen, wie hoch bei einer bestimmtem Temperatur der Anteil der Schmelze und der der Mischkristalle ist:

$$Anteil\,Mischkristalle = \frac{x_0 - x^2_{fluessig}}{x^2_{fest} - x^2_{fluessig}} \tag{2.11}$$

$$Anteil\,Schmelze = \frac{x^2_{fest} - x_0}{x^2_{fest} - x^2_{fluessig}} \tag{2.12}$$

Dieses Gesetz lässt sich auch auf andere Systeme, wie zum Beispiel das eutektische System, übertragen.

Zweistoffsysteme, die neben dem Eutektikum zusätzlich ein Peritektikum besitzen,

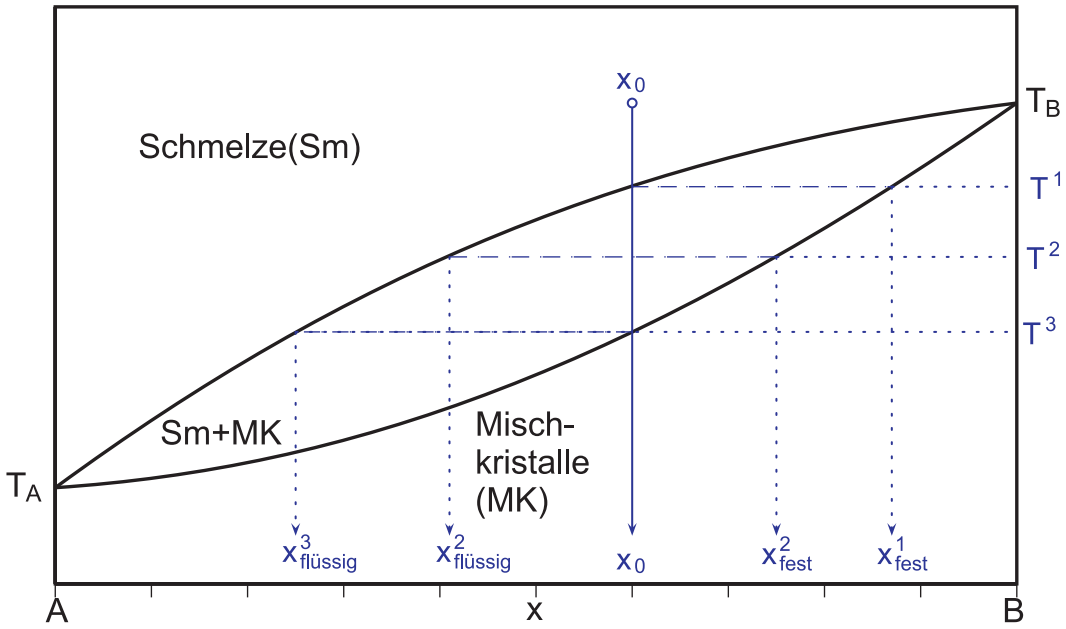

Abbildung 2.5: Kristallisation einer Schmelze mit der Zusammensetzung x_0 in einem Mischkristallsystem nach [32]

sind Untersuchungsgegenstand dieser Arbeit und werden im nächsten Abschnitt anhand des Materialsystems Kupferoxid–Aluminiumoxid näher erläutert.

Sind drei Komponenten A, B und C im System vorhanden, wird für die Darstellung ein Konzentrations– bzw Gibbs–Dreieck gewählt (Abb. 2.6).

Die Eckpunkte des Dreieckdiagramms repräsentieren die reinen Komponenten A, B und C. Nach dem Satz von Vivani gilt, dass für jeden beliebigen Punkt Q innerhalb des gleichseitigen Dreiecks die Summe der Längen der Lote h_A, h_B und h_C gleich der Höhe h des Dreiecks entspricht [32]:

$$h_A + h_B + h_C = h \tag{2.13}$$

Die Zusammesetzung eines Punktes im Phasendiagramm kann, wenn eine Konzentration konstant ist, über eine parallele Linie zu einer der Seiten des Dreiecks abgelesen werden. Zum Beispiel kann in Abb. 2.6 eine Parallele durch Punkt Q zu folgender Zusammensetzung führen: $X_A = 0.6$, $X_B = 0...0.4$, $X_C = 0.4–X_B$. Ist das Verhältnis zwischen zwei Komponenten konstant, können die Konzentrationen durch das Ziehen einer Linie durch den Eckpunkt der dritten Komponente abgelesen werden. Wird z.B. in Abb. 2.6 eine Linie vom Eckpunkt A durch den Punkt Q gezogen,

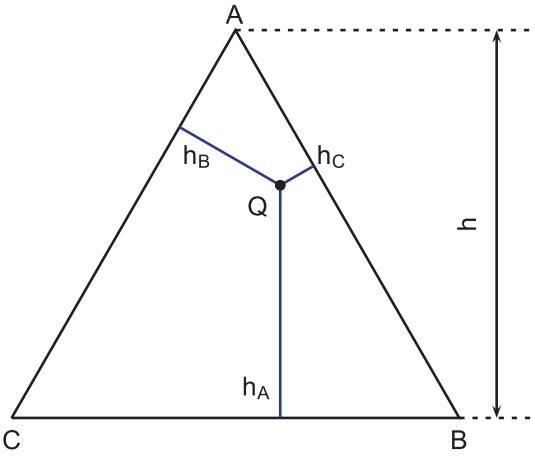

Abbildung 2.6: Gibbs-Dreieck mit einer intermediären Zusammensetzung X_A=0.6, X_B=0.3, X_C=0.1 nach [32]

sind die Zusammensetzungen $X_A = 1...0$, $X_B/X_C = 3$. [32]

Bei der Darstellung ternärer Systeme wird im Allgemeinen aufgrund der Komplexität auf eine 3D–Illustration verzichtet. Stattdessen werden isotherme oder isoplethe Schnitte bevorzugt. Bei isoplethen Schnitten, auch sogenannten Gehaltsschnitten, muss beachtet werden, dass das Hebelgesetz nicht angewendet werden kann, da im Gegensatz zu binären Systemen an den Rändern zweiphasige Gebiete existieren. Eine weitere anschauliche Möglichkeit besteht in der Erzeugung von liquidus–Projektionen, bei denen innerhalb des Konzentrationsdreieckes die „Höhe“ (und damit die liquidus–Temperatur) farblich kodiert wird.

2.3.1 Materialsystem Kupferoxid–Aluminiumoxid

Beim Materialsystem Kupferoxid–Aluminiumoxid handelt es sich um ein peritektisches System, in dem die Delafossitphase $CuAlO_2$ inkongruent schmilzt. Als Basis dient in dieser Arbeit das von Gadalla und White [23] publizierte Phasendiagramm (Abb. 2.7). In diesem Materialsystem ist das Aluminiumoxid valenzmäßig stabil. Das Kupferoxid bleibt jedoch während der Kristallzüchtung nicht stabil und wechselt mindestens zwischen den Valenzen +1 und +2 (Gl. 2.14), weshalb das betrachtete pseudobinäre System nur als Orientierung dient. Insbesondere die von Gadalla und White gewählte Bezeichnung der rechten Komponente als „CuO – 1/2 Cu_2O“ zeigt das komplexe Verhalten von Kupferoxid und deutet an, dass eine Berücksichtigung des Redoxverhaltens beim Erstellen eines exakten Phasendoagramms notwendig ist.

Laut Gleichung 2.14 befinden sich die Kupferoxide im Gleichgewicht. Die Enthalpie der exothermen Oxidation verändert sich linear von -142 kJ/mol bei 0 °C zu -129 kJ/mol bei 1200 °C (Berechnung mittels FactSage [34]), was bedeutet, dass bei höheren Temperaturen und geringeren Sauerstoffpartialdrücken das Kupfer(I)–Oxid stabil ist.

$$\mathrm{Cu_2O} + \frac{1}{2}\mathrm{O_2} \rightleftarrows 2\,\mathrm{CuO} + \Delta H \tag{2.14}$$

In der Theorie können inkongruent schmelzende Verbindungen in peritektischen Systemen aus einer Schmelze mit der stöchiometrischen Verbindung gezüchtet werden. Dabei wird beim Abkühlen der Schmelze zunächst eine Verbindung mit der Zusammensetzung der höher schmelzenden Komponente erstarren. Im Verlauf der Züchtung wird anschließend die gewünschte inkongruent schmelzende Verbindung auskristallisieren. Das Züchtungsfenster befindet sich zwischen dem Peritektikum und dem Eutektikum. Für eine Züchtung größerer, homogener Kristalle sollte die Schmelzzusammensetzung jedoch zwischen diesen beiden Punkten liegen [35].

Im Falle des untersuchten Materialsystems lässt sich die stöchiometrische 1:1–Zusammensetzung, die der Zielsubstanz $CuAlO_2$ entspricht, nicht aufschmelzen. Der Grund dafür ist der wesentlich höhere Schmelzpunkt des Aluminiumoxides im Vergleich zum Kupferoxid. Beim Erhitzen kommt es aufgrund des hohen Dampfdruckes vom Kupferoxid zu dessen Verdampfung, bis schließlich, bei ausreichend hoher Temperatur, lediglich reines Aluminiumoxid vorliegt. Die Temperaturabhängigkeit des Dampfdruckes kann über die Clausius–Clapeyron–Gleichung (Gl. 2.15) definiert werden [32]. Demnach nimmt die Verdampfung des Kupferoxids mit steigender Temperatur zu.

$$\frac{d\ln p}{dT} = \frac{\Delta H}{R \cdot T^2} \tag{2.15}$$

Gleichung 2.15 bezieht sich auf die Phasengrenze flüssig–gasförmig. ΔH ist die Enthalpiedifferenz zwischen zwei benachbarten Phasen, p der Dampfdruck, T die Temperatur. In dieser Gleichung wird ein ideales Gasverhalten $V = RT/p$ angenommen. Es sei allerdings darauf hingewiesen, dass chemische Aspekte wie eine Verschiebung des Gleichgewichtes (Gl. 2.14) mit der Temperatur durch Gleichung 2.15 nicht berücksichtigt werden und diese überlagern.

2.3.2 FactSage

Die Phasendiagramme dieser Arbeit wurden mithilfe des Computerprogramms FactSage 7.1 [34] erstellt. Das Prinzip der Software basiert auf der Berechnung von Gleich-

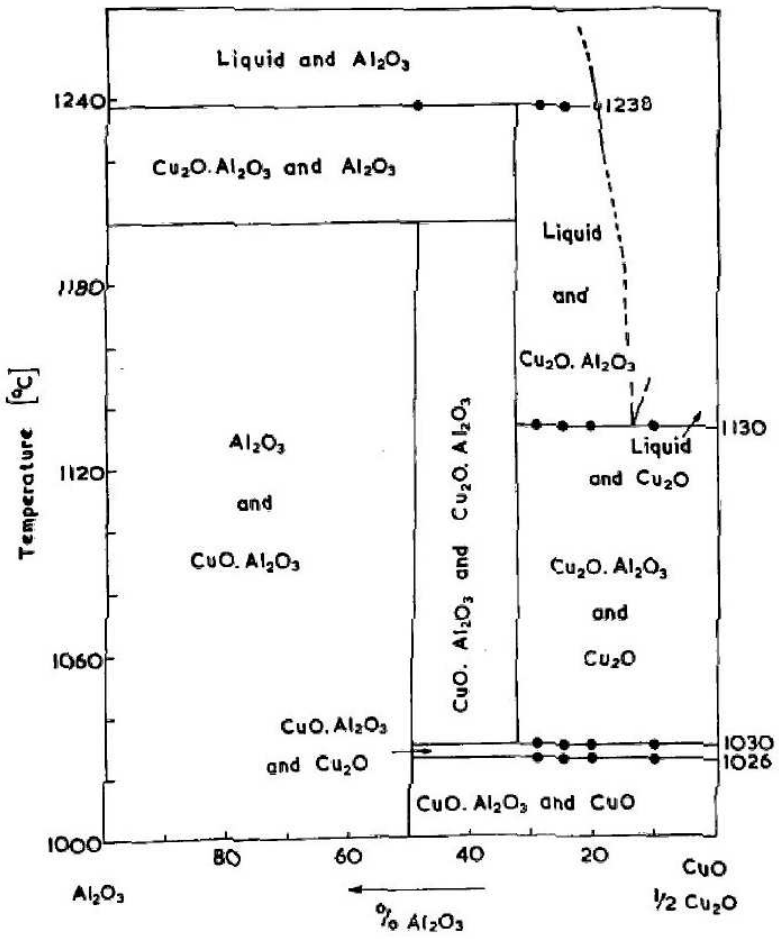

Abbildung 2.7: Kupferoxid–Aluminiumoxid–Phasendiagramm an Luft [23]

gewichtszuständen innerhalb eines Systems durch die Minimierung der Gibbs-Energie des Gesamtsystems. Innerhalb des Progamms ist eine Vielzahl an Datenbanken mit thermodynamischen Größen bekannter Substanzen vorhanden. Im Rahmen dieser Arbeit wurden hauptsächlich Daten der Ftoxid–the FACT Oxide Database verwendet, mit denen dann eigene Datenbanken angelegt wurden. In den selbst erstellten Datenbanken wurden die Daten editiert und an Literaturwerte, berechnete Werte oder gemessene Daten angepasst.

2.4 Kristallzüchtungsverfahren

Die in dieser Arbeit verwendeten Kristallzüchtungsverfahren basieren, aufgrund der inkongruent schmelzenden Delafossitphase (s. Kapitel 2.3.1), größtenteils auf der Lösungszüchtung. Die Züchtung aus Tiegeln erfolgte mit Keimvorgabe nach dem Czochralski– beziehungsweise dem Top Seeded Solution Growth–Verfahren. Als tiegelfreie Alternative wurde eine Optical Floating Zone–Anlage genutzt. Allen Züchtungsmethoden gemein ist eine langsame Züchtungsgeschwindigkeit aufgrund der geringen Wachstumsrate des Delafossits.

2.4.1 Czochralski und Top Seeded Solution Growth (TSSG)

Die Czochralski-Methode (Abb. 2.8), benannt nach dem polnischen Chemiker „Jan Czochralski“ ist das am meisten verbreitete Verfahren für Kristallzüchtungen aus der Schmelze. Bei der Züchtung wird das Ausgangsmaterial zunächst in einem Tiegel aufgeschmolzen. Bevor der eigentliche Züchtungsprozess gestartet werden kann, muss eine Homogenisierung der Schmelze erreicht werden, deren Temperatur sich knapp oberhalb des Schmelzpunktes befindet. Anschließend wird ein Keim in die Schmelzoberfläche eingetaucht. Dieser Keim bildet nun den kältesten Punkt im System, an dem das Material auskristallisieren kann. Bestenfalls besteht dieser auch sogenannte „Impfkristall“ aus dem Eigenmaterial mit gewünschter Wachstumsrichtung als Anlagerungsfläche, sodass eine gerichtete Orientierung der Kristallisation vorgegeben ist. Durch das gerichtete Ziehen des Keims aus dem Tiegel wächst ein zylindrisch geformter Einkristall. Der Durchmesser dieses Kristalls lässt sich mithilfe der Ziehgeschwindigkeit, vor allem aber auch durch die genaue Einstellung der Heizleistung am Tiegel und damit die Temperatur der Schmelze beeinflussen. Wichtig bei der Züchtung ist eine Rotation des Impfkristalls, die zum einen eine gleichmäßige Konvektion gewährleistet und zum anderen überhaupt erst das gerichtete, gleichmäßige Wachstum ermöglicht, weil Abweichungen des Temperaturfeldes von der Rotationssymmetrie so ausgeglichen werden. Außerdem ist es sinnvoll zu Beginn der Züchtung einen dünnen Kristallhals zu ziehen, damit das eigentliche Kristallwachstum versetzungsfrei erfolgt. Ein solcher Dünnhals wird ebenfalls am Ende der Züchtung gezogen, um thermische Spannungen zu vermeiden, die zu Versetzungen führen können. [36, 33]

Das Prinzip der TSSG–Methode ist analog zum Czochralski–Verfahren. Auch hier wird der Einkristall mithilfe eines Keims aus einem Tiegel gezogen. Allerdings werden bei dieser Kristallzüchtungsmethode inkongruent schmelzende Materialien

und daher eine Schmelzlösung anstatt einer stöchiometrischen Schmelze verwendet.

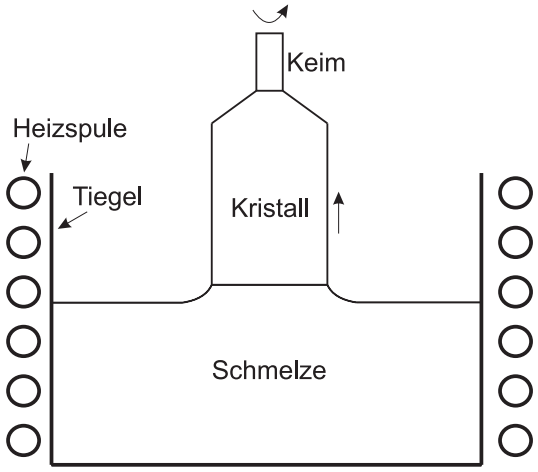

Abbildung 2.8: Schematischer Aufbau einer Czochralski–Anlage nach [36]

2.4.2 Optical Floating Zone Methode (OFZ)

Bei der Optical Floating Zone Methode handelt es sich, im Gegensatz zu den beiden zuvor beschriebenen Methoden, um ein tiegelfreies Kristallzüchtungsverfahren. Mit dieser Methode lassen sich sowohl kongruent als auch inkongruent schmelzende Materialien züchten. Als Ausgangsmaterial dienen möglichst dicht gepresste, vorgesinterte zylindrische Stäbe. Im Falle kongruent schmelzender Verbindungen haben der Vorrats– und der Keimstab dieselbe Zusammensetzung wie die entstehende Schmelzzone. Bei inkongruent schmelzenden Verbindungen muss ein gepresstes Pellet mit geeigneter Zusammensetzung (nahe der eutektischen) die Schmelzzone bilden. Häufig kann dafür die niedriger schmelzende Komponente als Lösungsmittel verwendet werden. Beiden Verbindungen gemein ist der generelle Aufbau und der Züchtungsverlauf (Abb. 2.9). Der Ofen besteht aus mehreren Halogen oder Xenon Lampen und elliptischen Spiegeln. Die Spiegel fokussieren das Licht auf die Stäbe und erzeugen durch deren Anschmelzen und Zusammenführen eine Schmelzzone. Während der Züchtung wird diese Schmelzzone durch die Länge des Vorratsstabes gezogen, indem der Vorrats– und der Keimstab nach unten gefahren werden. Das Material kann am Keimstab als Einkristall auskristallisieren. Wichtig für die Züchtung ist die Qualität der Ausgangsstäbe. Diese müssen möglichst homogen sein und eine hohe Dichte aufweisen, damit eine stabile Schmelzzone entstehen kann. Die Zieh– und Rotationsraten müssen während der Züchtung an jedes Material individuell angepasst

werden. [37]

Die Züchtungsversuche dieser Arbeit wurden an einer OFZ–Anlage der Firma „Crystal System Corporation“ des Typs „FZ-T-100000-H-VII-VPO-PC“ durchgeführt. Diese Anlage besteht aus einem Aufbau mit vier elliptischen Spiegeln und dazugehörigen Halogenlampen mit einer Leistung von 1500 Watt. Die Züchtung erfolgte in einem Quarzglasrohr.

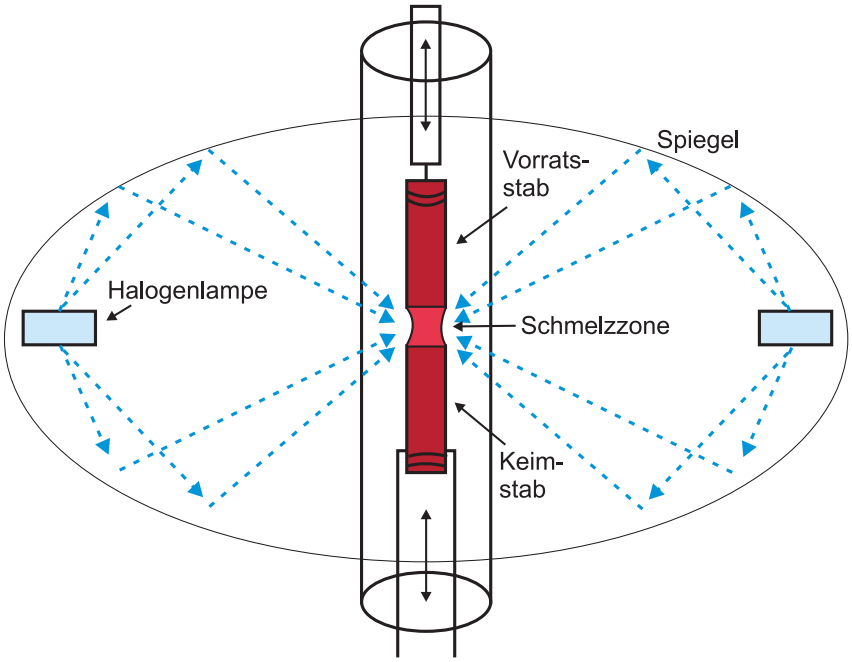

Abbildung 2.9: Schematischer Aufbau einer Optical Floating Zone–Anlage nach [37]. Die ellipsoidalen Spiegel fokussieren das Licht, sodass eine Schmelzzone entsteht

2.5 Grundlagen der Lösungszüchtung

Die Kristallzüchtung aus einer Lösung setzt eine kritische Übersättigung der Schmelzlösung voraus. Eine übersättigte Lösung wird dadurch definiert, dass sie im Vergleich zur gesättigten Lösung eine höhere Konzentration der gelösten Substanz enthält. Erreicht werden kann die Übersättigung durch verschiedene Methoden. Eine Möglichkeit ist das langsame Abkühlen einer gesättigten Lösung, wodurch die Löslichkeit der Ausgangssubstanzen in der Regel abnimmt. Weitere Methoden sind Entzug des Lösungsmittels durch Verdampfen oder Transportprozesse durch Vorgabe eines Temperaturgradienten. [35, 38]

Ist der Zustand der Übersättigung erreicht, können die Stadien der Keimbildung (Nukleation) und des anschließenden Wachtums eintreten (Abb. 2.10). Eine spontane Keimbildung findet oberhalb der Überlöslichkeitskurve statt und im metastabilen Oswald–Miers–Bereich das Kristallwachstum. Eine untersättigte Lösung befindet sich im stabilen Bereich, dort lösen sich die Kristalle auf [38, 39]. Für eine Bildung von Kristallkeimen muss die Gleichgewichtstemperatur zwischen der Schmelze und den Kristallen unterschritten werden. Die für die Keimbildung aufgebrachte Energie wird als Keimbildungsenergie ΔG bezeichnet. Zwischen der Kristallisation $T1$ und der Liquidustemperatur $T2$ existiert eine unterkühlte Schmelze (Abb. 2.11) [39].

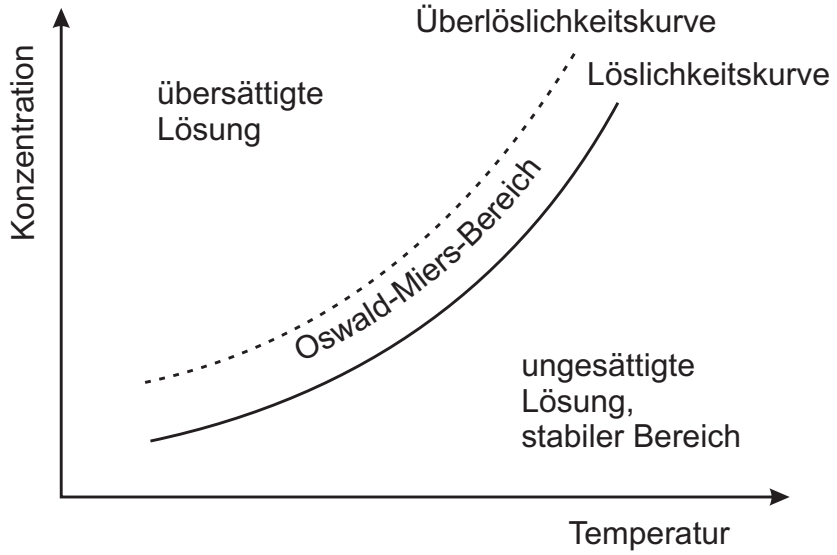

Abbildung 2.10: Darstellung des Oswald–Miers–Bereiches zwischen der Löslichkeits– und der Überlöslichkeitskurve nach [40]

Damit ein Keim stabil wachsen kann, muss dieser den kritischen Keimradius r^* übersteigen. Diese kritische Keimgröße berechnet sich aus der spezifischen Oberflächenenergie σ und der Änderung der freien Volumenenergie Δg_v (Gl. 2.16) [39]. Thermodynamisch lässt sich das folgendermaßen erklären: Bei der Keimbildung kommt es zu einer Freisetzung von Energie und für die Bildung einer neuen Feststoffoberfläche muss eine Oberflächenenergie aufgebracht werden. Damit der Keim stabil bleibt, muss der freigesetzte Energiebetrag größer sein als die benötigte Oberflächenenergie. Ist der Energiebetrag gleich groß, entspricht das der kritischen Keimgröße. Ein

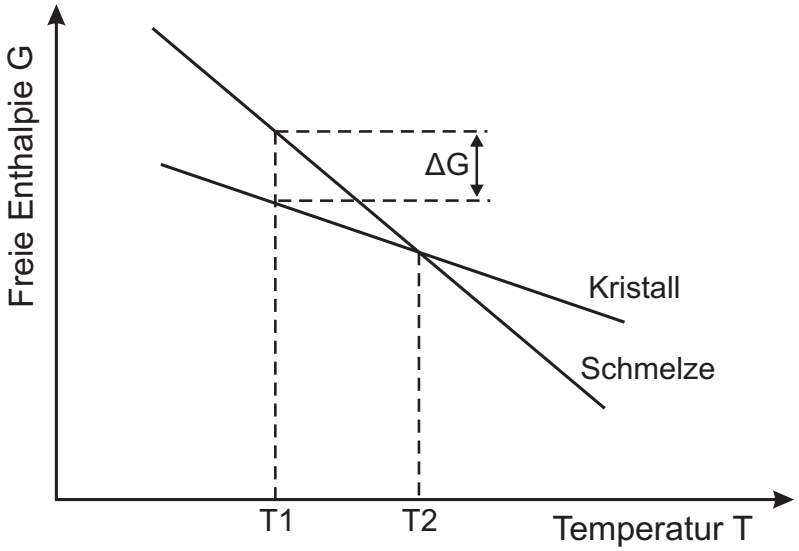

Abbildung 2.11: Abhängigkeit der freien Enthalpie von der Temperatur eines Kristalls und seiner Schmelze nach [39]

solcher gebildeter Keim hat gleiche Tendenzen zu zerfallen wie zu wachsen [41].

$$r^* = \frac{2\sigma}{\Delta g_v} \tag{2.16}$$

Der Grad der Übersättigung bestimmt die Größe der Keime. Ein geeignetes Lösungsmittel sollte zu einer starken Übersättigung führen (also möglichst viel Material lösen), da dies zu kleineren kritischen Keimen führt. Außerdem sollte in Abhängigkeit von der Temperatur eine Veränderung der Löslichkeit auftreten, damit es zu einer starken Übersättigung kommt. Die Wachstumsgeschwindigkeit der Keime hängt ebenfalls vom Übersättigungsgrad ab und ist proportional dazu. Eine zu starke Übersättigung kann allerdings aufgrund zu hoher Wachstumsgeschwindigkeit zu dendritischem Wachstum führen. Eine zu geringe Übersättigung kann zur Ausbildung von wellenförmigen Flächen führen. Über die Kristallmorphologie können demnach die Züchtungsbedingungen angepasst und optimiert werden. Generell gilt, dass sich große Lösungsvolumen weniger stark übersättigen lassen als kleinere Mengen [33]. Der metastabile Züchtungsbereich (Oswald–Miers–Bereich) kann durch eine Zugabe weiterer Komponenten zum Flussmittel vergrößert werden. Allerdings kann das auch zu unerwünschten Effekten wie Verunreinigungen im Kristall oder Erhöhung der Viskosität und damit verbundene Änderungen der Konvektion und Diffusion führen.

[42, 33]

Die Kristallzüchtung aus einer Lösung kann unter Verwendung des Eigenflusses erfolgen. Dabei besteht das Flussmittel aus einer Komponente der zu züchtenden Kristallverbindung, oder es wird ein geeignetes Lösungsmittel einer anderen chemischen Verbindung genutzt, die dann nach Möglichkeit nicht in den Kristall eingebaut wird. Die Verwendung des Eigenflusses erfolgt meistens bei peritektisch schmelzenden Verbindungen [33]. Im Bereich der Oxidkristallzüchtung werden häufig gängige Lösungsmittel wie PbO, KOH oder B_2O_3 genutzt, die aus einfachen anorganischen Verbindungen bestehen und eine geringe Liquidustemperatur besitzen [42]. Bedingungen an ein geeignetes Flussmittel sind neben dem niedrigen Schmelzpunkt unter anderem eine gute Löslichkeit, eine Veränderung der Löslichkeit mit der Temperatur und es sollte zu keiner Reaktion mit dem Tiegelmaterial kommen. Unter Verwendung eines Flussmittels können zum einen inkongruent schmelzende Verbindungen einfacher gezüchtet werden aber auch Tieftemperaturphasen, die bei einer Schmelzzüchtung nicht zugänglich sind [42, 43]. Ein Nachteil der Lösungszüchtung gegenüber der Züchtung aus der Schmelze ist jedoch die langsamere Wachstumsgeschwindigkeit der Kristalle aufgrund der meistens geringeren Übersättigungs– und Diffusionsrate [35, 33]. Die Wachstumsraten müssen dabei individuell an jedes Material angepasst werden. Jedoch gilt im Allgemeinen, dass bei einer guten Löslichkeit eine Abkühlrate von 0,1–1 K/d gewählt werden kann. Geringe Löslichkeiten erfordern eine besonders gute Durchmischung während der Züchtung, um den Materialtransport zum Kristall zu gewährleisten [35].

Kapitel 3

Charakterisierungsmethoden

3.1 Differenz–Thermoanalyse und Thermogravimetrie (DTA–TG)

Die Differenz–Thermoanalyse ist ein thermisches Verfahren zur Bestimmung von Phasenumwandlungen bzw. Phasendiagrammen eines Systems. Das Messprinzip beruht auf der Tatsache, dass jeder Phasenübergang eines Materials mit einem Energieumsatz verbunden ist. Dieser Energieumsatz wird in der DTA–Anlage gemessen, indem eine inerte Substanz (Referenz) und die zu untersuchende Probe zeitgleich erwärmt und wieder abgekühlt werden. Mithilfe von gekoppelten Thermoelementen wird eine Temperaturdifferenz ΔT der beiden Tiegel ermittelt (Abb. 3.1). Eine solche Differenz kommt beispielsweise dann zustande, sobald die zu untersuchende Probe eine exotherme oder endotherme Phasenumwandlung durchläuft. Dieser exotherme bzw. endotherme Prozess ist dann als Peak im Messprogramm zu sehen. Findet keine Phasenumwandlung oder chemische Reaktion statt, erwärmen sich die Tiegel gleichmäßig und kein Messsignal kommt zustande.

Bei der Kopplung der DTA mit der Thermogravimetrie kann während der Messung noch zusätzlich eine Massenänderung der Probe ermittelt werden. Hierbei können, besonders im Falle von Oxiden, Rückschlüsse auf Redoxprozesse getroffen werden. Möglich sind auch Verdampfungs– oder Zerfallsprozesse der Probe.

Die thermischen Untersuchungen dieser Arbeit wurden an der Anlage „STA409CD“ der Firma „Netzsch–Gerätebau GmbH“ durchgeführt.

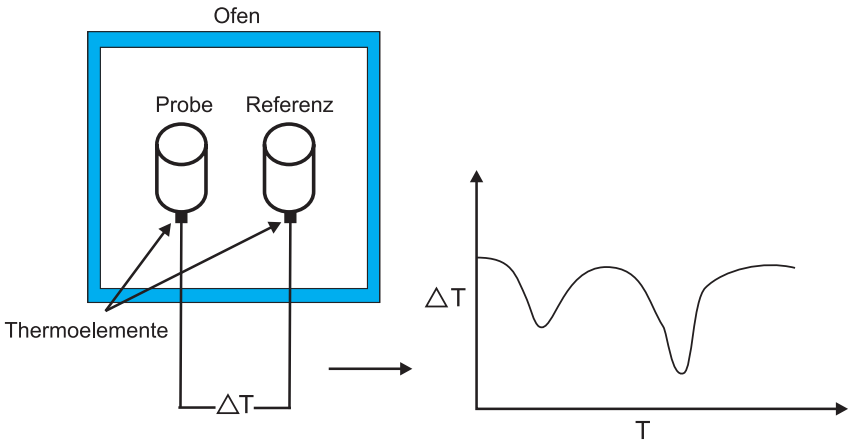

Abbildung 3.1: Schematischer Aufbau einer DTA–Anlage nach [44] mit Darstellung der Auswertung als Kurvenverlauf

3.2 Röntgendiffraktometrie (XRD)

Das Prinzip der Röntgendiffraktometrie basiert auf der Beugung von Röntgenstrahlung an kristallinen oder teilkristallinen Festkörpern. In erster Linie dient die Methode zur Strukturaufklärung und zur quantitativen und qualitativen Phasenanalyse. Es können aber auch Korngrößen, Schichtdicken, Versetzungsdichten [45] und mechanische Verzerrungen ermittelt werden. Untersucht werden können sowohl kompakte, einkristalline Proben als auch Pulverproben [46]. Bei der Messung wird die Röntgenstrahlung in einer Röntgenröhre erzeugt, indem zunächst Elektronen von einer Wolfram–Glühkathode emittiert und mittels Hochspannung zur Anode beschleunigt werden. Beim Eindringen in das Anodenmaterial werden die Elektronen abgebremst. Einige der Elektronen dringen tiefer in das Anodenmaterial ein und rufen dort charakteristische Übergänge von Elektronen im Hüllensystem der Anodenatome hervor. Bei diesen Prozessen entsteht Röntgenstrahlung, deren Spektrum aus Brems– und chrakteristischer Strahlung besteht [47]. Bei der Pulverdiffraktometrie wird mit monochromatischer Röntgenstrahlung gearbeitet. Der Röntgenstrahl trifft unter dem Glanzwinkel θ auf die Probenoberfläche. Die CuKα–Strahlung beispielsweise besitzt eine Wellenlänge von 1,54 Å. Sie wird an den Elektronenhüllen der in Reflexionsstellung befindlichen Netzebenenscharen gebeugt. Dabei entstehen Wellen, die miteinander interferieren. Unter einem bestimmten Winkel kommt es zu konstruktiver bzw. destruktiver Interferenz, bei der der Gangunterschied der gebeugten Strahlen ausschlaggebend ist. Im Diffraktometer wird die Strahlung oft durch einen sekundären Graphitmonochromator gefiltert und trifft auf einen Detektor, welcher die Intensität

des reflektierten Strahlenbündels misst. Mithilfe der Bragg Gleichung werden aus dem entstandenen Beugungsbild die Netzebenenabstände d der Struktur ermittelt (Abb. 3.2, Gl. 3.1). [46, 47, 48]

Die gemessenen Röntgendiffraktogramme dieser Arbeit wurden mit einem Diffraktometer „XRD3003 TT“ der Firma „GE Inspection Technologies GmbH“ erstellt.

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot sin(\theta) \tag{3.1}$$

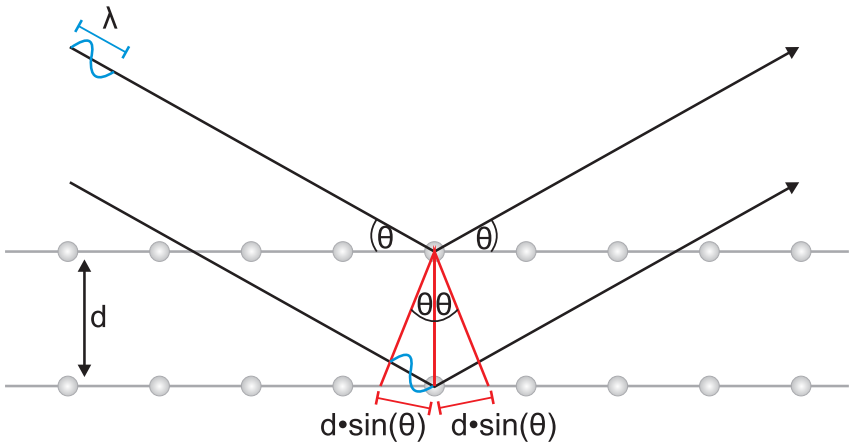

Abbildung 3.2: Beugungsvorgang an einer Netzebenenschar nach W. L. Bragg (1912). Darstellung verändert nach [49]

3.3 Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA)

Die Röntgenfluoreszenzanalyse dient der qualitativen und quantitativen Bestimmung der Elementzusammensetzung einer Probe. Das Prinzip dieser Methode beruht auf der Anregung einer Probe mittels primärer Röntgenstrahlung wodurch die Atome der Probe Fluoreszenz–Röntgenstrahlung abgeben. Bei der Anregung werden Elektronen aus den inneren Schalen des Atoms gelöst. Die entstehenden Leerstellen werden von Elektronen aus benachbarten äußeren Atomschalen wieder gefüllt (Abb. 3.3). Bei diesem Prozess wird Energie in Form eines Röntgenquants emittiert und es entsteht die sogenannte elementspezifische charakteristische Fluoreszensstrahlung. Mithilfe eines Detektors wird die Energie der emittierten Röntgenquanten bestimmt. Diese Energie entspricht der Energiedifferenz aus dem Elektronenübergang zwischen den Energieniveaus.

Das in dieser Arbeit verwendete 2D–Mikro–RFA Spektrometer stammt von der Firma Bruker und besitzt einen energiedispersiven Silicium–Drift–Detektor. Mit einem x–y–Probentisch sind 2D–Scans der Proben möglich.

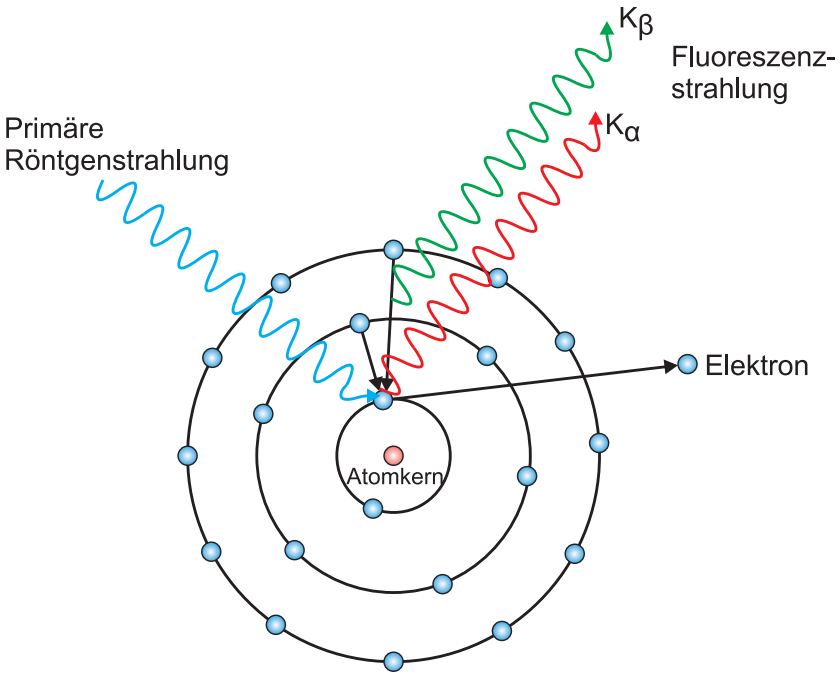

Abbildung 3.3: Funktionsprinzip der Röntgenfluoreszenzanalyse nach [50]. Durch Anregung mittels primärer Röntgenstrahlung werden Elektronen aus den inneren Schalen herausgeschlagen. Die Leerstellen werden von Elektronen aus äußeren Schalen wieder gefüllt, wobei Fluoreszenzstrahlung (im Beispiel K_α, K_β) ausgesandt wird.

Kapitel 4

Thermodynamische Untersuchungen

Für die Einkristallzüchtung von Materialien ist es notwendig geeignete Züchtungsbedingungen zu definieren. Dafür werden thermodynamische Untersuchungen herangezogen, mit denen es möglich ist, eine Züchtung im Tiegel zu optimieren. Die folgenden Untersuchungen zum Materialsystem Cu_2O–Al_2O_3 gliedern sich in zwei Teilbereiche: Tiegelmaterial und Atmosphäre sowie Phasendiagramme.

4.1 Experimentelles

Die experimentellen TG–DTA Untersuchungen orientierten sich zunächst an den vorhandenen Literaturdaten aus Abschnitt 2.3.1. Die molaren Verhältnisse der Einwaagen der Komponenten Cu_2O (Fox Chemicals, 99.99 % Reinheit) und Al_2O_3 (Alfa Aesar, 99.997 % Reinheit) wurden entsprechend dem Phasendiagramm von Gadalla und White vorgenommen [23]. Um die Züchtungsbedingungen zu simulieren wurde abweichend von standardmäßigen DTA–Messungen ein Temperaturprogramm mit längerer Haltezeit der Maximaltemperatur gewählt. Die Maximaltemperatur der Messungen war etwas höher als die Liquidustemperatur der verwendeten Cu_2O–Al_2O_3–Mischung [23]. Um sicherzustellen, dass die $CuAlO_2$–Phase gebildet wird, wurde das Temperaturprogramm zwei mal durchlaufen.

Mit dem verwendeten Temperaturprogramm war es möglich, potentielle Tiegelmaterialien auf deren Stabilität zu prüfen. Anhand dieser Messungen konnten außerdem erste Erkenntnisse zu Redoxprozessen des Kupferoxids gewonnen werden. Um die Erkenntnisse genauer interpretieren zu können und zu verfestigen, wurden Mes-

sungen mit unterschiedlichen Sauerstoffpartialdrücken durchgeführt. Atmosphären mit einem Sauerstoffgehalt zwischen 2–100 % in Argon gaben Aufschluss über eine geeignete Züchtungsatmosphäre.

Um das Phasendiagramm zu bestimmen, variierten die molaren Konzentrationen der Einwaagen zwischen reinem Cu_2O und 15 mol% Al_2O_3 in Cu_2O. Mithilfe der gewonnen Messdaten und dem Programm FactSage wurde sowohl das pseudobinäre und als auch das ternäre Al_2O_3–CuO–Cu Phasendiagramm neu kalkuliert. Außerdem konnten Legierungsbildungen von der Schmelze mit dem Tiegelmaterial simuliert werden.

Anschließend an die TG–DTA Messungen wurden Phasenzusammensetzungen der einzelnen Proben mittels XRD bestimmt.

4.2 Ergebnisse und Diskussion

4.2.1 Tiegelmaterial und Atmosphäre

Die ersten Messungen wurden mit einer Materialzusammensetzung von 10 mol% Al_2O_3 in Cu_2O bzw. reinem Cu_2O durchgeführt. Zunächst galt es generelle Informationen über das Material zu sammeln. Ist Sauerstoff in der Atmosphäre vorhanden, so zeigen sich Oxidations– und Reduktionsprozesse des Kupferoxids. In Übereinstimmung mit den Untersuchungen von Gadalla und White [23] oxidiert bei vorhandenem Sauerstoff Cu_2O bei etwa 350 °C zu CuO. Im Verlauf des Heizens sind DTA–Peaks zwischen 1000 °C und 1150 °C zu verzeichnen. Diese Peaks resultieren aus endo– oder exothermen Redoxreaktionen zwischen Cu^+ und Cu^{2+} und endothermen Schmelzprozessen. Oxidationsprozesse sind immer mit einem exothermen DTA–Effekt und einer Massezunahme in der TG–Kurve verbunden. Reduktionsprozesse hingegen sind endotherm und zeigen sich in Form einer Masseabnahme aufgrund von Sauerstoffverlust. [51]

Eine Messung mit reinem Cu_2O veranschaulicht deutlich die Redoxprozesse des Kupferoxids (Abb. 4.1, rote Kurven). Die o.g. Oxidation des Cu_2O zum CuO bei ca. 350 °C wurde wegen der besseren Übersichtlichkeit nicht mit dargestellt. Die ersten drei endothermen Peaks sind mit einem Masseverlust verbunden. Dabei korreliert der Masseverlust mit der Intensität des endothermen Effektes. Zum Beispiel ist an Punkt (1) ein schwächeres endothermes Signal zu verzeichnen, wodurch auch der Abfall in der TG–Kurve flacher ist. Die Reduktion von Kupfer(II)–oxid zu Kupfer(I)–oxid ist abgeschlossen etwa beim Erreichen des Punktes (2). Aufgrund dessen, dass die

Probe an diesen Punkt immer noch fest ist, ist davon auszugehen, dass alle bis dahin gemessenen DTA–Peaks auf Redoxprozesse zurückzuführen sind und nicht auf Schmelzvorgänge. Beim weiteren Erhitzen kommt es zu einem kleinen exothermen Effekt, an den sich eine Massezunahme von etwa 1 % anschließt. Die durch teilweise (exotherme) Oxidation des Cu_2O zum CuO verursachte Massezunahme beim Heizen ist zunächst überraschend, weil sie dem Cu–O_2–Phasendiagramm (Abb. 4.4) zu widersprechen scheint. Die Erklärung hierfür liegt darin, dass sich in der flüssigen Phase (und nur dort!) beide Kupferoxide mischen. Durch die Mischungsentropie G_{id} ist die Mischphase Cu_2O/CuO(liq) gegenüber den reinen Komponenten Cu_2O + CuO stabilisiert, und die teilweise Oxidation ermöglicht eine Reduzierung der Gibbsenergie (Gl. 2.9) des Systems. Mit zunehmenden CuO–Gehalt schmilzt die Probe vollständig (Peak bei etwa 1150 °C). Das vollständige Aufschmelzen der Proben an diesem Punkt bestätigte sich durch Messungen, die lediglich bis 1200 °C durchgeführt wurden. Das Material in den Tiegeln war im Anschluss der Messungen eindeutig homogen geschmolzen. [51]

Eine Messung unter den selben Bedingungen aber mit einer Zugabe von Al_2O_3 zum Cu_2O zeigt nahezu identische Kurvenverläufe sowohl in der TG als auch in der DTA. Lediglich zwischen 1230 °C und 1260 °C ist ein weiterer endothermer Peak zu sehen, der bei reinem Cu_2O nicht vorhanden ist. Spätere Messungen verdeutlichten, dass es sich bei diesem Peak um das peritektische Schmelzen von $CuAlO_2$ handelt. [51]

Nachdem erste Kenntnisse zum Redoxverhalten des Kupferoxids gewonnen werden konnten, galt es ein geeignetes Tiegelmaterial für die Züchtung zu finden. Dafür wurden verschiedene in Frage kommende Materialien in unterschiedlichen Sauerstoffgehalten in der Atmosphäre getestet. Es zeigte sich, dass keramische Tiegel wie zum Beispiel Al_2O_3, Y_2O_3 [21] oder MgO bereits nach wenigen Minuten von der Schmelze infiltriert werden. Solche Tiegel eignen sich lediglich für Untersuchungen im niedrigeren Temperaturbereich, bei denen die Probe fest bleibt. Im Vergleich zu keramischen Al_2O_3–Tiegeln, eignen sich einkristalline Saphirtiegel zumindest für einen kurzfristigen Gebrauch. Die verwendeten Tiegel sind nach einigen Tagen Gebrauch nur minimal angegriffen. Jedoch sollte bedacht werden, dass die molare Zusammensetzung der Schmelze sich beim Ablösen des Tiegelmaterials ändert. Zudem sind Saphirtiegel empfindlich gegenüber plötzlicher Temperaturänderung und können daher leicht reißen. Platin erwies sich letztendlich als das stabilste Tiegelmaterial für die Züchtung und wurde daher für alle weiteren Experimente verwendet. [51]

Für die Langzeitstabilität der Platintiegel gegenüber der kupferoxidreichen Schmel-

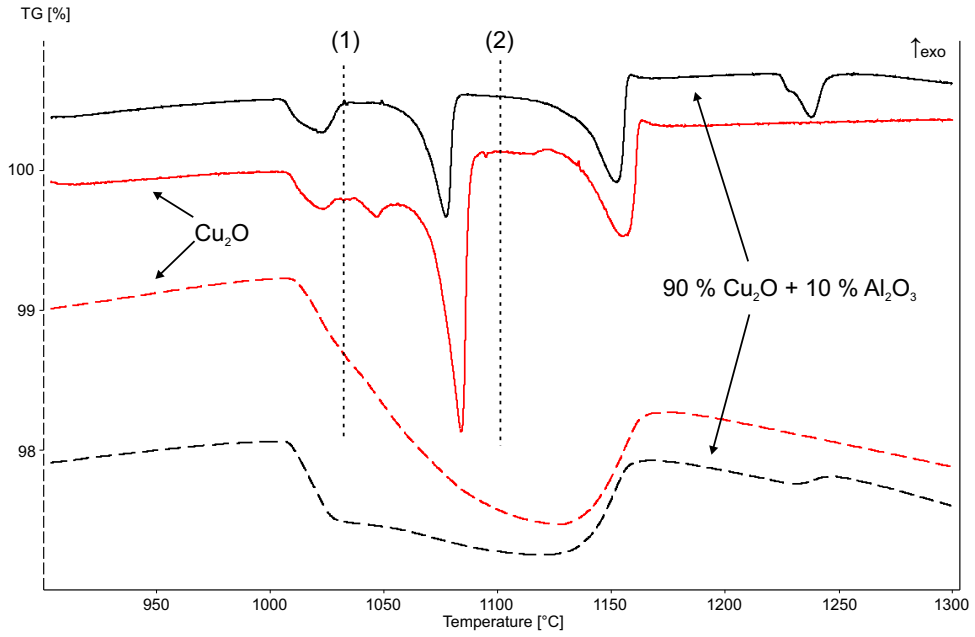

Abbildung 4.1: DTA(durchgezogen) und TG(gestrichelt)–Kurven zwischen 900 °C und 1300 °C für reines Cu_2O und eine 90/10–Mischung mit Al_2O_3. Die DTA–Peaks zwischen 1000 °C und 1150 °C sind mit Redoxprozessen verbunden (Masseänderung in der TG–Kurve) [51]

ze spielt die Atmosphäre eine entscheidende Rolle. Um eine geeignete Züchtungsatmosphäre zu finden, wurden Messungen mit unterschiedlichen Sauerstoffpartialdrücken durchgeführt (Abb. 4.2). Bei diesen Messungen fällt auf, dass während der Haltezeit von drei Stunden bei 1200 °C, die Masseabnahme umso stärker ist, je weniger Sauerstoff die Atmosphäre enthält. Entscheidend ist, dass während dieser Haltezeit das Kupferoxid partiell zu elementarem Kupfer reduziert wird. Dieses elementare Kupfer bildet eine Legierung mit dem verwendeten Platintiegel und zerstört diesen bei längerem Gebrauch. Bei den Messungen, in denen weniger als 15 % Sauerstoff verwendet wurde, zeigten sich die Tiegel im Anschluss der Experimente stark angegriffen (Abb. 4.3). Beim Vergleich der Tiegelgewichte inklusive Probenmaterial vor und nach den Messungen, ist bei den Experimenten, die in Argonatmosphäre durchgeführt wurden, ein deutlicher Masseabfall zu sehen. Wird beispielsweise eine Probenmasse von etwa 500 mg verwendet, fehlen im Anschluss des Experimentes ca. 15 mg des Gewichtes aufgrund der Sauerstoffabgabe. Bei den Messungen, die an Luft durchgeführt wurden, sind im Anschluss der Experimente ca. 5 mg zusätzliche Masse

auf der Waage zu verzeichnen. Eine geringfügige CuO–Bildung durch Sauerstoffaufnahme ist unvermeidbar. [51]

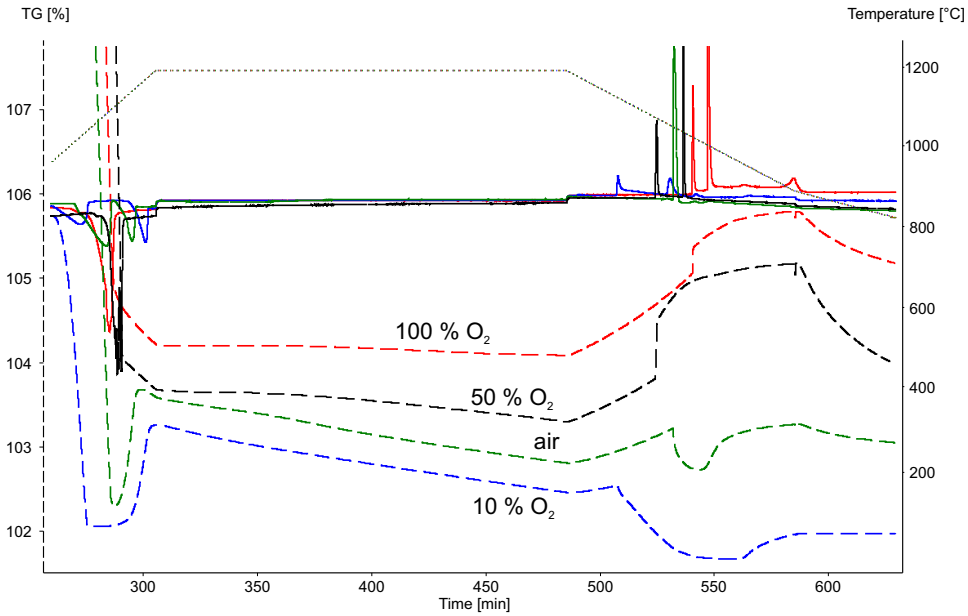

Abbildung 4.2: TG(gestrichelt)– und DTA(durchgezogen)–Kurven von Messungen mit unterschiedlichem Sauerstoffgehalt in der Atmosphäre. Dargestellt ist die Zeitspanne zwischen dem Aufheizen ab 900 °C und dem Abkühlen bis 800 °C. Während der Haltezeit bei 1200 °C kann ein stärkerer Masseverlust (TG) bei geringerem Sauerstoffpartialdruck verzeichnet werden, was auf die Cu–Bildung zurückzuführen ist. Bei höherem Sauerstoffpartialdruck (hier 50% und 100%) kristallisiert der Spinelltyp $CuAl_2O_4$ anstelle des Delafossits $CuAlO_2$ [51]

Die Problematik der Legierungsbildung von Kupferoxidschmelzen in Platintiegeln wurde bereits mehrfach dargelegt [19, 20]. Beide Metalle kristallisieren in der fcc Struktur und im binäre Cu–Pt–Phasendiagramm zeigt sich im höheren Temperaturbereich bei $> 1000\,°C$ eine ideale Mischbarkeit. Lediglich unter $\approx 880\,°C$ sind die intermediären Phasen CuPt und Cu_3Pt stabil [52]. Für die verwendeten Temperaturen dieser Arbeit $1200-1300\,°C$ ($1473-1573\,K$) erhält man für eine Lösung mit zwei Komponenten (Cu und Pt) eine maximale ideale Gibbsenergie der Mischung bei einem molaren Anteil $x = 0.5$, was bedeutet:

$$\Delta G_{\mathrm{id,mix}} = RT\ 2\ x \ln x = -8.5 \ldots 9.1\ \mathrm{kJ/mol} \tag{4.1}$$

(R – Gaskonstante). Der Energiegewinn aus Gleichung 4.1 führt zur Stabilisierung

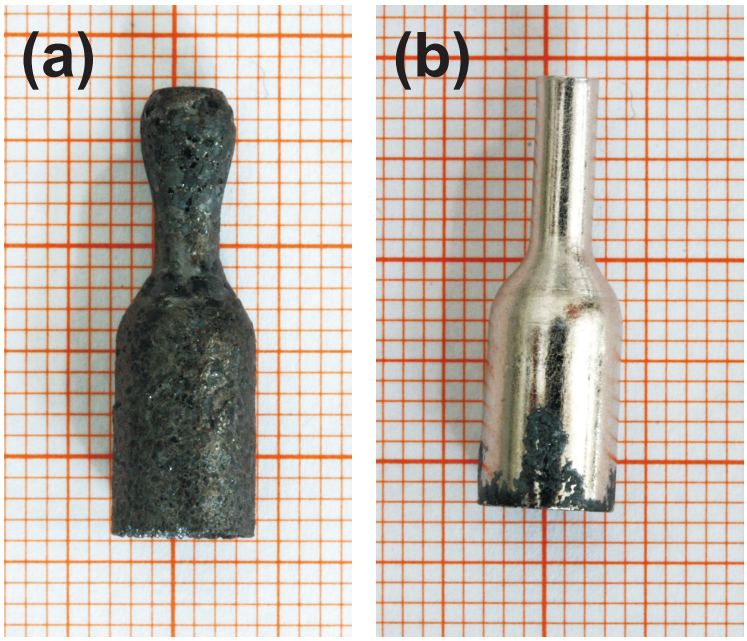

Abbildung 4.3: DTA–Platintiegel nach einer Messung in einer reinen Argonatmosphäre (a) und an Luft (b)

von festen oder flüssigen intermetallischen Cu–Pt–Verbindungen. Abbildung 4.4 verdeutlicht die Stabilitätsphasenfelder der Kupferoxide im Platintiegel (Das Diagramm wurde mit FactSage kalkuliert [34], der Schmelzpunkt des Platins bei 1770 °C liegt außerhalb der Skala). Bei geringen Temperaturen und hohen Sauerstoffpartialdrücken ist CuO(s) stabil in Pt–Tiegeln. Mit zunehmender Temperatur und abnehmendem Sauerstoffgehalt wird Cu_2O stabil und anschließend metallisches Kupfer. Die vertikalen Linien im Diagramm sind die Schmelzpunkte der einzelnen Phasen. [51]

Die Annahme, dass flüssiges metallisches Kupfer ohne Legierungsbildung im Platintiegel erhalten bleibt, ist unrealistisch. Ideale Mischbarkeiten im festen und flüssigen Zustand sind im Diagramm mit rot–gestrichelten Linien gekennzeichnet. Die beiden vertikalen Linien, die das „id–ss+id–melt“-Phasenfeld eingrenzen, sind die Solidus– und Liquiduslinien des binären Cu–Pt–Phasendiagramms. In der Literatur [52] liegen diese beiden Linien etwa 200 K höher. Es kann davon ausgegangen werden, dass die identische Kristallstruktur von Cu und Pt, verbunden mit unendlicher gegenseitiger Löslichkeit, der Hauptgrund ist für die Instabilität von CuO_x–Schmelzen in Platintiegeln. Nach mehreren Aufheizzyklen (ca. 6–8) wird das Kupferoxid vollständig zu elementarem Kupfer reduziert und der Platintiegel durch die Legierungsbildung zerstört. Bei der Züchtung ist es wichtig, dass eine lokale Überhit-

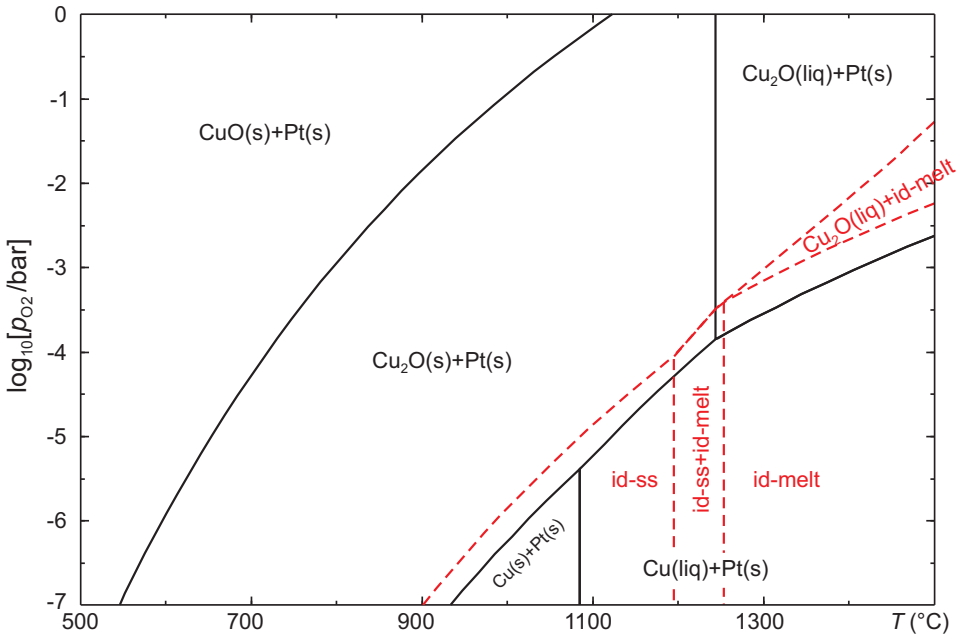

Abbildung 4.4: Darstellung des Systems Cu–Pt-O_2 mit den Koordinaten $T, \log[p_{O_2}]$. Die durchgezogenen Linien stellen die Annahme der Existenz der reinen Phasen CuO(s), Cu_2O(s,liq), Cu(s,liq) und Pt(s) dar. Die gestrichelten roten Linien zeigen die Veränderung des Diagramms unter Voraussetzung einer Cu–Pt–Legierungsbildung in der festen (id–ss) und in der flüssigen (id–melt) Phase [51]

zung nahe der Tiegelwand verhindert wird, da das „Cu_2O+id–melt“-Phasenfeld bei höheren Temperaturen sich hin zu höheren Sauerstoffpartialdrücken ausweitet. Dadurch kann auch bei relativ hohen Sauerstoffgehalten in der Atmophäre eine Cu–Pt–Legierungsbildung entstehen. Ohne gravierende Überhitzung bleibt der Platintiegel bei Atmosphären mit mindestens 15 % O_2–Gehalt langzeitstabil. [51]

Beim Betrachten der Kristallisationskurven aus Abbildung 4.2, zeigen sich wieder Änderungen im Massesignal bei unterschiedlichen Sauerstoffgehalten in der Atmosphäre. Die Messungen mit 10 % O_2 bzw. an Luft sind gekennzeichnet durch einen Masseabfall bei etwa 1000 °C, der auf eine $CuAlO_2$–Kristallisation zurückzuführen ist. Die ursprüngliche Schmelze enthält Cu^{2+} und Cu^{+} in einem durch T und p_{O_2} bestimmten Verhältnis. Bei der Kristallisation von $CuAlO_2$ wird nur Cu^{+} aus der Schmelze entfernt und zur Wiederherstellung des Gleichgewichts muss in der Schmelze Cu^{2+} zu Cu^{+} reduziert werden; ein Prozess der die beobachtete Masseabnahme erklärt. Bei Erstarrung in sauerstoffreicher Atmosphäre hingegen (hier 50 % und 100 %) kristallisiert der Cu^{2+}–haltige Spinell ($CuAl_2O_4$) und die Masse nimmt durch Nach-

bildung von Cu^{2+} auch in der Schmelze zu. Diese Phase kann auch eindeutig mit anschließenden XRD–Analysen nachgewiesen werden. Die TG–DTA Untersuchungen zeigen, dass ein Sauerstoffgehalt von mindestens 25 % bereits ausreicht, um die unerwünschte Spinellphase anstelle des Delafossits auszukristallisieren. In Kombination mit den Tiegeluntersuchungen lässt sich sagen, dass 15–21 % O_2 in der Atmosphäre der ideale Kompromiss sind zwischen der Kristallisation der Spinellphase bei höheren und der Legierungsbildung bei niedrigeren p_{O_2}. [51]

4.2.2 Phasendiagramme im Materialsystem Kupferoxid–Aluminiumoxid

Aus der Literatur ist bekannt, dass es sich bei dem Cu_2O–Al_2O_3 Materialsystem um ein peritektisches Phasendiagramm handelt [25, 23, 24]. Für die $CuAlO_2$-Einkristallzüchtung ist es wichtig das Züchtungsgebiet zwischen dem peritektischen und dem eutektischen Punkt genauestens einzugrenzen. Durch Messungen mit unterschiedlichen molaren Anteilen von Al_2O_3 in Cu_2O konnte zunächst das pseudobinäre neu kalkuliert werden. Durch zusätzliche Berücksichtigung der Gleichgewichte zwischen Cu_2O und Cu bzw. CuO erfolgte daraus die Ableitung des ternären Systems Al_2O_3–CuO–Cu. [51]

Bei den Messungen an Luft mit reinem Cu_2O und lediglich 2 mol% Al_2O_3 in Cu_2O, ist der Schmelzprozess bei 1170 °C bereits abgeschlossen (Abb. 4.5). Die Experimente mit einem höheren molaren Anteil an Al_2O_3, hier 6 % und 10 %, zeigen einen zusätzlichen endothermen Peak bei $T_{per} \approx 1230 - 1250\,°C$. Dieser Peak kann dem peritektischen Schmelzen von $CuAlO_2$ zugeordnet werden. Interessant ist, dass dieses Ereignis mit einer kleinen Massezunahme verknüpft ist, die folgendermaßen erklärt werden kann: Abhängig vom Sauerstoffpartialdruck und der Temperatur befinden sich Cu_2O und CuO in einem bestimmten Gleichgewicht. Unterhalb von T_{per} existieren die Phasen $CuAlO_2$, Cu_2O und CuO. Beginnt nun $CuAlO_2$ zu schmelzen, nimmt der Anteil an Cu_2O zu, da die Delafossitphase lediglich Cu^+ enthält. Um das Cu_2O–CuO–Gleichgewicht wieder herzustellen, muss ein gewisser Anteil von Cu_2O zu CuO oxidiert werden. Dabei kommt es zu beschriebener Massezunahme während der Messung. [51]

Für die Kalkulation der Phasendiagramme aus den gewonnenen Messdaten aus Abb. 4.5 und mithilfe des Programms FactSage, musste zunächst gewährleistet sein, dass alle beteiligten Phasen in der FactSage–Datenbank vorhanden sind. Für Al_2O_3 (fest und flüssig) und Cu_2O (fest und flüssig) sowie CuO (fest) konnten zunächst die

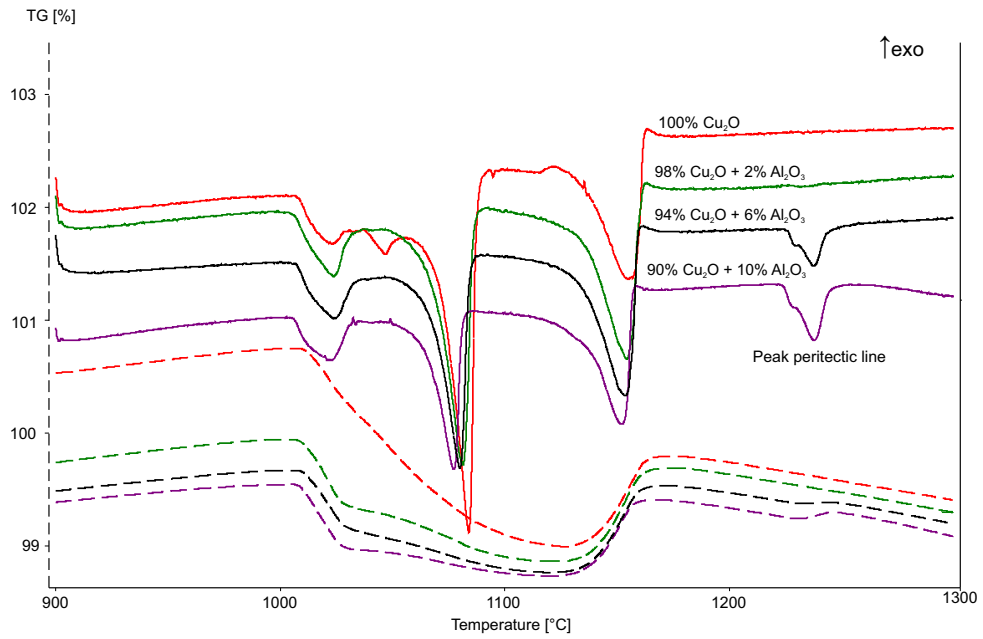

Abbildung 4.5: DTA(durchgezogen)– und TG(gestrichelt)–Kurven für reines Cu_2O und Mischungen mit zunehmendem Al_2O_3–Gehalt (von oben nach unten). Alle Messungen wurden an Luft durchgeführt [51]

vorhandenen Daten aus der Datenbank verwendet werden. Lediglich CuO musste als flüssige Phase der Datenbank hinzugefügt werden. Aus der Literatur ist bekannt, dass CuO bei 1551 K und 126,8 MPa O_2 kongruent schmilzt [53]. Das binäre Phasendiagramm wurde an das Diagramm von Schramm et al. [53] angepasst. Für die Erstellung von CuO(liq) in der Datenbank, war es notwendig eine Reaktionsenthalpie ΔH zu definieren. Kosenko und Emel´chenko [54] beschreiben die Gibbs Energie mit folgender Gleichung:

$$G^{liq}_{CuO} - G^{sol}_{CuO} = 54705.827 - 32.475 \cdot T - 0.176 \cdot T\ ln\ T \tag{4.2}$$

Wird beispielsweise 1400 K in Gl. 4.2 eingesetzt, ergibt sich ein Wert für ΔG von 7455,85 J. Durch das Vergleichen von Schmelzwärmen einiger anderer binärer Oxide wie zum Beispiel MnO, FeO und PbO, kann angenommen werden, dass der Enthalpiewert von CuO diesen ähnlich ist und zwischen 20 und 50 kJ/mol liegt. Durch das Einsetzen von 20 kJ/mol und 1400 K für den Reaktionsübergang von fester zu flüssiger Phase, ergibt sich ein ΔG–Wert bei Factsage von 1943 J beim Schmelzpunkt

von 1551 K. Dieser Wert hat eine zu starke Abweichung zum berechneten Wert aus Gl. 4.2 von 7455,85 J. Bei etwa 55 kJ/mol ergibt sich ein ΔG–Wert von 7465 J, was einer guten Angleichung an den errechneten Literaturwert entspricht. Kosenko und Emel´chenko [54] geben den Schmelzpunkt von CuO bei 1620 K an. ΔH müsste demnach bei 1620 K 55 kJ/mol betragen.

Für eine Kalkulation des ternären Al_2O_3–CuO–Cu–Phasendiagramms, muss gewährleistet sein, dass die Daten in der Datenbank korrekt vorliegen. Um dies zu prüfen, ist es hilfreich zunächst die bekannten binären Phasendiagramme zu kalkulieren. Mithilfe der gewonnen CuO(liq)–Phase konnte nun das binäre Cu–CuO–Diagramm berechnet, mit der Literatur [53] verglichen und gegebenenfalls angepasst werden. Damit das Diagramm bestmöglich angepasst werden konnte, wurde über das FactSage–Modul „Solution“ eine Lösungsdatenbank erzeugt, die die flüssigen Verbindungen Cu, Cu_2O und CuO enthält. Das Solution–Modul bietet die Möglichkeit Exzessenthalpien für die Mischbarkeit von Komponenten einer Phase zu bearbeiten. Die Wechselwirkungsparameter werden über verschiedene Polynome berechnet. In dieser Arbeit wurden Redlich–Kister–Polynome verwendet [34]:

$$g^E = {}^iL_{AB}Y_AY_B(Y_A - Y_B)^i \tag{4.3}$$

g^E ist in diesem Fall die molare Exzess-Mischungsgibbsenergie, i der Zählindex und L_{AB} ein beliebig wählbarer Koeffizient. Für die Interaktion zwischen Cu und CuO wurde ein Wert von ${}^iL_{AB}$=15000 und für die Interaktion zwischen Cu und Cu_2O ein Wert von ${}^iL_{AB}$=28000 verwendet, um das Cu–CuO Phasendiagramm an das von Schramm et al. anzupassen. Wichtig ist, dass für die erstellte Lösung eine fehlende Mischbarkeit zweier Phasen eingestellt wird, damit die in [53] beschriebene Mischungslücke in der flüssigen Phase zwischen Cu und Cu_2O erzeugt wird. Das binäre Phasendiagramm wurde an Luft berechnet und zeigt zusätzlich mit gestrichelten Linien eine Verschiebung der Liquiduslinie bei verschiedenen Sauerstoffgehalten (Sauerstoffisobaren) in der Atmosphäre (Abb. 4.6).

Für die Kalkulation des pseudobinären Cu_2O–Al_2O_3-Phasendiagramms wurde eine Lösungsdatenbank mit den Komponenten Cu, Cu_2O, CuO und Al_2O_3 erstellt. Damit die Lage des Peritektikums mit den gemessenen Daten übereinstimmt, wurde der ${}^iL_{AB}$–Wert des Redlich–Kister–Polynoms für die Interaktion zwischen Cu_2O und Al_2O_3 auf 25000 gesetzt. Die ursprünglichen ΔH–Werte aus der Datenbank für $CuAlO_2$ und Cu_2O wurden folgendermaßen verändert: Für Cu_2O von -170707 auf -174007, für $CuAlO_2$ von -1870131 auf -1868500. Im neu berechneten Phasendia-

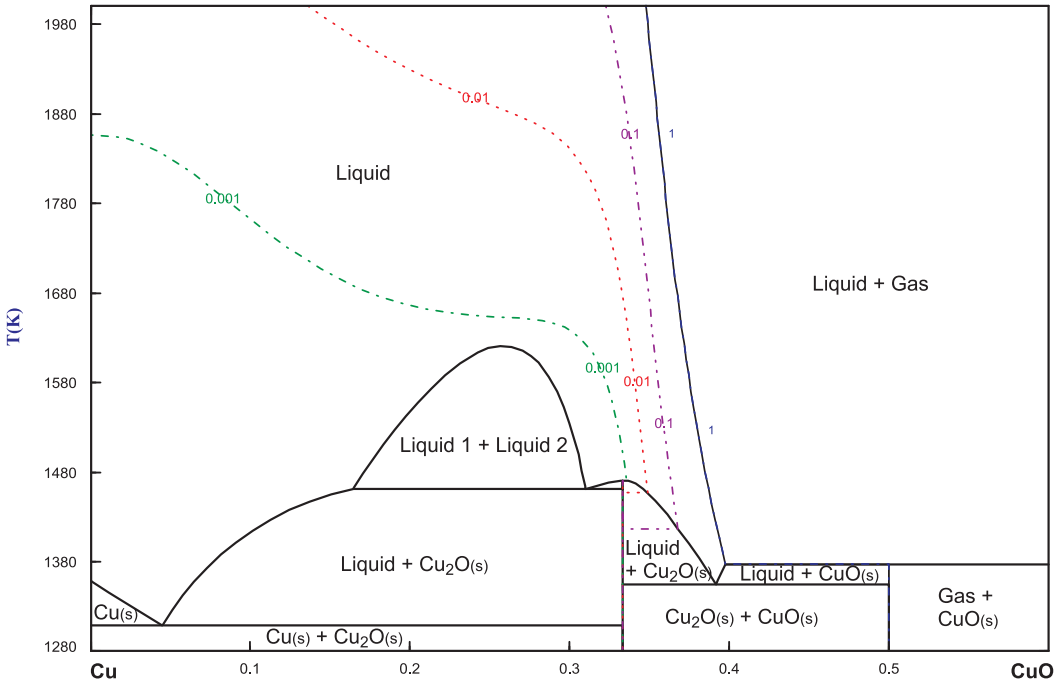

Abbildung 4.6: Mit FactSage kalkuliertes Cu–CuO–Phasendiagramm mit der Darstellung zur Verschiebung der Liquiduslinie bei verschiedenen Sauerstoffpartialdrücken (gestrichelte Linien)

gramm liegt nun das Peritektikum bei etwas unter 2 mol% Al_2O_3 und das Eutektikum bei knapp 1 mol% Al_2O_3 (Abb. 4.7). Zwischen diesen beiden Punkten befindet sich der Züchtungsbereich des Delafossits. Mit der Annahme, dass das Eutektikum bei exakt 0,8 mol% Al_2O_3 liegt und bei der Züchtung 1,5 mol% Al_2O_3 verwendet wird, beträgt die Ausbeute der Delafossitkristalle laut Hebelgesetz 1,4 %:

$$Kristall = 0,015 - 0,008 = 0,007 \tag{4.4}$$

$$Schmelze = 0,5 - 0,015 = 0,485 \tag{4.5}$$

$$System = 0,5 - 0,008 = 0,492 \tag{4.6}$$

$$Ausbeute = \frac{0,007}{0,492} = 0,014228 = 1,4\,\% \tag{4.7}$$

Bei dem berechneten Phasendiagramm handelt es sich jedoch weniger um ein binäres Phasendiagramm sondern vielmehr um einen isoplethen Schnitt durch das ternäre Al_2O_3–CuO–Cu–Diagramm. Es ist nämlich nicht möglich ausschließlich Cu_2O

im System zu halten. Jeder Schmelz- und Kristallisationsprozess ist, wie die TG–DTA–Messungen zeigen, mit einer Massenänderung verbunden und damit auch mit einer Veränderung des Cu_2O–CuO–Verhältnisses.

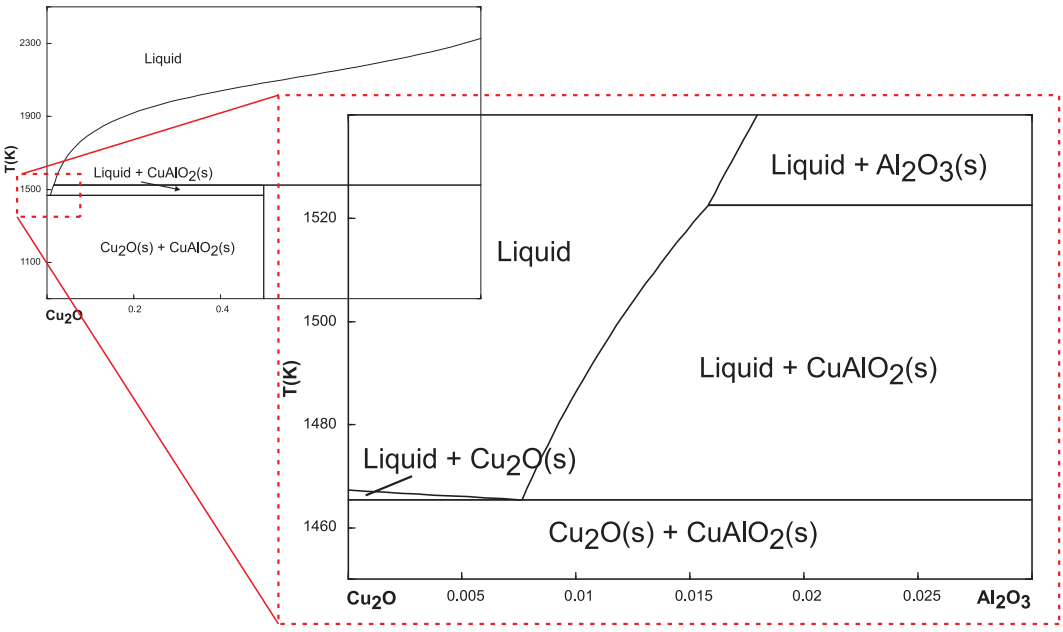

Abbildung 4.7: Pseudobinäres Cu_2O–Al_2O_3–Phasendiagramm für $p_{O_2} = 0.21$ bar mit einem vergrößerten Ausschnitt des $CuAlO_2$–Liquidusbereiches [51]

Abbildung 4.8a zeigt das Konzentrationsdreieck Al_2O_3–CuO–Cu. Aufgrund des wesentlich höheren Schmelzpunktes von Al_2O_3 im Vergleich zu den anderen beteiligten Komponenten, ist das Kristallisationsfeld des $CuAlO_2$ nicht sichtbar. Um den unteren Teil des Phasendiagramms sichtbar zu machen, wurde als neuer Eckpunkt $Cu_{0.96}Al_{0.08}O_{0.6}$ (rotes X in Abb. 4.8) gewählt. Die $CuAlO_2$–Phase wird auf der linken Seite durch das CuO–Phasenfeld und auf der rechten Seite durch das Cu–Phasenfeld eingegrenzt. Wie in Abb. 4.4 gezeigt, müsste sich das Cu–Phasenfeld stärker nach links ausbreiten, wenn man die Legierungsbildung mit Platin als vierte Komponente berücksichtigen würde. Bei den invarianten Punkten zwei, drei und vier sind die benachbarten kristallisierenden Phasen im Gleichgewicht mit der Schmelze. Der Spinelltyp $CuAl_2O_4$ kann lediglich an Punkt eins gefunden werden, wandelt sich aber im Subsolidusbereich wieder zu $CuAlO_2$ um. [51]

Bei den Experimenten, in denen 2 mol% Al_2O_3 verwendet wurde, waren im Anschluss Kristalle in den DTA–Tiegeln vorzufinden (Abb. 4.9). Spätere Schmelzversuche im größeren Maßstab (s. Kapitel 5.1) und deren Analysen bestätigten die

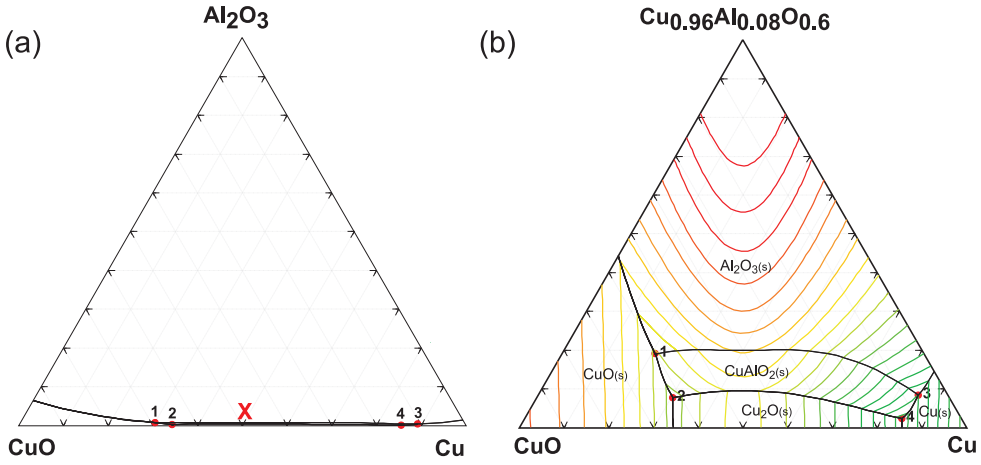

Abbildung 4.8: Ternäres Al_2O_3–Cu–CuO–Phasendiagramm (a) und der untere Bereich des Gibbs–Dreiecks mit $Cu_{0.96}Al_{0.08}O_{0.6}$ (rotes X) als Eckpunkt (b). Die Isothermen in (b) haben einen Abstand von 50 K. Der kälteste invariante Punkt 4 liegt bei 1170 K [51]

Annahme, dass es sich bei diesen Kristallen um $CuAlO_2$ handelte.

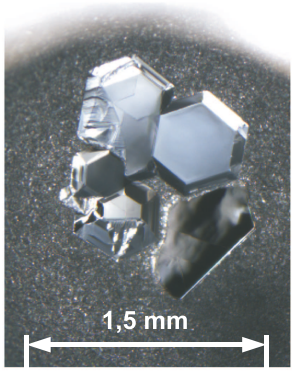

Abbildung 4.9: Spontane Kristallisation von $CuAlO_2$ im DTA–Tiegel. Das Experiment wurde mit 2 mol-% Al_2O_3 im Platintiegel an Luft durchgeführt [51]

4.2.3 Phasendiagramme im Materialsystem Kupferoxid–Aluminiumoxid–Eisenoxid

Im Materialsystem Kupferoxid–Aluminiumoxid–Eisenoxid existieren neben den verschiedenen Oxidationszuständen des Kupferoxids (Cu_2O und CuO) zusätzlich die des Eisenoxids. Eisenoxid kann als Phase Fe_2O_3, Fe_3O_4 oder FeO vorliegen. Die Stabilitätsfelder vom Eisenoxid und Kupferoxid sind in Abbildung 4.10 dargestellt. Die Tendenz der existierenden Phasen geht von der Stabilität der CuO–Phase und der Spinellphase ($CuFe_2O_4$) bei hohen Sauerstoffpartialdrücken, zur Stabilität von elementarem Kupfer mit Fe_3O_4 bzw. FeO unter stark reduzierenden Bedingungen bei hohen Temperaturen. Die feste Phase des Delafossits $CuFeO_2$ erfüllt einen großen Stabilitätsbereich, dessen Ursprung im großen Stabilitätsbereich des Cu_2O (vgl. Abbildung 4.4) und Fe_2O_3 liegt. Anders als bei der Züchtung der $CuAlO_2$–Phase, sollte beim Züchten mit Eisenoxid eine zu oxidierende Atmosphäre vermieden werden. An Luft ist die Spinellphase anstelle der Delafossitphase stabil. Bei der Verwendung von Argon als Züchtungsatmosphäre, kann, unter Berücksichtigung einer gewissen Leckrate, das $CuFeO_2$ stabil gehalten werden.

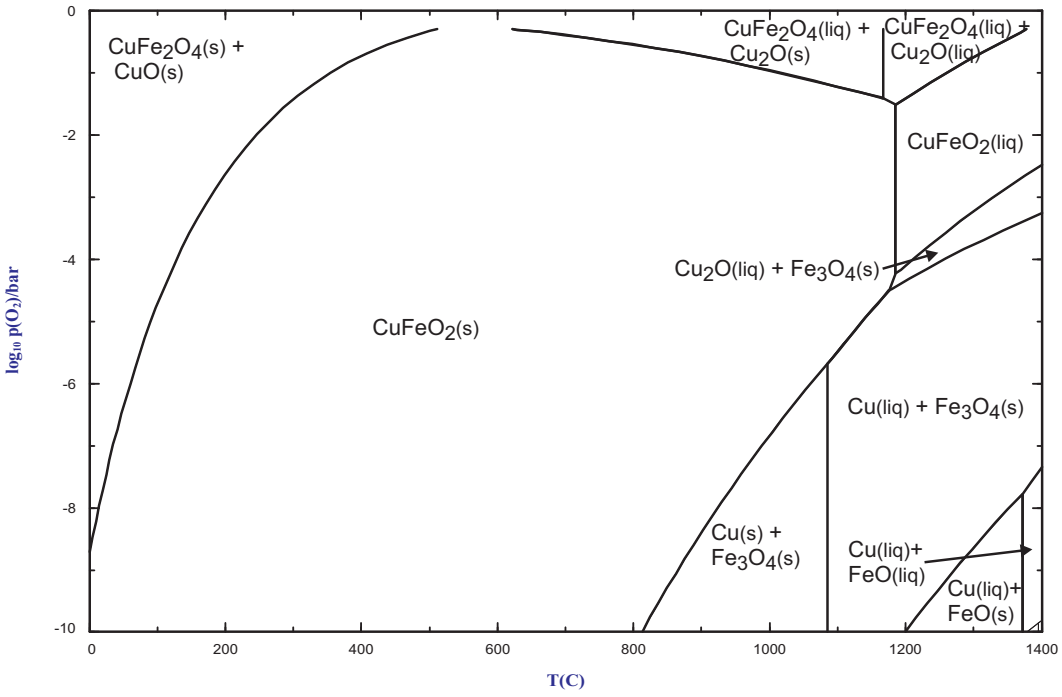

Abbildung 4.10: Stabilitätsphasenfelder des Eisenoxids und Kupferoxids bei unterschiedlichen Temperaturen und Sauerstoffpartialdrücken. Die durchgezogenen Linien beruhen auf der vereinfachten Annahme der Existenz reiner Phasen

Die Problematik der Cu–Pt–Legierungsbildung bei der $CuFeO_2$–Züchtung in Tiegeln ist analog zum Materialsystem Kupferoxid–Aluminiumoxid (Abb. 4.10). Im Zusammenhang mit der Einkristallzüchtung von $CuFeO_2$, beleuchteten Zhao et al. ebenfalls die generellen Schwierigkeiten einer Züchtung mit Kupferoxid [55, 56]. Während der Züchtung in der Optical Floating Zone–Anlage kristallisierte zunächst Fe_3O_4 anstelle von Fe_2O_3 aus. Das Stabilitätsphasenfeld von Fe_3O_4 grenzt umittelbar an das Phasenfeld, in dem der Delafossit stabil ist (Abb. 4.10). Aufgrund dessen, dass der genaue Sauerstoffpartialdruck in der OFZ–Anlage nur schwer einzustellen ist, ist eine genaue Einhaltung der Parameter, in denen der Delafossit stabil ist, nur beschränkt möglich. Bei einer Züchtung, in der stöchiometrisch präparierte Stäbe eingesetzt werden [57], kann es außerdem bevorzugt zur Kristallisation von Fe_3O_4 kommen, da sich das Stabilitätsfeld mit zunehmender Temperatur vergrößert (Abb. 4.10). Die Liquidustemperatur liegt bei stöchiometrisch eingesetzten Stäben bei etwa 1400 °C (Abb. 4.11).

Für eine vereinfachte Darstellung wird in den nachfolgenden Phasendiagrammen die Cu_2O–Phase als einzig vorliegende Kupferphase angenommen. Bei der Züchtung der verschiedenen Delafossite liegen zwar außerdem stets Cu und CuO als Phasen vor, jedoch kann das Kupfer(I)–oxid als Hauptphase angesehen werden.

Das pseudobinäre Phasendiagramm Cu_2O–Fe_2O_3 ist ein peritektisches System, in dem die $CuFeO_2$–Phase inkongruent schmilzt (Abb. 4.11). Beim Vergleich mit dem pseudobinären System Cu_2O–Al_2O_3 (Abb. 4.7) fällt auf, dass der Züchtungsbereich des Delafossits im System mit Eisenoxid größer ist. Außerdem wird aufgrund des niedrigeren Schmelzpunktes von Eisenoxid eine geringere Züchtungstemperatur benötigt, was von Vorteil ist, da ein Abdampfen des Kupferoxids verringert oder sogar vermieden werden kann. Die geringere Liquidustemperatur ermöglicht außerdem eine Züchtung ohne die Verwendung einer zuvor präparierten Lösungszone.

Die Intention der Züchtung von $(CuAl_xFe_{1-x})_{1-y}O_{2+y}$–Mischkristallen beruht auf dem Aspekt, die thermodynamischen Prozesse des Systems dahingehend zu beeinflussen, dass eine Züchtung größerer Einkristalle ermöglicht wird. Das bedeutet zum einen eine Vergrößerung des Züchtungsfensters, zum anderen eine Herabsetzung der Liquidustemperatur, damit eine OFZ–Züchtung bestenfalls ohne Lösungszone erfolgen kann. Für die Kalkulation der Phasendiagramme mittels FactSage [34], wurden die im vorherigen Abschnitt (Kap. 4.2.2) editierten Daten der Kupferoxidphasen verwendet. Die $CuFeO_2$–Delafossitphase existiert bereits in der Ftoxid–Datenbank und die vorhandenen Werte wurden unverändert übernommen. Für die Delafossitphasen $CuFeO_2$ und $CuAlO_2$ wurde eine ideale Mischbarkeit im festen Aggregat-

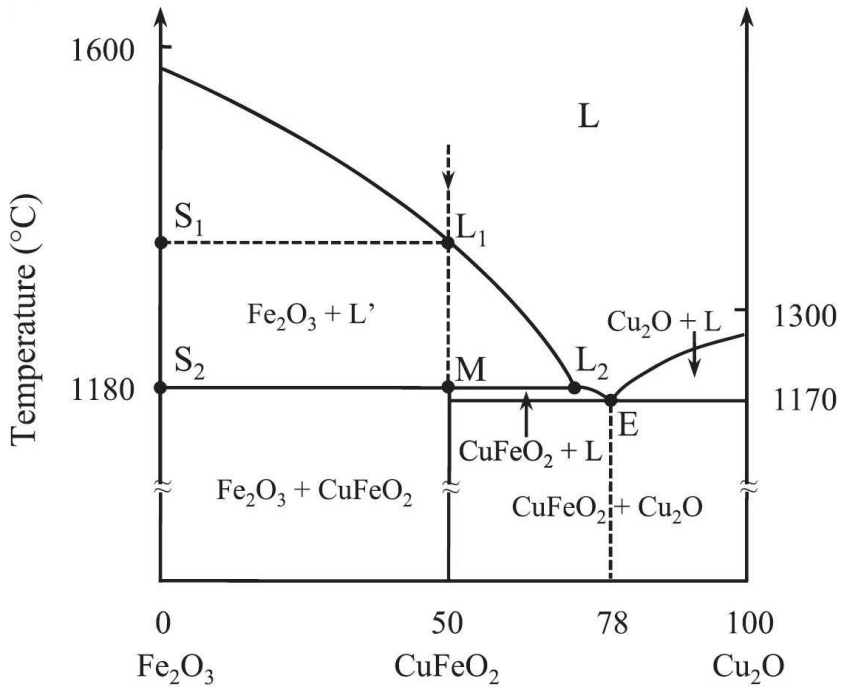

Abbildung 4.11: Cu_2O–Fe_2O_3–pseudobinäres Phasendiagramm in Argonatmosphäre unter Normaldruck [57]

zustand angenommen und vorgegeben. Eine ideale Mischbarkeit erscheint aufgrund der gleichbleibenden Kristallstruktur, unabhängig von den eingebauten dreiwertigen Metallkationen, als plausibel (vgl. Kapitel 2.1).

In Abbildung 4.12 ist das pseudobinäre Phasendiagramm von $CuFeO_2$ und $CuAlO_2$ dargestellt. Durch die Vorgabe der idealen Mischbarkeit der Endglieder ergibt sich das Mischkristallsystem. Das ternäre Phasendiagramm der Ausgangssubstanzen ist in Abbildung 4.13 gezeigt. Das Primärausscheidungsgebiet der Delafossit–Mischkristalle befindet sich auf der Cu_2O–reichen Seite des Diagramms. Um eine reine Mischkristallphase aus der Schmelze zu züchten, sollte die Zusammensetzung der Ausgangsmischung demnach von der des stöchiometrischen Delafossits abweichen. Die verwendete Mischung bei der Züchtung dieser Arbeit in der Optical Floating Zone–Anlage ist in Abbildung 4.14 markiert. Die Zusammensetzung der Mischkristallphase ist $Cu_{0,6}Al_{0,12}Fe_{0,28}O_{0,9}$ und ergibt sich folgendermaßen: Bei der Vorgabe von $x_A = 0{,}6$ (Cu_2O) lassen sich die Anteile von Fe_2O_3 und Al_2O_3 anhand einer Geraden ablesen, die vom Eckpunkt des Cu_2O zur Al_2O_3–Fe_2O_3–Seite des Dreiecks verläuft (Abb. 4.14). Für das Aluminiumoxid ergibt sich ein Wert von $x_C = 0{,}3$ und für das

Eisenoxid ein Wert von $x_B = 0{,}7$. Ausgehend von $x_A = 0{,}6$, fehlen noch 0,4 Stoffmengenanteile um auf 1 zu kommen. Daraus ergibt sich für x_C (Al_2O_3) ein Wert von 0,12 ($0{,}4 \cdot 0{,}3$) und für x_B (Fe_2O_3) ein Wert von 0,28 ($0{,}4 \cdot 0{,}7$). Die Berechnung des molaren Anteils von Sauerstoff erfolgt über die Stöchiometrie der Ausgangssubstanzen:

$$\frac{1}{2} \cdot 0,6 + \frac{3}{2} \cdot 0,12 + \frac{3}{2} \cdot 0,28 = 0,9 \tag{4.8}$$

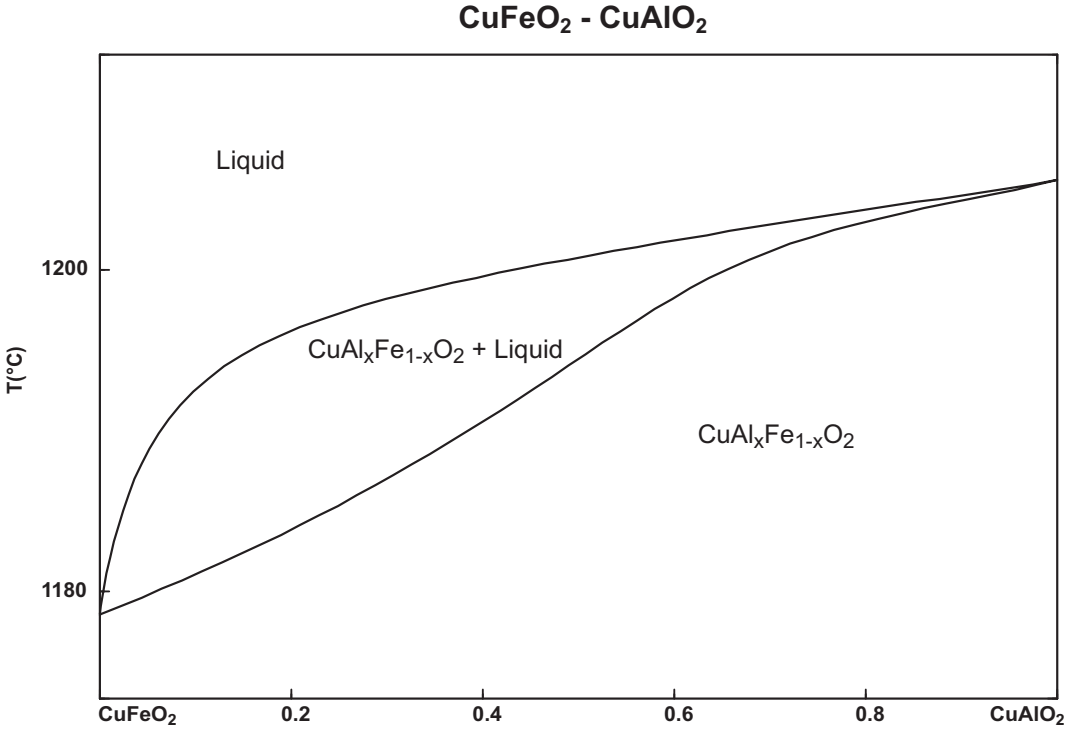

Abbildung 4.12: Mit FactSage [34] kalkuliertes $CuFeO_2$–$CuAlO_2$–Phasendiagramm. Es handelt sich um eine vereinfachte Darstellung, in der die höher schmelzenden Phasen Al_2O_3 und Fe_3O_3 nicht gezeigt sind

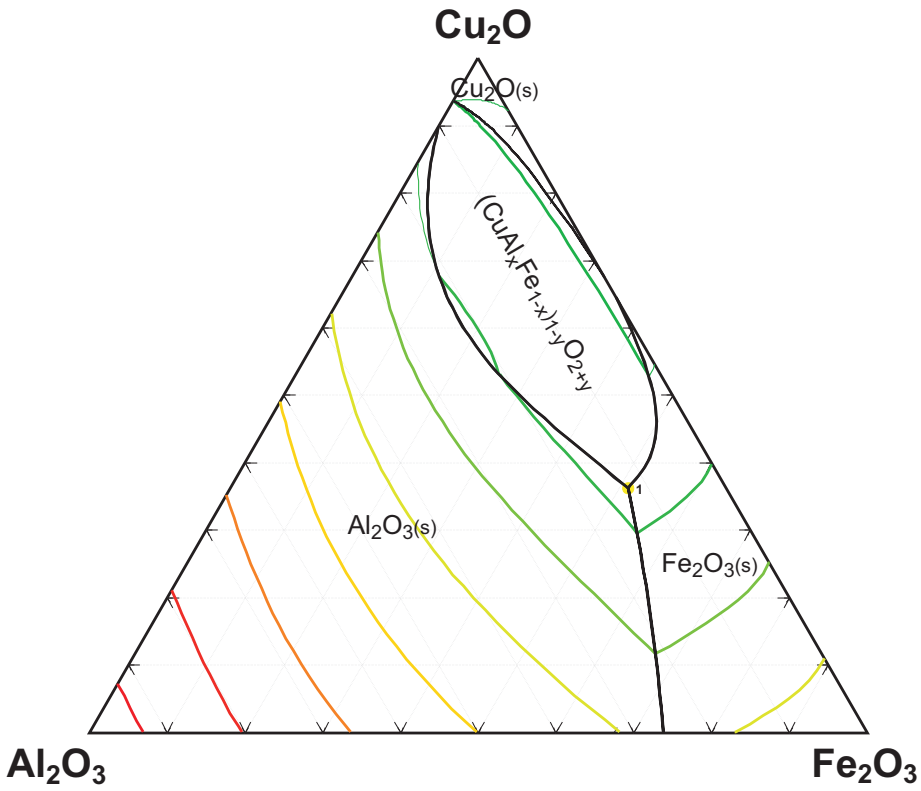

Abbildung 4.13: Mit FactSage [34] kalkuliertes Cu_2O–Fe_2O_3–Al_2O_3–Phasendiagramm. Es handelt sich um eine Liquidusprojektion mit einem Abstand der Isothermen von 100 K

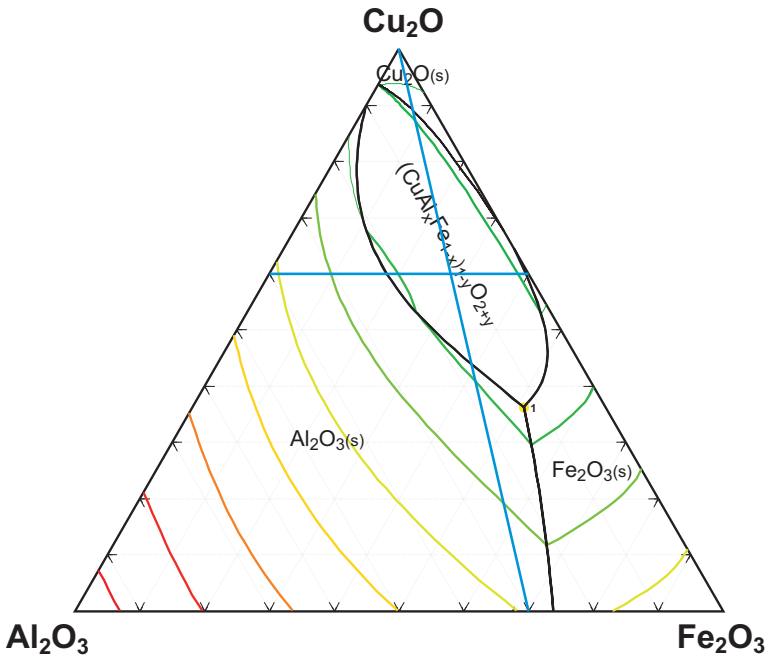

Abbildung 4.14: Markierung der $Cu_{0,6}Al_{0,12}Fe_{0,28}O_{0,9}$–Zusammensetzung im Cu_2O–Fe_2O_3–Al_2O_3–Phasendiagramm

Kapitel 5

Züchtung des Materials

Für die Züchtung des Kupferaluminiumdelafossits wurden zwei Methoden der Züchtung aus der Schmelzlösung herangezogen. Die Lösungszüchtung mit Keimvorgabe erfolgte in einer Czochralski– bzw. in einer TSSG (Top Seeded Solution Growth)–Anlage. Als tiegelfreie Alternative diente ein Optical Floating Zone–Spiegelofen. In dieser Züchtungsapparatur wurden ebenfalls Experimente zum Mischkristallsystem $CuAlO_2$–$CuFeO_2$ gemacht. Vorversuche im Muffelofen festigten die Ergebnisse aus den thermodynamischen Untersuchungen und führten zu den bislang größten bekannten spontan nukleierten Kristallen.

5.1 Vorversuche im Muffelofen

In Anlehnung an die DTA–Experimente wurden Erstarrungsexperimente in Platintiegeln an Luft im Muffelofen durchgeführt. Die Zusammensetzung der verwendeten Ausgangspulvermischungen bestand aus 98,5 mol-% Cu_2O und 1,5 mol-% Al_2O_3. Ziel der Experimente war es, die Kristallitgröße der DTA–Experimente zu erhöhen, um anschließend deren chemische Zusammensetzung genauer analysieren zu können. Daher wurde zunächst das Temperaturprogamm der thermodynamischen Messungen übernommen und später durch eine langsamere Abkühlrate versucht zu optimieren. Um möglichst große Probenmengen verwenden zu können und eine große Kristallisationsoberfläche zu schaffen, betrug die Größe der Platintiegel 7 cm (Durchmesser) x 4 cm (Höhe).

Abbildung 5.1(a) zeigt den Platintiegel mit erstarrter Kupferoxidschmelze und $CuAlO_2$–Kristallen an der Oberfläche. Aufgrund von Dichteunterschieden ($CuAlO_2$ = 4,4 g/cm^3, Cu_2O = 6,0 g/cm^3) befinden sich die Kristalle auf der Schmelzoberflä-

che. Da die heterogene Keimbildung energetisch begünstigt ist, erfolgt die Kristallisation am Tiegelrand. Mit einer langsamen Abkühlrate von 20 K/h konnten plättchenförmige Kristalle von bis zu 5 mm in [100] beziehungsweise [010] gezüchtet werden (Abb. 5.1(b)). Damit das schichtartige Wachstum entlang der c–Achse erfolgen kann [27], muss eine andere Kristallzüchtungsmethode herangezogen werden (s. Kapitel 5.2 und 5.3). Wie in Abbildung 5.1(b) erkennbar ist, weisen die Kristalle eine starke Rissbildung auf. Der Ursprung der Rissbildung liegt in den unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten von Kristallen und Schmelzmatrix. Eine Separation der Kristalle mit Salpetersäure [17, 15] ist nur bedingt möglich, da diese entlang ihrer Risse zerfallen. Für röntgenographische Untersuchungen wurden daher die Kristalle inklusive Schmelzmatrix mit einem Hohlbohrer ausgebohrt. Die Analyse mit einem Röntgenpulverdiffraktometer ergibt die Phasen CuO, Cu_2O und $CuAlO_2$ (Abb. 5.2). RFA–Messungen bestätigen den Al_2O_3–Einbau in die Delafossitkristalle und eine Laue–Aufnahme des Kristalls aus Abbildung 5.1(b) zeigt dessen hexagonalen Aufbau (Abb. 5.3) [27].

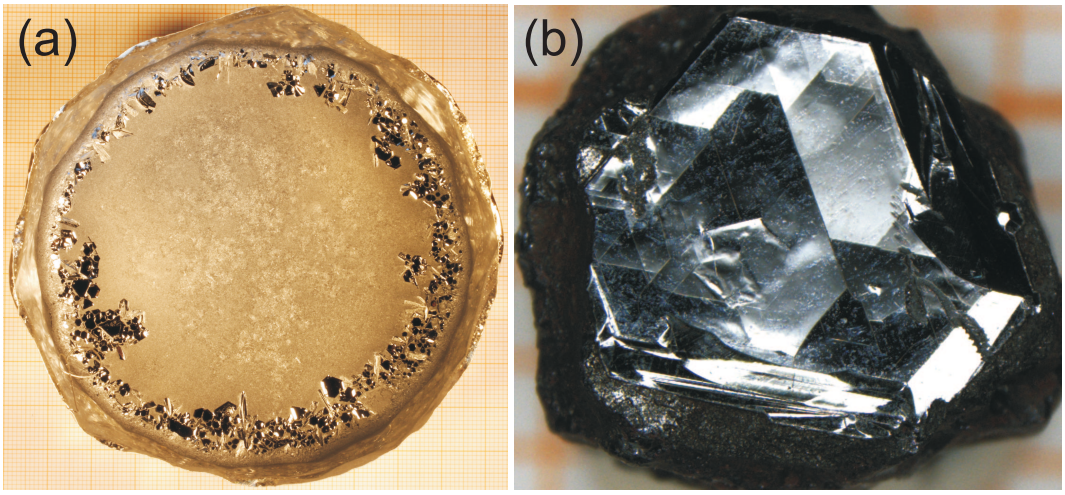

Abbildung 5.1: (a) Platintiegel mit erstarrter Kupferoxidschmelze und $CuAlO_2$–Kristallen an der Oberfläche, (b) ausgebohrter $CuAlO_2$–Kristall (Größe 5 mm) mit Kupferoxidschmelze und deutlicher Rissbildung

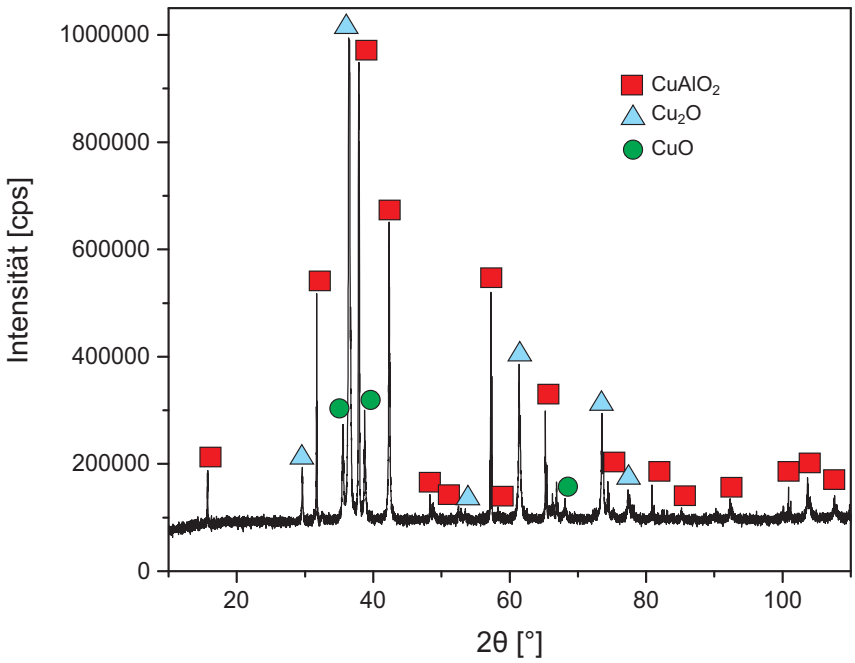

Abbildung 5.2: Diffraktogramm der Röntgenpulveranalyse von Kristallen und Schmelzmatrix. Die roten Quadrate zeigen die Peaks der $CuAlO_2$–Phase, die blauen Dreiecke die Cu_2O–Peaks und die grünen Kreise stellen die CuO–Phase dar

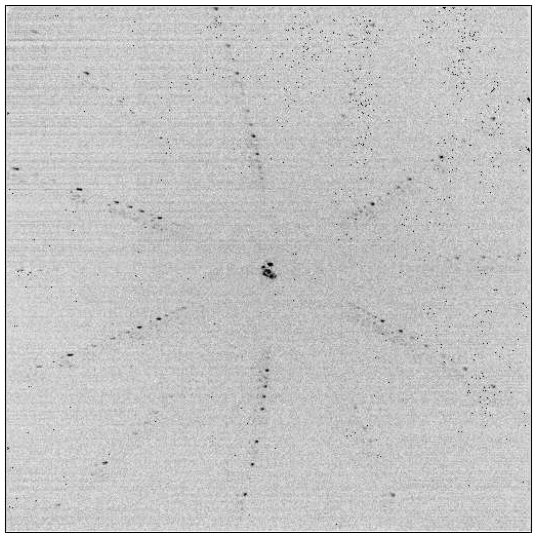

Abbildung 5.3: Laue-Aufnahme des $CuAlO_2$ Kristalls in (001)–Orientierung. Zu erkennen ist die 6–zählige Symmetrie der hexagonalen Struktur

5.2 Züchtung mittels Czochralski/TSSG–Verfahren

5.2.1 Versuchsreihen

Die thermodynamischen Untersuchungen und Vorversuche im Muffelofen (Kapitel 4 und 5.1) bestätigten die Langzeitstabilität des Tiegelmaterials Platin sowie eine Kurzzeitstabilität der Saphirtiegel. Ebenso konnten weitere Züchtungsbedingungen wie Atmosphäre und Züchtungsfenster eingegrenzt werden. Die Voraussetzungen für eine Züchtung mit dem Czochralskiverfahren waren erfüllt. Die Züchtungsexperimente erfolgten zunächst in einer induktiv beheizten Czochralskianlage in Platintiegeln an Luft. Später folgten Experimente in Saphirtiegeln. Die verwendete molare Zusammensetung der Ausgangspulvermischungen betrug 98,5 mol% Cu_2O mit 1,5 mol% Al_2O_3. Aufgrund dessen, dass das induktive Heizen Probleme bei der Züchtung verursachte (s. Kap. 5.2.4), wurde zunächst versucht mithilfe einer erhöhten Generatorfrequenz und einer dickeren Tiegelwand eine verbesserte Abschirmung zum induzierten Magnetfeld zu erhalten. Anschließend erfolgten Versuche in einer resistiv beheizten TSSG–Anlage durchgeführt. Als Keimmaterial dienten Platindrähte oder Saphirkeime. In späteren Versuchen wurde das Ankeimen und Wachstum durch Keimkühlung mittels Stickstoff verbessert.

Der experimentelle Aufbau in der Czochralski–Anlage bestand aus dem jeweiligen Tiegelmaterial inklusive gepresstem Probenmaterial und einem Platinrohr mit Fenstereinschnitt als Nachheizer. Im Falle der Saphirtiegel diente ein Platinrohr als Suszeptor und zur Isolation Aluminiumoxidkeramik und Zirkonoxidgranulat. An einem Platinkeimrohr wurde der Keim befestigt. Wichtig ist es, die Symmetrieachse des Aufbaus mit dem Keim und der Induktionsspule deckungsgleich zu justieren, um eine gleichmäßige Temperaturverteilung zu gewährleisten.

Die TSSG–Anlage ist bereits in ihrem eigenen Aufbau isoliert und vereinfacht daher den eigentlichen Züchtungsaufbau. Der Tiegel und der Keim müssen lediglich mittig ausgerichtet werden.

5.2.2 Probenpräparation

Um möglichst große Probenmengen bei der Züchtung verwenden zu können ist es von Vorteil, wenn die pulverförmigen Ausgangschemikalien gepresst werden. Damit eine homogene Durchmischung der Pulversubstanzen gewährleistet war, wurden diese nach dem Einwiegen für zwei Stunden mit einem Schüttelmischer (Turbula Typ T2F, Willy A. Bachofen AG) durchmischt. Die Einwaage ortientierte sich an der

Tiegelgröße und der angestrebten Zusammensetzung. Sie wurde mithilfe des gegebenen Tiegelvolumens V (Gl. 5.1, 5.2) und den bekannten Substanzdichten ρ (Cu_2O = 6 g/cm^3, Al_2O_3 = 3,95 g/cm^3) und deren Molmassen M (Cu_2O = 142,09 g/mol, Al_2O_3 = 101,96 g/mol) berechnet. Für das Volumen ergibt sich:

$$V = \pi \cdot r^2 \cdot h \tag{5.1}$$

beziehungsweise:

$$V = \frac{m1}{\rho 1} + \frac{m2}{\rho 2} \tag{5.2}$$

Gesucht sind die jeweiligen Massen $m1$ und $m2$ für die Einwaage.
Durch Einsetzen der Stoffmengen $n1$=0,98 und $n2$=0,02 für die Berechnung von $m1$ ergibt sich folgender Term:

$$m1 = \frac{49 \cdot m2 \cdot M1}{M2} \tag{5.3}$$

Daraus folgt:

$$V = \frac{(\frac{49 \cdot m2 \cdot M1}{M2})}{\rho 1} + \frac{m2}{\rho 2} \tag{5.4}$$

Die Gleichung kann nach $m2$ aufgelöst werden:

$$m2 = \frac{\rho 1 \cdot \rho 2 \cdot M2 \cdot V}{\rho 1 \cdot M2 + 49 \cdot \rho 2 \cdot M1} \tag{5.5}$$

Über Gleichung 5.2 kann durch Einsetzen von $m2$ und dem berechneten Volumen aus Gl. 5.1 $m1$ berechnet werden.
Die homogen durchmischten Pulverchemikalien wurden in einem Kunststoffschlauch verdichtet und unter Vakuum verschlossen. Das Pressen erfolgte in einer isostatischen Kaltpresse der Firma Engineered Pressure Systems International NV (BJ 2006) für 180 Sekunden bei 2000 bar.

5.2.3 Ergebnisse und Diskussion

Die Experimente, die in der induktiv beheizten Czochralski–Anlage durchgeführt wurden, mussten bereits nach kurzer Zeit abgebrochen werden. Die 1,5 mm dickwan-

digen Platintiegel wurden, entgegen der Vorversuche im Muffelofen (Kapitel 5.1), von der Kupferoxidschmelze stark angegriffen und zeigten sich in diesen Versuchen als instabil. Innerhalb weniger Minuten nach dem Aufschmelzen der Ausgangssubstanzen, kam es zur Lochbildung in der Tiegelwand und damit zu dessen Auslaufen. Vermutet wurde zunächst ein Überhitzen und die dadurch verbundene Cu–Bildung (Kapitel 4.2.1), die zur Zerstörung des Tiegels aufgrund der Legierungsbildung führt. Mithilfe eines Pyrometers konnte jedoch die Temperatur an der Schmelzoberfläche eingegrenzt werden, sodass eine Überhitzung ausgeschlossen werden konnte. Aufgrund dessen, dass die Platintiegel während der Vorversuche im Muffelofen und in den DTA–Messungen langzeitstabil blieben, kam eine Zerstörung der Tiegel aufgrund des induktiven Heizens in Betracht. Die Ursache der Instabilität der Tiegel bei induktivem Heizen beruht auf dem Skineffekt. Fließt ein Wechselstrom durch einen Leiter, wird innerhalb und außerhalb dieses Leiters ein Magtnetfeld generiert (Abb. 5.4). Die im Inneren erzeugten Wirbelströme wirken dem Strom, der das Magnetfeld erzeugt, entgegen. Diese Überlagerung bewirkt eine Erhöhung des Widerstandes, da der Strom in der Leitermitte abgeschwächt wird und die Elektronen dort einem stärkeren Magnetfeld ausgesetzt sind. Es kommt zu einer Stromdrängung zur Oberfläche des Leiters. Dieser Skineffekt nimmt mit der Frequenz zu. Bei hohen Frequenzen fließt der Strom nur noch auf der Oberflächenschicht, also auf der „Haut“, des Leiters. Wird in einem Induktor ein Werkstück, beispielsweise ein Tiegel, eingebracht, verhält sich dieses genauso wie der stromdurchflossene Leiter. Die Stromdichte J_x nimmt zur Leitermitte nach einer e-Funktion ab und lässt sich für jeden beliebigen Punkt des Tiegels berechnen [58]:

$$J_x = J_0 \cdot e^{-x \cdot \delta} \tag{5.6}$$

J_0 ist die Stromdichte am Rand, z der Abstand zum Rand und δ die Stromeindringtiefe. Die Eindringtiefe kann nach folgender Gleichung berechnet werden [58]:

$$\delta = 503 \cdot \sqrt{\frac{\varrho}{f \cdot \mu_r}} \tag{5.7}$$

μ_r, als magnetische Permeabilität ist im Falle der verwendeten Platintiegel gleich eins. Die in dieser Arbeit zu Beginn verwendete Czochralski–Anlage generiert eine Frequenz f von 15 kHz. Der spezifische Widerstand ϱ kann über die elektrische Leitfähigkeit σ berechnet werden:

$$\varrho = \frac{1}{\sigma} \tag{5.8}$$

Bei 20 °C beträgt die elektrische Leitfähigkeit von Platin $9,43 \cdot 10^6 \frac{\mathrm{A}}{\mathrm{V\,m}}$ [59], was $1,0604 \cdot 10^{-7}\,\Omega\mathrm{m}$ entspricht. Unter Berücksichtigung einer höheren Temperatur wie im Falle der $CuAlO_2$–Züchtung, wird der spezifische Widerstand errechnet durch folgenden Term:

$$\varrho(T) = \varrho(T_0) \cdot (1 + \lambda(T - T_0)) \tag{5.9}$$

λ ist der Temperaturkoeffizient von $3,92 \cdot 10^{-3} \frac{1}{\mathrm{K}}$ [60].

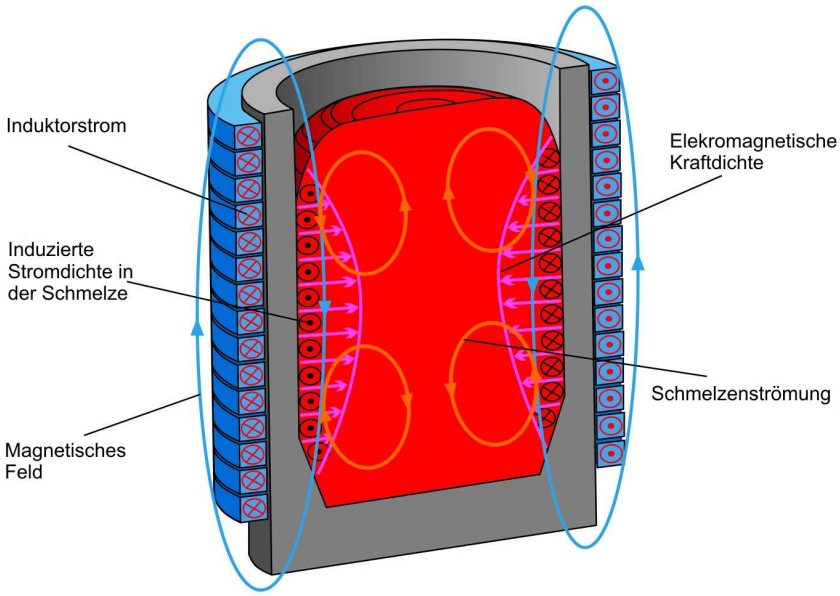

Abbildung 5.4: Darstellung der induzierten Ströme in einem Tiegel bei induktivem Heizen [61]

Bei der verwendeten Züchtungstemperatur von etwa 1300 °C in der Czochralski–Anlage beträgt die Eindringtiefe in Platin bei 15 kHz = 3,28 mm. Da die Eindringtiefe nur das Abklingen der Stromstärke auf 1/e beschreibt, ist eine Wandicke von 1,5 mm als Abschirmung nicht ausreichend und das Feld koppelt auch in die Schmelze ein. Wie in Kapitel 4.2 bereits diskutiert, ist eine geringe Cu–Bildung während des Aufheizprozesses unvermeidlich. In dieses metallische Kupfer kann das elektromagnetische Feld bei nicht ausreichender Abschirmung einkoppeln und heizt es dadurch zusätzlich auf. Das führt wiederum zur beschleunigten Cu–Bildung (Abb. 4.4) und außerdem zu einer lokalen Überhitzung des Tiegels, wodurch dessen Zerstörung unvermeidbar ist. Die weiteren Züchtungsexperimente erfolgten daher in einer Czochralski–Anlage mit einer Frequenz von 50 kHz und einer Eindringtiefe von 1,8 mm. Diese Versuche bestätigten die Annahme der Zerstörung der Tiegel durch das

Einkoppeln des magnetischen Feldes in das Cu. Die verwendeten Platintiegel zeigten sich wesentlich stabiler. Jedoch war auch in diesen Experimenten eine Züchtung des Materials nicht möglich, da die erforderliche Langzeitstabilität noch nicht ausreichend war. Zur Optimierung der Züchtungsbedingungen wurden Tiegelwanddicken bis zu 4,5 mm verwendet. Die insgesamt 4,5 mm Wanddicke setzte sich zusammen aus jeweils 1,5 mm Wanddicke des Tiegels und zwei diesen umgebenden Platinrohren. Der veränderte Aufbau in der Anlage ist schematisch in Abbildung 5.5 dargestellt.

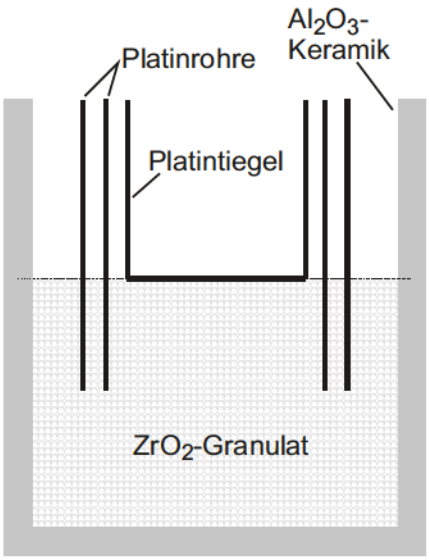

Abbildung 5.5: Schematischer Aufbau in der Czochralskianlage mit zusätzlichen Platinrohren als Abschirmung

Während der Experimente zeigte sich eine deutliche Verbesserung der Tiegelstabilität von bis zu drei Stunden. Diese Zeit ist jedoch keineswegs ausreichend für eine Lösungszüchtung. Abbildung 5.6 zeigt einen deutlich angegriffenen Platintiegel im Anschluss eines Züchtungsversuches.

Beim Aufschmelzen des Materials ließen sich erste Probleme einer Krustenbildung auf der Schmelzoberfläche beobachten, was auf eine nicht mehr ausreichende Konvektion aufgrund der starken Abschirmung schließen lässt. Das Problem der Tiegelinstabilität liegt auch bei der Verwendung von Saphirtiegeln in der Czochralski–Anlage vor. Wie die Untersuchungen in der DTA vermuten ließen, ist auch hier keine ausreichende Langzeitstabilität gegeben. Ein Querschnitt des Tiegels inklusive Schmelzmaterial nach dreistündigem Heizen zeigt den deutlichen Angriff des Tiegels durch die Schmelze (Abb. 5.7).

Aufgrund der Instabilität der Tiegelmaterialien in der Czochralski–Anlage, wur-

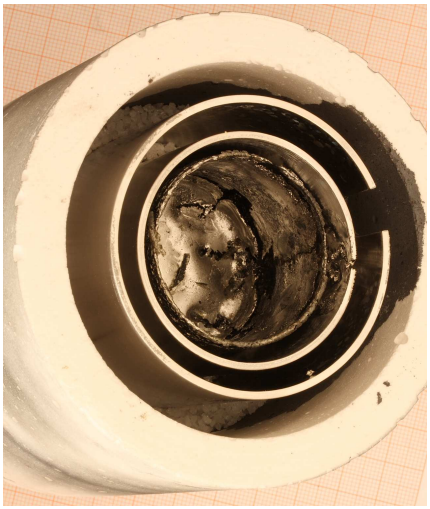

Abbildung 5.6: Zerstörter Platintiegel nach dreistündigem Heizen (inkl. Schmelzlösung), welcher nach Abbildung 5.5 in die Czochralski–Anlage eingebaut wurde

den weitere Züchtungsexperimente in einer TSSG–Anlage unter resistivem Heizen durchgeführt. In dieser Züchtungsapparatur war es möglich Platintiegel mit einer Wanddicke von unter 1 mm mehrere Tage stabil zu halten.

Nach dem Aufheizprozess in der TSSG–Apparatur auf 1300 °C, konnte in allen Versuchen eine Massezunahme des Tiegels inklusive Schmelzmaterial detektiert werden. Diese Massezunahme ist zurückzuführen auf eine geringe CuO–Bildung (s. Kapitel 4), die nicht vermeidbar ist. Bei 1300 °C war deutlich eine Kruste auf der Schmelzoberfläche erkennbar, die sich auch nach mehrstündiger Durchmischung der Schmelze durch Konvektion nicht auflöste. Basierend auf den thermodynamischen Untersuchungen aus Kapitel 4, müsste eine Temperatur von etwa 1240 °C ausreichend sein, um die verwendete Pulvermischung vollständig aufzuschmelzen (s. Abbildung 4.7 und 4.8). Der Grund für die Oberflächenkruste konnte demnach eine nicht ausreichende Temperatur bzw. eine fehlerhafte Temperatureinstellung der Züchtungsanlage sein. Eine Temperaturprofilmessung entlang der Rohrofenwand bei 1250 °C mithilfe eines an der Keimhalterstange angebrachten Thermoelementes, gab Aufschluss über die tatsächlich erreichte Temperatur (Abb. 5.8).

Abbildung 5.7: Längsschnitt durch einen angegriffenen Saphirtiegel mit Füllung nach dreistündigem Heizen in der Czochralski–Anlage

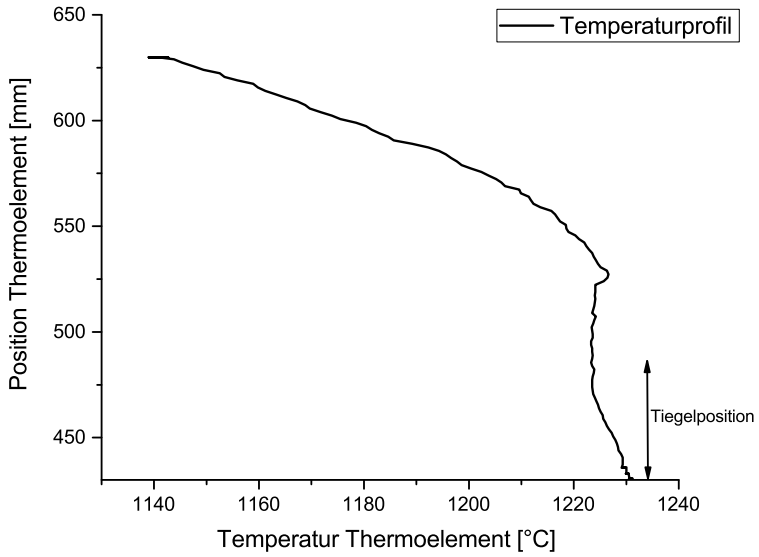

Abbildung 5.8: Temperaturprofilmessung bei Reglerstellung 1250 °C in der TSSG–Anlage

Wie in Abbildung 5.8 erkennbar, ist die Temperatur an der Rohrofenwand in der Höhe der Tiegelposition mindestens 20 °C niedriger als die tatsächlich eingestellte Heiztemperatur. In Addition mit der Temperaturdifferenz zwischen dem Heizer und dem Tiegel ergibt das einen Temperaturunterschied am Tiegelrand von ca. 50 °C. In weiteren Züchtungsexperimenten wurde daher das Probenmaterial bis 1320 °C eingeschmolzen. Nach ausreichender Zeit für eine Homogenisierung der Schmelze (etwa 18 h) war es möglich, die Kruste bei dieser Temperatur vollständig aufzulösen.

Die Kristallzüchtung erfolgte zunächst mit einer Abkühlrate von 0,5 K/h, da aufgrund des Verdampfens von Kupferoxid aus der Schmelze eine geringere Züchtungsdauer angestrebt wurde. Eine verhältnismäßige Zunahme des Al_2O_3–Gehaltes bedeutet einen schnellen Anstieg der Liquidustemperatur (Abb. 4.7), was vermieden werden muss. Die Ziehrate des Keims betrug 0,05 mm/h. Aufgrund der hohen Abkühlrate bildete sich am Keim erneut Krustenmaterial, das im Verlauf der weiteren Züchtung zu einer starken Massezunahme am Keim führte. Abbildung 5.9 zeigt „gezüchtetes“ Krustenmaterial am Platindraht (a) und am Saphirkeim (b).

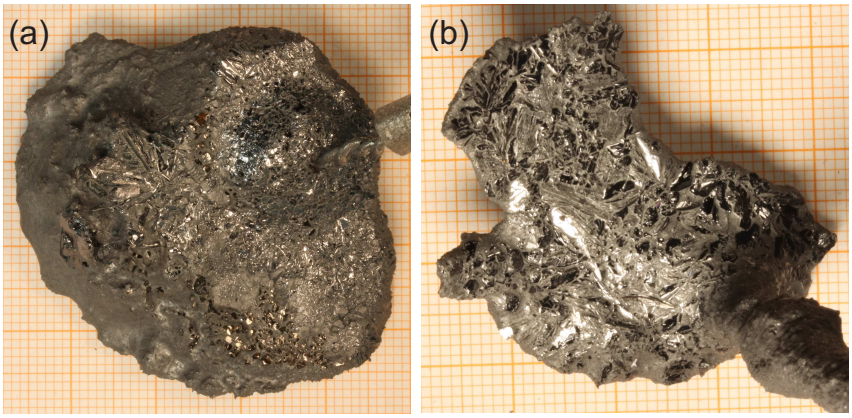

Abbildung 5.9: Krustenbildung am Keim bei einer Abkühlrate von 0,5K/h und einer Ziehrate von 0,05 mm/h in der TSSG–Anlage. (a) am Platindraht, (b) am Saphirkeim

Auf den ersten Blick erscheint das Krustenmaterial dem Material aus den Erstarrungsversuchen im Muffelofen (Kapitel 5.1) sehr ähnlich. Röntgenographische Untersuchungen gaben Aufschluss über die genaue Zusammensetzung der Kristallite und der Matrixstruktur. Für die Analyse in der RFA wurden Querschnittsschliffe der Materialien angefertigt. Die Elementverteilung von Kupfer und Aluminium wurde untersucht (Abbildung 5.10).

Das Elementmapping bestätigte die Annahme, dass es sich bei den oberflächennahen Kristallen um $CuAlO_2$ handelt. Die Matrix besteht aus Kupferoxid. Bei der Züchtung, in der ein Platindraht verwendet wurde, ist ungelöstes Al_2O_3 zu finden, da in diesem Experiment 2 mol% Aluminiumoxid verwendet wurde statt 1,5 mol%. Ein geringfügig höherer Aluminiumoxidgehalt bewirkt, dass die Züchtung nicht mehr innerhalb des $CuAlO_2$–Züchtungsfensters verläuft. Röntgenpulveranalysen bestätigten die einzelnen Phasen der jeweiligen Versuche.

Wie in Abbildung 5.10 deutlich erkennbar ist, fand eine Anlagerung der Kristallite nicht bevorzugt am vorgegebenen Keim sondern beliebig auf der Schmelzoberfläche

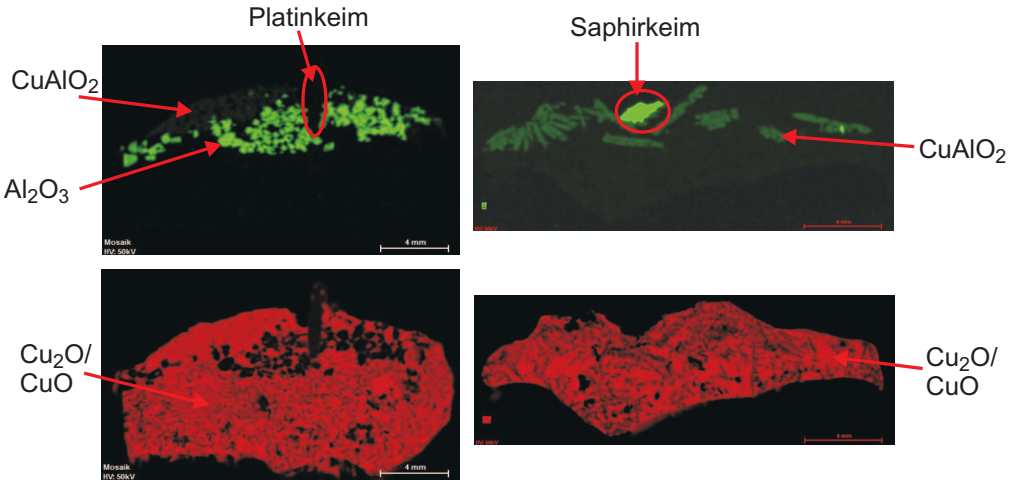

Abbildung 5.10: RFA–Elementmap der Querschnittsschliffe der gezüchteten Krustenmaterialien. In grün ist dargestellt das Element Aluminium, in rot das Element Kupfer. Die Darstellung links zeigt eine Züchtung mit einem Platindraht (Abb. 5.9(a)), rechts erfolgte die Züchtung mit einem Saphirkeim (Abb. 5.9(b)). Bei dem Experiment mit einem Platindraht ist ungelöstes Al_2O_3 im Mapping zu finden, da 2 mol% Aluminiumoxid bei der Züchtung verwendet wurde statt 1,5 mol%

statt. Die Züchtungsbedingungen wurden hinsichtlich der Abkühlrate auf 0,05 K/h optimiert sowie eine Kühlung des Keims mittels Stickstoff vorgenommen. Ziel war es, die Krustenbildung zu verhindern und eine Anlagerung am Keim zu erreichen. Temperaturmessungen ergaben eine Verminderung der Temperatur am Keim um ca. 10 K im Vergleich zur Temperatur in der Schmelze. Nach sieben Tagen Züchtungsdauer wurde das gezüchtete Material aus der Anlage entnommen (Abb. 5.11). Eine Krustenbildung konnte während des gesamten Züchtungsversuches vermieden werden. Jedoch zeigt sich keine Verbesserung des Kristallwachstums von Delafossit. Im Schliff bei der RFA–Analyse ist eher eine Verschlechterung der Kristallitgröße erkennbar, es sind keine deutlichen Wachstumsbereiche zu sehen (Abb. 5.12).

Um eine kleinere Anlagerungsfläche bei der Züchtung vorzugeben, wurde der Saphirkeim spitz zugeschliffen (Abb. 5.13). Das spitze Zulaufen des Keims führte während der Züchtung zu dessen Instabilität. Die zeitintensiven Bedingungen einer Lösungszüchtung, in der sich das Al_2O_3 in Cu_2O löst, sind allgemein nicht ausgelegt, um das Material Saphir stabil zu halten. Im Falle der flächigen Saphirkeime konnte eine Erstarrung des Schmelzmaterials schnell genug erfolgen, sodass der Keim stabil gehalten wurde. Die Spitze hält der aggressiven Kupferoxidschmelze nicht stand und wird gelöst.

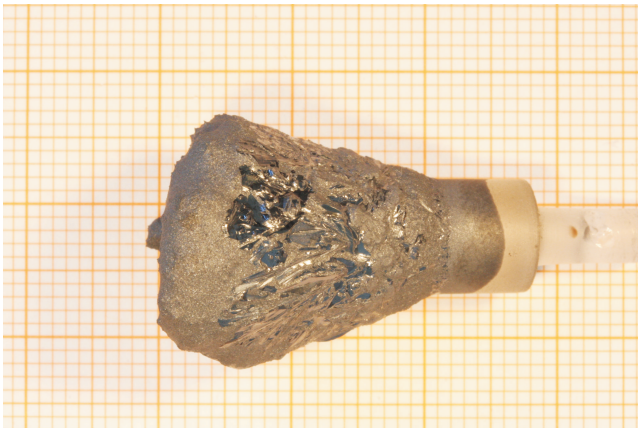

Abbildung 5.11: Gezüchtetes Material am mit Stickstoff gekühlen Saphirkeim in der TSSG–Anlage

Unabhängig von dem Problem der fehlenden Kristallisation am Keim, fällt auf, dass sich im allgemeinen die Kristallite in ihrer Größe nach der Wachstumsrichtung in [100] bzw. [010] unterscheiden. Dieses Phänomen ließ sich bereits in den Erstarrungsversuchen (Kapitel 5.1) beobachten. Weitere Elementanalysen mittels Röntgenfluoreszenz ergaben, dass im gezüchteten Bereich ein erheblicher Anteil Platin eingebaut wurde (Abb. 5.14). Auch wenn der Tiegel optisch stabil zu bleiben scheint, wird offensichtlich eine größere Menge Platin in der Schmelze gelöst als zunächst vermutet. Möglich ist, dass das gelöste Platin die Wachstumsrichtung der Kristalle nach [001] stört. Genannt sei in diesem Zusammenhang als klassisches Beispiel die Trachtveränderung von NaCl bei einer Lösungskristallisation in Gegenwart von Harnstoff. Die gezüchteten Kristalle besitzen durch das Auftreten von (111)–Flächen anstatt eines kubischen einen oktaedrischen Habitus. Auch Kristalle wie CaF_2 oder NH_4Cl können in Gegenwart von Lösungsmitteln Trachtveränderungen aufweisen [39]. Kristalle mit einem plättchenförmigem Habitus können auftreten durch flächenspezifische Adsorption von Fremdionen, wodurch es zu Unterschieden in den relativen Verschiebungsgeschwindigkeiten kommt [39, 35]. Die Erniedrigung der freien Grenzflächenenergie durch Adsorption kann beschrieben werden durch:

$$\sigma = \sigma_0(1 - \frac{\varphi_1}{\varphi_2}) \tag{5.10}$$

mit σ als Grenzflächenenergie Kristall–Lösung bei Adsorption, σ_0 die Grenzflächenenergie ohne Adsorption, φ_1 die mittlere Desorptionsenergie eines Admoleküls von einer Adsorptionslage für eine gegebene Fläche und φ_2 die Abtrennbarkeit nächster

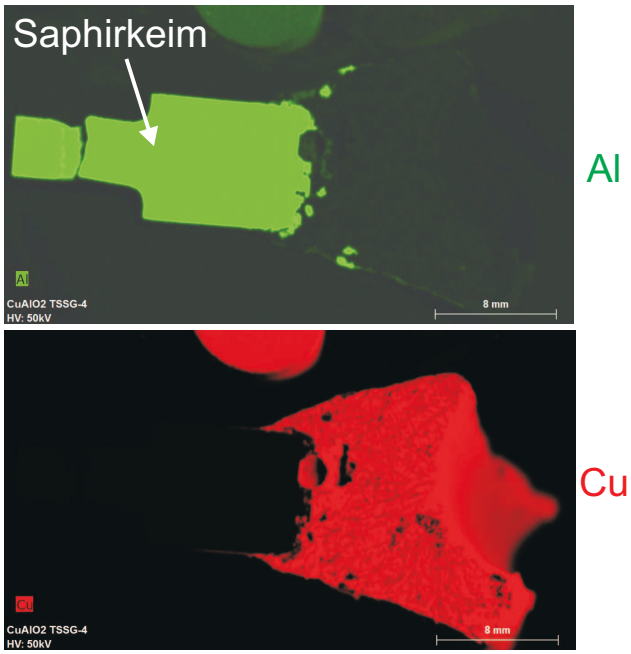

Abbildung 5.12: RFA–Elementmap des Querschnittsschliffes des gezüchteten Materials aus Abbildung 5.11. Al–grün, Cu–rot

Kristallbausteine. Die stärkste Belegung mit Adatomen wird an den Flächen mit den geringsten Verschiebungsgeschwindigkeiten auftreten. Diese Flächen werden dann am stabilsten beim Wachstum sein. [39]

Die Problematik einer Züchtung von anderen Kupferoxidverbindungen in Tiegeln wird in der Literatur diskutiert [62]. Bariumzirkonattiegel zeigen sich stabil gegenüber der Kupferoxidschmelze und wären eine Option, um das Problem der Bildung einer CuPt–Legierung zu umgehen. Eine Verwendung von $BaZrO_3$–Tiegeln kommt allerdings im Falle des $CuAlO_2$ nicht in Betracht, da ein Austausch der Elemente Aluminium und Zirconium stattfinden würde [63]. Für eine Züchtung des Kupferaluminiumdelafossits scheint demnach eine tiegelfreie Kristallzüchtungsmethode geeigneter. Weitere Probleme der Lösungszüchtung im Tiegel liegen in der geringen Löslichkeit und Wachstumsgeschwindigkeit und dem damit verbundenen kleinen Züchtungsfenster (Abb. 4.7). Höhere Temperaturgradienten und bessere Durchmischung aufgrund stärkerer Konvektion in einer Optical Floating Zone–Anlage können eine Züchtung optimieren. Eine ursprüngliche Annahme, dass bei der Lösungszüchtung eine bewegungsfreie Schmelze von Vorteil ist, wurde widerlegt [35]. Besser ist eine effektive Durchmischung, um eine gleichmäßige Konzentrationsverteilung zu erreichen und den

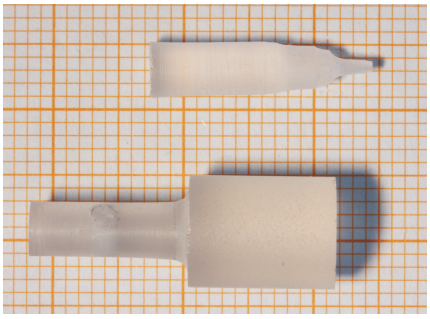

Abbildung 5.13: Vergleich der verwendeten Saphirkeime mit breiter Anlagerungsfläche und Spitze

Materialtransport zum Keimmaterial zu gewährleisten. Der Materialtransport durch Diffusion ist wichtig, da dieser die Wachstumsgeschwindigkeit der Kristalle bestimmt [42]. Die Wachstumsgeschwindigkeit wird ebenfalls durch den Grad der Übersättigung bestimmt, welche wiederum von der Löslichkeit im Flussmittel abhängt [42]. Für die Kristallzüchtung des $CuAlO_2$ im Tiegel ist eine Verwendung eines anderen Flussmittels statt Cu_2O denkbar. Kupferoxid als Eigenfluss zu nutzen bietet zwar einige Vorteile, wie zum Beispiel das Vermeiden des Einbaus von Verunreinigungen in den Kristall sowie einer Erweiterung des ohnehin schon komplizierten Phasendiagramms um eine weitere Komponente, jedoch erfüllt es nicht alle Anforderungen an ein geeignetes Flussmittel. Zum einen reagiert es zu stark mit dem Tiegelmaterial, zum anderen wäre es denkbar, dass keine signifikante Veränderung der Löslichkeit mit der Temperatur stattfindet. Die Pt–Verunreinigung in der Schmelze kann die Nukleationsgeschwindigkeit der Keime beeinflussen [42]. Dieses Problem lässt sich auch nicht mehr durch eine gesteuerte Temperaturabsenkung bei der Züchtung beheben. Ein mögliches Flussmittel für die Züchtung ist PbO, da $CuAlO_2$ neben PbO beständig bleibt [64]. PbO ist ein vielseitiges Flussmittel und wird aufgrund seines niedrigen Schmelzpunktes (888 °C) häufig bei der Züchtung von Oxiden verwendet [42]. Eine Nutzung des Bleioxids in Platintiegeln an Luft ist unproblematisch [42]. Versuche mit PbO als Flussmittel sind in der Literatur zu finden, allerdings ohne Keimvorgabe [29]. Berechnungen bei FactSage ergaben, dass bei gleicher Einwaage des stöchiometrischen Delafossits zu Bleioxid, das Bleioxid als letzte Phase auskristallisiert und somit den Kristallisationsvorgang bei der Züchtung nicht stört (Abb. 5.15).

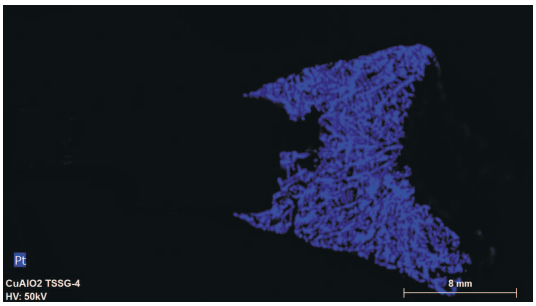

Abbildung 5.14: RFA–Elementmap von Platin des Querschnittsschliffes des gezüchteten Materials aus Abbildung 5.11

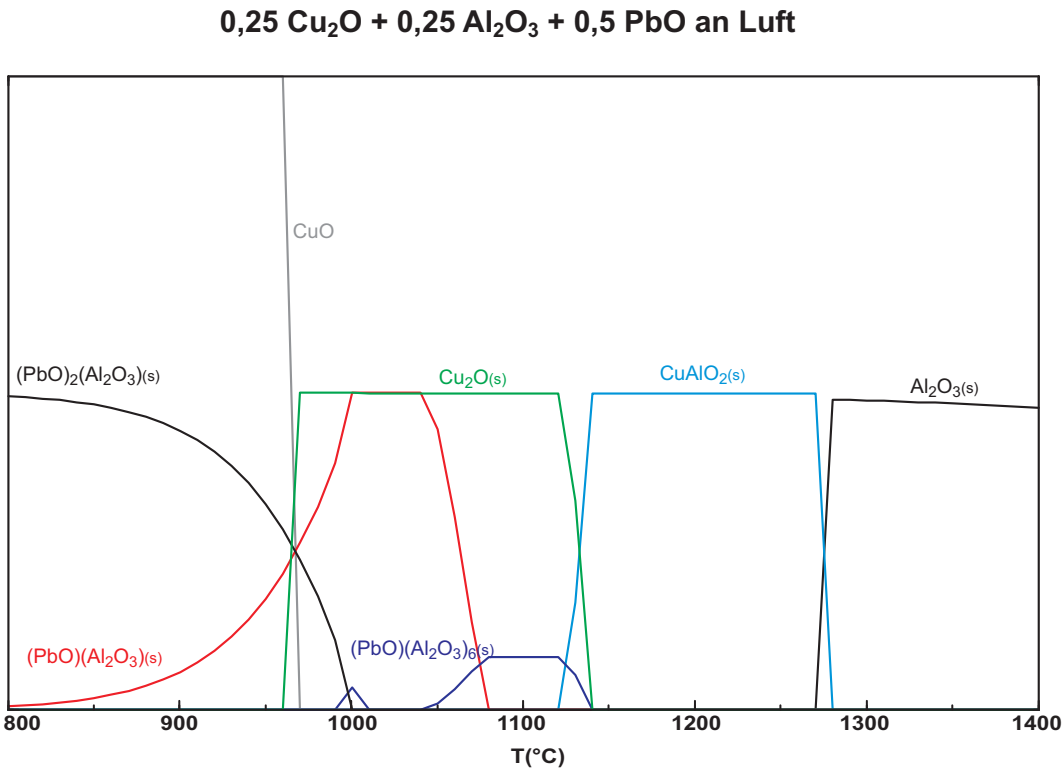

Abbildung 5.15: Factsagerechnung zur Phasenstabilität im System Cu_2O–Al_2O_3–PbO an Luft zwischen 1400 °C und 800 °C. Die Einwaage zwischen Delafossit und dem Bleioxidflussmittel beträgt 1:1

5.3 Züchtung mittels OFZ–Verfahren

5.3.1 Versuchsreihen

Aus dem Phasendiagramm Cu_2O–Al_2O_3 (Kapitel 4.2.2) geht hervor, dass die Züchtung des $CuAlO_2$ mit einer Lösungszone sinnvoll ist (Travelling Solvent Floating Zone–Methode (TSFZ)). Die Züchtungsexperimente erfolgten mit Vorrats– und Keimstäben der stöchiometrischen Zusammensetzung und einer Lösungszone mit dem molaren Verhältnis 98,5 Cu_2O : 1,5 Al_2O_3. Als Züchtungsatmosphäre wurde ein Standardgasfluss (Luft) von 3 l/min gewählt und eine gegenseitige Rotationsrate der Stäbe von 30 rpm. Das Aufheizen erfolgte mit einer Zugabe der Leistung in 2 %–Schritten/0,1 h, um ein thermisches Cracken des Lösungszonenpellets zu vermeiden.

Die Versuche im Materialsystem Cu_2O–Al_2O_3–Fe_2O_3 orientierten sich an aus der Literatur bekannten Züchtungsexperimenten mit $CuFeO_2$ [55, 56, 57]. Als Züchtungsatmosphäre wurde ein Argongasfluss mit 0,5 l/min genutzt. Zunächst erfolgten Experimente mit der stöchiometrischen Stabzusammensetzung $CuAl_{0,5}Fe_{0,5}O_2$, später wurden aluminiumoxidärmere Versuche mit einer nichtstöchiometrischen Zusammensetzung $Cu_{0,6}Al_{0,12}Fe_{0,28}O_{0,9}$ durchgeführt. In den Versuchsreihen mit Eisenoxidzugabe wurde ohne Lösungszonenpellet gearbeitet.

5.3.2 Probenpräparation

Für die Züchtung mit dem Optical Floating Zone–Verfahren ist eine Präparation der Vorrats– und Keimstäbe mit hoher Dichte und Homogenität entscheidend [37]. Es hat sich gezeigt, dass eine herkömmliche Präparation in Modellierballons [65] nicht zu ausreichenden Stablängen führt und daher bei den in dieser Arbeit verwendeten Pulverproben ungeeignet ist. Das Problem der Stabpräparation ist aus der Literatur für andere Delafossite bereits bekannt [66]. Für die Herstellung der Stäbe wurden daher große Probenmengen der gemischen Pulversubstanzen in einem Plastikschlauch verdichtet und mit einer isostatischen Kaltpresse gepresst (s. Kapitel 5.2.2). Anschließend wurde der Pressling in einem Muffelofen gesintert, damit eine Festkörperreaktion der Ausgangsmaterialien stattfindet. Das Sintern ermöglicht außerdem eine Verdichtung durch Kornwachstum [67]. Für $CuAlO_2$ ist eine Sintertemperatur von 1100 °C erforderlich, damit eine vollständige Reaktion der Ausgangssubstanzen erfolgen kann [68, 20, 69]. Das Sintern erfolgte unter Argon mit einer Haltezeit der Maximaltemperatur von fünf Stunden und einer Aufheizrate von 100 K/h. Röntgenographische Pulveranalysen zeigten, dass ein zweifacher Sinterprozess zu einphasigem

$CuAlO_2$ führt (Abb. 5.16). Zwischen dem ersten und zweiten Sintervorgang wurde das Material mit einer Planetenkugelmühle (PM 100, Retsch GmbH) zerkleinert und anschließend nochmals gepresst, damit eine möglichst hohe Homogenität der Stäbe gewährleistet ist. Im Anschluss an das zweite Sintern wurden aus dem erhaltenen Sinterblock die Stäbe mit einem Hohlbohrer (Durchmesser 10 mm) ausgebohrt. Die Pellets (3–4 mm Dicke) wurden aus einem Stab mit 98,5 Cu_2O : 1,5 Al_2O_3–Zusammensetzung mit einer Fadensäge abgetrennt. Die Herstellung der Stäbe unter Zugabe von Fe_2O_3 erfolgte nach dem selben Prinzip.

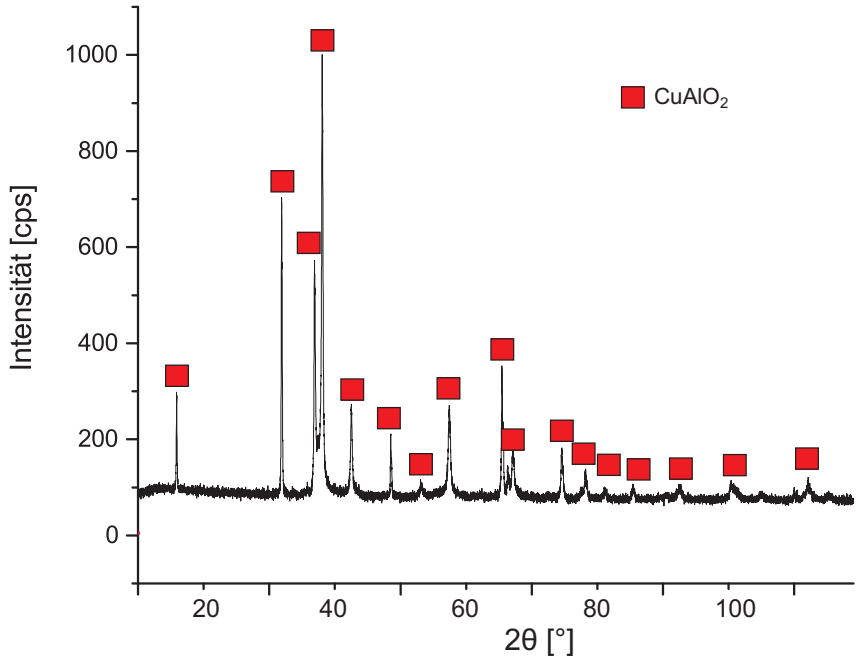

Abbildung 5.16: Diffraktogramm der Röntgenpulveranalyse nach zweifachem Sintern der stöchiometrischen $CuAlO_2$–Ausgangsmischung. Die roten Quadrate zeigen die Peaks der $CuAlO_2$–Phase. Der Sinterprozess ergibt einphasige polykristalline Stäbe

5.3.3 Ergebnisse und Diskussion

Die Züchtung in der Optical Floating Zone–Anlage wird maßgeblich durch die Qualität der Ausgangsstäbe beeinflusst. Ausschlaggebend für einen stabilen Züchtungsverlauf ist insbesondere eine möglichst hohe Dichte der Stäbe von mindestens 80, besser 90 % der theoretischen Dichte. Hinzu kommen deren Homogenität und gleichmäßig verlaufende Zylinderform. Die präparierten Kupferaluminiumdelafossitstäbe dieser Arbeit besaßen lediglich eine Dichte von 60 % (die Gründe dafür werden spä-

ter in diesem Kapitel diskutiert). Dadurch ergaben sich erhebliche Probleme gleich zu Beginn der Züchtung. Das aufgeschmolzene Cu_2O–reiche Pellet wird in die offenen Porenräume des Vorrats– und Keimstabes infiltiert und verändert dadurch die Zusammensetzung der Schmelzzone zur Al_2O_3–reichen Seite des Phasendiagramms. Abbildung 5.17 zeigt den infiltierten Keimstab mit erstarrtem Pelletmaterial im Anschluss des ersten Züchtungsexperimentes. Um das Material aufschmelzen zu können, müsste die Leistung erhöht werden, was wiederum ein Abdampfen des Kupferoxids bedeutet.

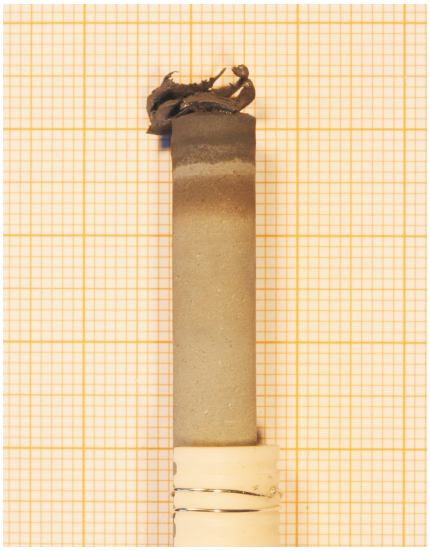

Abbildung 5.17: Infiltrierter $CuAlO_2$–Keimstab mit erstarrtem Cu_2O–Pellet

In weiteren Experimenten wurde versucht, durch ein Wiederverwenden des Keim– und Vorratsstabes einen verdichteten Bereich zu erzeugen. Für die Schmelzzone wurde ein neues Pellet verwendet. Problematisch ist, dass die Stäbe partiell eine andere ungleichmäßige Zusammensetzung aufweisen und dadurch nicht mehr homogen sind. Es gelang jedoch auf diese Weise die Schmelzzone bis zu zwei Tage stabil zu halten. Aufgrund der geringen Löslichkeit und des kleinen Züchtungsbereiches wurden die Stäbe mit 0,2–0,1 mm/h durch die Schmelzzone gefahren. Zu beachten war, dass die Absorption in der Schmelze größer ist als im Pellet, sodass nach dessen Aufschmelzen die Leistung nachgeregelt werden musste. Abbildung 5.18 zeigt das gezüchtete Material am Keimstab und den zugehörigen Vorratsstab nach zweitägiger Züchtungsdauer. Auf den ersten Blick sind keine einkristallinen Bereiche erkennbar. Beim Vorratsstab ist ein Bereich mit kleinerem Durchmesser zu sehen. An dieser Stelle hat sich im Verlauf der Züchtung eine zweite Schmelzzone gebildet. Der Grund dafür liegt in

der inhomogenen Zusammensetzung aufgrund des „Aufsaugens“ der Schmelzzone. Eine langzeitstabile Züchtung ist mit den in dieser Arbeit verwendeten Stäben nicht möglich.

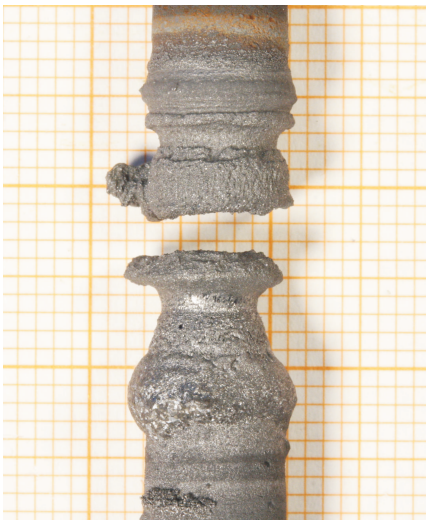

Abbildung 5.18: Vorrats (oben)– und Keimstab (unten) nach 2–tägiger Züchtungsdauer in der OFZ

Im Querschnittsschliff des unteren Stabes erkennt man deutlich, wie stark die Schmelze in den Keimstab infiltriert ist (Abb. 5.19). Der gezüchtete Bereich setzt sich aus Kristalliten und einer Matrixstruktur zusammen. Ein Elementmap mittels Röntgenfluoreszenz zeigt, dass es sich bei den Kristalliten um $CuAlO_2$ handelt (Abb. 5.20). Die Matrix besteht lediglich aus Kupferoxid.

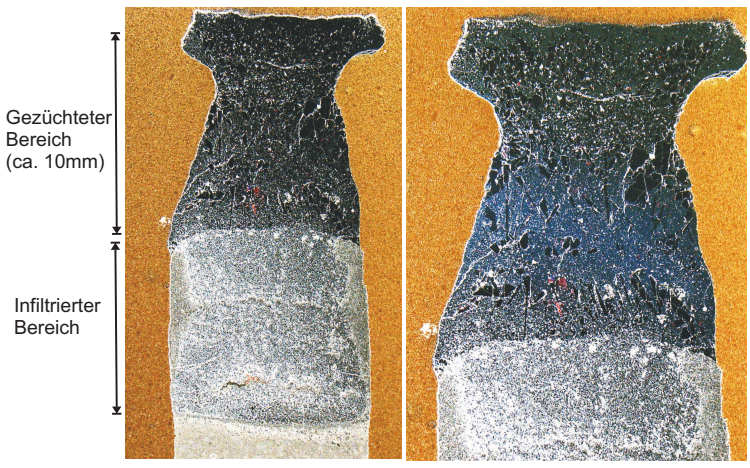

Abbildung 5.19: Querschnitt des Keimstabes aus Abb. 5.18

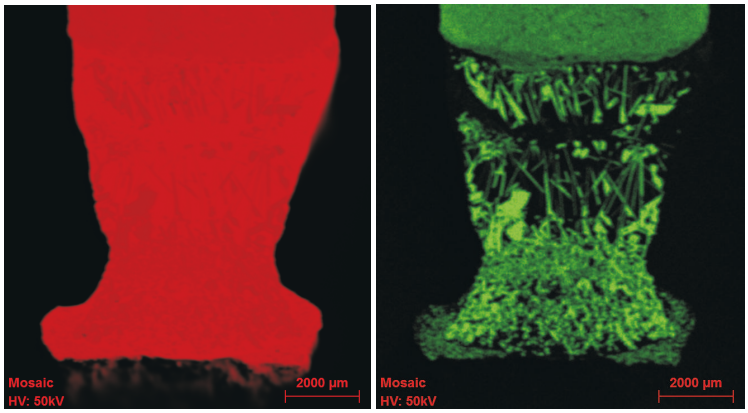

Abbildung 5.20: RFA–Elementmap des Querschnittes aus Abbildung 5.19. In rot dargestellt das Element Kupfer, in grün dargestellt das Element Aluminium

Die nicht ausreichende Dichte der Stäbe und die damit verbundene Änderung der Zusammensetzung durch Infiltration machen eine Einkristallzüchtung selbst mit geringen Züchtungsraten unmöglich. Bei Züchtungen anderer Delafossitzusammensetzungen, wie zum Beispiel $YCuO_2$ und $LaCuO_2$, wird ebenfalls die Wichtigkeit der möglichst hohen Dichte der Sinterstäbe betont und in diesem Zusammenhang eine andere Ausgangszusammensetzung genutzt [66, 70]. Im Falle von $YCuO_2$ wurden Stäbe der Zusammensetzung $Y_2Cu_2O_5$ verwendet und äquivalent dazu, beim $LaCuO_2$, eine Zusammensetzung von $La_2Cu_2O_5$. Bei den verwendeten Ausgangsmaterialien Cu_2O und Al_2O_3 dieser Arbeit ist die Möglichkeit eine höhere Sinterdichte zu erzeugen, durch den Schmelzpunkt von $CuAlO_2$ bei 1260 °C limitiert. Eine Nutzung des sogenannten „Spark Plasma Sinterverfahrens“ (1100 °C, 24 h) kann Materialdichten bis zu 95 % erzielen [66]. In Verbindung mit einer Druckeinwirkung sind sogar 97,7 % möglich [71]. Unter Verwendung von Magnesium als Sinterhilfe und mittels „Pulsed Electric Current Sintering (PECS)“ lassen sich sogar Sinterdichten von bis zu 99,8 % erreichen [72]. Diese Sintermethoden standen im Rahmen dieser Arbeit nicht zur Verfügung, sollten jedoch in jedem Falle für eine erfolgreiche TSFZ–Züchtung bei der Präparation genutzt werden.

Um eine Einkristallzüchtung des Delafossits zu ermöglichen, erfolgte in weiteren Versuchen eine Konzentration auf das ternäre System Cu_2O–Fe_2O_3–Al_2O_3 konzentriert. Durch eine Zugabe von Fe_2O_3 kann zum einen die Dichte der Stäbe erhöht werden, zum anderen wird das Züchtungsfenster des Delafossits vergrößert. Park et al. untersuchten die Eigenschaften von $CuAlO_2$ bei einer Zugabe von Fe_2O_3 und stellten fest, dass das Eisenoxid als Sinterhilfe dient, indem es zum Kornwachstum

beiträgt [73]. Bei einer Zusammensetzung von $CuAl_{0,8}Fe_{0,2}O_2$ ließ sich bereits eine Sinterdichte von 89,9 % erreichen. Die Zugabe von Fe_2O_3 bewirkt eine Erhöhung des Diffusionskoeffizienten, wodurch sich die Porenräume schneller zusammenziehen [73]. Mit zunehmendem Eisenoxidgehalt sinkt außerdem sowohl die Schmelztemperatur als auch die Temperatur bei der die Festkörperreaktion eintritt [73]. Aufgrund der Erniedrigung der Liquidustemperatur, kann die Züchtung in der Optical Floating Zone–Anlage dahingehend vereinfacht werden, dass ohne Lösungszonenpellet gearbeitet werden kann.

Die Züchtung einkristalliner ternärer Delafossitverbindungen ist aus der Literatur bisher lediglich für $CuFe_{1-x}Ga_xO_2$ bekannt [57]. Song et al. machten sich den geringeren Schmelzpunkt des Eisenoxids zunutze und züchteten $CuFe_{1-x}Ga_xO_2$ verschiedener Zusammensetzungen ohne Verwendung eines Lösungszonenpellets. Kristalle mit dem größten Galliumoxidgehalt hatten einen x–Wert von 0,12. Die Züchtung erfolgte in einer Argonatmosphäre mit einer Ziehrate von 0,5 mm/h. Um einen stabilen Züchtungsverlauf zu erhalten und eine Reduktion zum Fe_3O_4 zu vermeiden, musste die Leistung während der Züchtung angepasst werden (Senkung um etwa 4–5 %).

Die Züchtung ternärer Delafossitverbindungen ist in der Theorie auch für andere dreiwertige Kationen möglich. Die Struktur ermöglicht den Einbau trivalenter Kationen mit einem Radius von 0,5 bis über 1,0 Angström [27]. Durch eine Kombination der Kationen zu $A(B'^{3+}, B''^{3+})O_2$–Verbindungen, lassen sich die Eigenschaften der Delafossite vereinen. Jedoch ist lediglich in Verbindung mit Fe_2O_3 eine wesentliche Erniedrigung der Liquiduskurve möglich und dadurch eine Züchtung ohne Lösungszone.

$CuFeO_2$–Einkristalle wurden von Zhao et al. erfolgreich mit der OFZ–Methode gezüchtet [55, 56]. Während der Züchtung wurde ein Argonfluss von 300 ml/min und eine Ziehrate von 0,5–3 mm/h genutzt. Die Kristalle hatten eine Länge von 10–30 mm und einen Durchmesser von 5–8 mm.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden zunächst Züchtungsversuche mit der Zusammensetzung $CuAl_{0,5}Fe_{0,5}O_2$ durchgeführt. Bei der Züchtung ohne Lösungszonenpellet konnte die Infiltration des Vorratsstabes vermieden werden. Jedoch zeigte sich während der Experimente ein deutliches Abdampfen des Kupferoxids aufgrund der noch zu hohen Liquidustemperatur der Verbindung. Das Abdampfen führte wiederum zu einer Erhöhung des Aluminiumoxidgehaltes, wodurch sich die Schmelztemperatur zusätzlich erhöht. Die stöchiometrische Verbindung scheint für eine Züchtung ohne Lösungszone nicht geeignet zu sein. Daher wurde in weiteren Versuchen der Kupferoxid– und der Eisenoxidanteil in der Zusammensetzung erhöht.

Die Züchtungsexperimente mit der Zusammensetzung $Cu_{0,6}Al_{0,12}Fe_{0,28}O_{0,9}$ zeigten sich stabiler. Zunächst wurde ein Versuch mit einer Ziehrate von 10 mm/h durchgeführt, um das Materialverhalten der Verbindung zu testen. Anschließend orientierten sich die Experimente an den aus der Literatur bekannten Züchtungsexperimenten des $CuFeO_2$ mit einer Ziehrate von 1 mm/h. Abbildung 5.21 zeigt einen Vergleich der gezüchteten Materialien mit 10 mm/h und 1 mm/h.

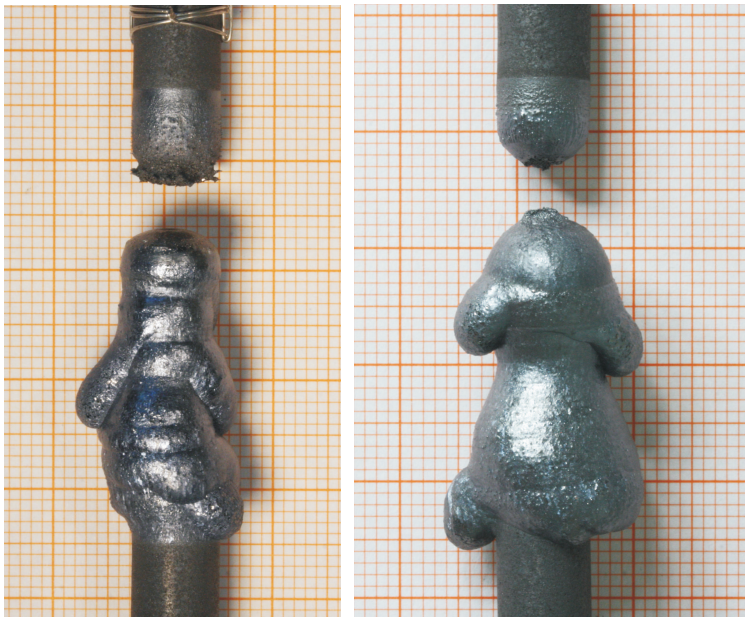

Abbildung 5.21: OFZ–Versuche mit der Zusammensetzung $Cu_{0,6}Al_{0,12}Fe_{0,28}O_{0,9}$. Züchtungsrate links: 1 mm/h, rechts: 10 mm/h

An den gezüchteten Materialien sind heruntergelaufene Schmelztropfen erkennbar. Während der Züchtung kam es zum plötzlichen Auslaufen der Schmelzzone. Anschließend wurde erneut angeimpft. RFA–Messungen der Querschnitte zeigen, dass der Grund für das Auslaufen in einer Änderung der Zusammensetzung der Schmelzzone liegt (Abb. 5.22). Im Verlauf der Züchtung kristallisiert das Aluminiumoxid aufgrund seines höheren Schmelzpunktes zuerst aus. Dadurch wird die Schmelze eisenoxidreicher. Besonders deutlich zu erkennen ist dies am Querschnitt der Züchtung mit einer Rate von 1 mm/h. Die Einschnittsbereiche, in denen erneut angeimpft wurde, sind Al_2O_3–arm und dafür Fe_2O_3–reich. Diese Bereiche haben die Zusammensetzung des zurückgebliebenen Schmelzfilmes nach dem Auslaufen der Schmelzzone. Um die Schmelzzone stabil zu halten, müsste im Verlauf der Züchtung die Leistung verringert werden, sodass die Viskosität nicht zu stark abnimmt. Bei der Messung

unten rechts in Abbildung 5.22 handelt es sich um ein sogenanntes „Bragg–peak–mapping“ [74] gemessen mit der „energy dispersive Laue mapping technique“ [75]. Diese Messmethode ermöglicht mithilfe von Bragg–Reflexionen die Darstellung von Korngrenzen und Identifizierung von Kristalliten gleicher Orientierung (dargestellt in der selben Farbe). Die Messung der Querschnitte zeigt zwar eine Verbesserung in der Korngröße bei der Züchtungsrate von 1 mm/h im Vergleich zu 10 mm, jedoch ist das Ergebnis nicht vielversprechend für weitere Züchtungsexperimente. Eine geringere Züchtungsrate würde zwar zu einem geringfügig vergrößertem Kornwachstum führen, jedoch nicht zur Einkristallzüchtung. Die Löslichkeits– und Transportbedingungen scheinen auch bei geringerem Al_2O_3–Gehalt nicht geeignet zu sein für eine Einkristallzüchtung. Auch ist es schwierig die Gleichgewichtsbedingungen in der Schmelzzone einzustellen.

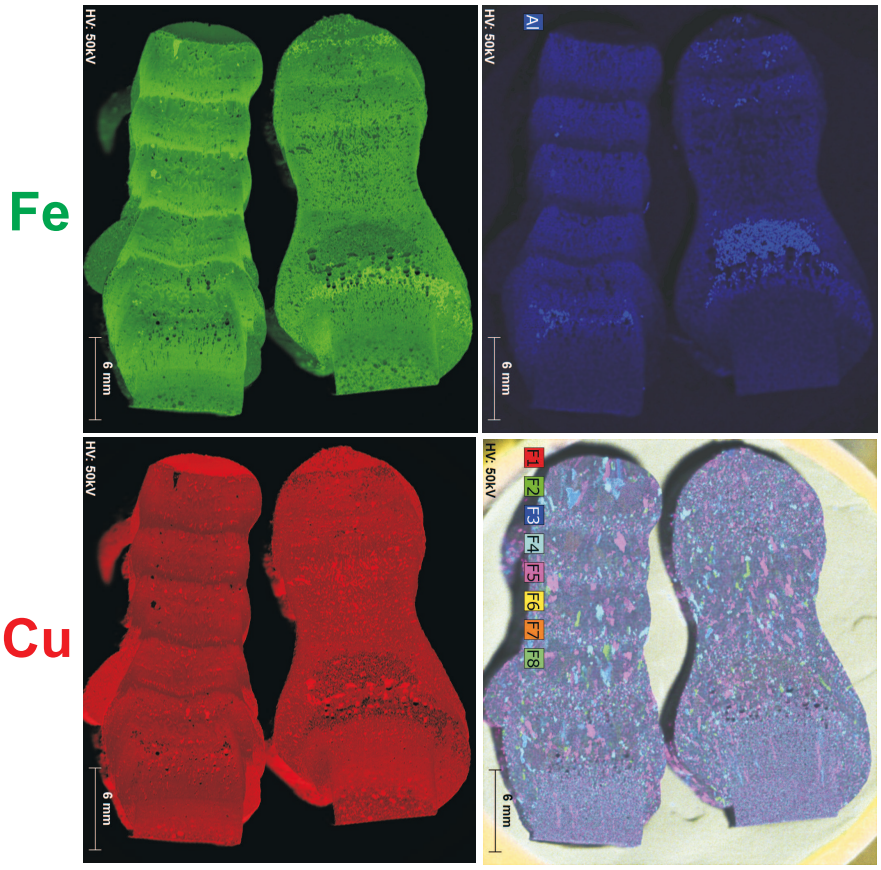

Abbildung 5.22: RFA–Messungen der Querschnitte aus Abbildung 5.21. Rot= Kupfer, grün = Eisen, blau = Aluminium. Unten rechts ist eine Darstellung der Bragg–Reflexionen

Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftliche Mitarbeiterin am Leibniz–Institut für Kristallzüchtung in Berlin. Das Ziel der Arbeit war Bedingungen zu definieren, unter denen $CuAlO_2$–Einkristalle aus dem Eigenfluss gezüchtet werden können. Zusätzlich wurden Untersuchungen zum Mischkristallsystem $CuAlO_2$–$CuFeO_2$ gemacht. Mithilfe thermodynamischer Messungen (DTA–TG) und Modellierungen mittels FactSage [34] konnte das ternäre System Al_2O_3–Cu–CuO sowie das pseudobinäre System Cu_2O–Al_2O_3 neu kalkuliert werden. Außerdem wurde erstmals das ternäre System Cu_2O–Fe_2O_3–Al_2O_3 und das Mischkristallsystem $CuAlO_2$–$CuFeO_2$ berechnet. Für die Erstellung der Phasendiagramme wurden im Programm FactSage eigene Datenbanken angelegt, in denen vorhandene Daten an gewonnene Messdaten angeglichen und nicht existierende Phasen erstellt werden konnten. Der Züchtungsbereich des $CuAlO_2$–Delafossits konnte zwischen etwa 1–2 mol% Al_2O_3 in Cu_2O eingegrenzt werden. Anhand der Ergebnisse aus den DTA–TG–Messungen konnten außerdem Aussagen zu einer geeigneten Züchtungsatmosphäre getroffen werden. Es zeigte sich, dass kupferoxidreiche Schmelzen in Platintiegeln stabil gehalten werden können, wenn in der Atmosphäre 15–21 % Sauerstoff vorhanden ist. Bei niedrigeren Sauerstoffpartialdrücken wird zu viel elementares Kupfer gebildet und der Tiegel wird aufgrund einer Kupfer–Platin–Legierung angegriffen. Höhere Sauerstoffpartialdrücke führen zu einer Kristallisation des Spinelltyps $CuAl_2O_4$ anstelle von $CuAlO_2$. Im Falle einer $(CuAl_xFe_{1-x})_{1-y}O_{2+y}$–Mischkristallzüchtung müssen bei der Wahl der Atmosphäre neben den Oxidationszuständen des Kupferoxids (Cu_2O und CuO) ebenfalls die des Eisenoxids (FeO, Fe_2O_3 und Fe_3O_4) beachtet werden. An Luft ist hier die Spinellphase anstelle der Delafossitphase stabil, daher sollten reduzierendere Bedingungen als bei der reinen $CuAlO_2$–Züchtung verwendet werden. Vorteilhaft bei der Mischkristallzüchtung ist, dass sich zum einen der Züchtungsbereich vergrößert und zum anderen der Schmelzpunkt der Delafossitphase herabgesetzt wird.

Für die Züchtung der Materialien kamen verschiedene Kristallzüchtungsmethoden zum Einsatz. Die Züchtung in Tiegeln erfolgte mit (Czochralski/Top Seeded Solution Growth–Methode) und ohne Keimvorgabe (Spontane Kristallisation durch Abkühlen der Schmelzlösung im Muffelofen). Als tiegelfreie Alternative wurde eine Optical Floating Zone–Anlage gewählt.

Die bisher größten $CuAlO_2$–Einkristalle konnten in dieser Arbeit gezüchtet werden. Ausschlaggebend dafür war, dass die Züchtung unter den in dieser Arbeit optimierten Bedingungen. Die plättchenförmigen Kristalle haben eine Größe von 5 mm in [100] bzw. [010] und wurden durch spontane Kristallisation in einem Platintiegel an Luft gezüchtet. Die Züchtung mittels Keimvorgabe nach Czochralski/TSSG und auch die OFZ–Züchtung gestaltet sich aufgrund des kleinen $CuAlO_2$–Züchtungsfensters als schwierig. In diesen Experimenten konnten keine größeren Kristalle erzielt werden. Die $(CuAl_xFe_{1-x})_{1-y}O_{2+y}$–Mischkristallzüchtung in der OFZ–Anlage scheint aufgrund vereinfachter Züchtungsbedingungen (breiteres Züchtungsfenster bei niedrigerer Temperatur) vielversprechender zu sein.

Kapitel 6

Ausblick

Diese Arbeit leistet einen Beitrag zur Einkristallzüchtung transparenter p–typ–Halbleiter. Dabei konnten wichtige Erkenntnisse zur Züchtung von Materialien mit verschiedenen Oxidationsstufen gewonnen werden. Speziell bei der Züchtung kupferoxidhaltiger Verbindungen (insbesondere Cu–Delafossite) können die Ergebnisse dieser Arbeit berücksichtigt werden. Es ist bemerkenswert, dass sämtliche Kristallisationsvorgänge in den betrachteten Systemen gleichzeitig chemische Reaktionen sind; denn während die pseudobinären Verbindungen $CuAlO_2$ bzw. $CuAl_2O_4$ nur 1– bzw. 2–wertiges Kupfer enthalten, liegen in den damit im Gleichgewicht stehenden Schmelzen stets beide Wertigkeiten (unter Umständen zusätzlich noch metallisches Kupfer) vor. Insbesondere bei der Kristallisation des Delafossits muss zur Wahrung des Gleichgewichts in der Schmelze stets freier Sauerstoff gebildet werden, was durch DTA/TG-Messungen auch experimentell nachgewiesen wurde. Die Bildung des Gases an der Phasengrenze wird in jedem Falle ungestörtes Kristallwachstum behindern.

Für die Verwendung als p–typ–Halbleiter in der oxidischen beziehungsweise transparenten Elektronik gilt es die Kristallitgröße zum einen zu vergrößern, zum anderen sollten die Kristalle frei von Rissen sein. Dafür muss die Züchtung nach dem Czochralski/TSSG–Verfahren oder der OFZ–Methode optimiert werden. Die Kristalle müssen in jedem Fall vor dem Erstarren des Lösungsmittels separiert werden, um die Rissbildung durch unterschiedliche Ausdehnungskoeffizienten zu vermeiden. Gelingt dies, können physikalische Messungen (z.B. zur elektrischen und thermoelektrischen Leitfähigkeit) an den Kristallen vorgenommen werden. Die Leitfähigkeit kann, sobald die Züchtung reproduzierbar ist, durch Dotierung verbessert werden. Für die Dotierung kommt insbesondere Magnesium in Betracht [27, 76]. Untersuchungen zur Dotierung in Einkristallen liegen bislang nicht vor und sind deshalb von

großem Interesse.

Die $CuAlO_2$–Züchtung nach dem Czochralski/TSSG–Verfahren ist als kritisch zu werten, da aufgrund des kleinen Züchtungsfensters, zu geringen Löslichkeiten und Transportraten kaum ausreichend große Kristalle erzielt werden können. Die Verwendung von Bleioxid (PbO) als potenziell geeignetes Lösungsmittel sollte aufgrund der Toxizität kritisch gesehen werden.

Für die $CuAlO_2$–Züchtung in der OFZ–Anlage ist es in jedem Fall nötig, die Sinterdichte der Ausgangsstäbe zu erhöhen. Dafür müssen spezielle Sintermethoden wie beispielsweise das „Spark–Plasma–Sinterverfahren“ angewandt werden. Die Züchtung von $(CuAl_xFe_{1-x})_{1-y}O_{2+y}$–Mischkristallen erscheint aufgrund des geringeren Schmelzpunktes, der verbesserten Stabsinterdichte sowie des größeren Züchtungsbereiches vielversprechender. Dabei ist immer ein Kompromiss zwischen der hohen Transparenz des $CuAlO_2$ bei moderater elektrischer Leitfähigkeit und der geringeren Transparenz des $CuFeO_2$ bei höherer elektrischer Leitfähigkeit einzugehen. Eine geringere Züchtungsrate zeigt eine Verbesserung in der Korngröße, jedoch muss die Rate noch deutlich verringert werden. Zur Vermeidung der Ausbildung einer zweiten Schmelzzone bei geringerer Ziehrate, kann eine Züchtung in Betracht gezogen werden, bei der die Schmelzzone durch Laserstrahlen anstelle von Halogenlampen erzeugt wird. Zur Optimierung der Mischkristallzüchtung kann außerdem auf das TSFZ–Verfahren (mit Lösungszonenpellet) zurückgegriffen werden.

Für den Einsatz von p–leitenden Materialien als transparente Halbleiter–Bauelemente sind zukünftig noch intensive Forschungen notwendig. Speziell im Bereich der Einkristallzüchtung stehen noch viele Fragestellungen offen. Ein Anstoß auf dem Gebiet der Delafossit–Einkristallzüchtung ist mit dieser Arbeit gesetzt. Es muss allerdings konstatiert werden, dass zur Verfügung stehende Züchtungsfenster zwischen eutektischem und peritektischem Punkt im System Cu_2O-Al_2O_3 wesentlich kleiner ist als durch die Arbeit von Gadalla, White [23] zu erwarten war. Es sollte also nicht erwartet werden, dass Einkristalle technisch relevanter Dimension herstellbar sind.

Literaturverzeichnis

[1] Nandy, S. ; Banerjee, A. N. ; Furtunato, E. ; Martins, R.: A Review on Cu_2O and CuI-Based p-Type Semiconducting Transparent Oxide Materials. In: *Rev. Adv. Sci. Eng.* 2, No. 4 (2013)

[2] Galazka, Zbigniew: Growth Measures to Achieve Bulk Single Crystals of Transparent Semiconducting and Conducting Oxides. In: Rudolph, P. (Hrsg.): *Handbook of Crystal Growth (Second Edition).* Boston : Elsevier, 2015. – ISBN 978–0–444–63303–3, S. 209–240

[3] Klimm, D.: Electronic materials with a wide band gap: recent developments. In: *IUCrJ* 1 (2014), S. 281–290

[4] Schulz, C. ; Ulrich, S. ; Szyszka, B.: p-TCOs für transparente Elektronik. In: *Vakuum in Forschung und Praxis – VIP Journal* 24 (2012), Nr. 4, S. 12–16

[5] Kawazoe, H. ; Yasukawa, M. ; Hyodo, H. ; Kurita, M. ; Yanagi, H. ; Hosono, H.: P-type electrical conduction in transparent thin films of $CuAlO_2$. In: *Nature* 389 (1997), S. 939–942

[6] Banerjee, A. N. ; Nandy, S. ; Ghosh, C. K. ; Chattopadhyay, K. K.: Fabrication and characterization of all-oxide heterojunction p-$CuAlO_{2+x}$/n-$Zn_{1-x}Al_xO$ transparent diode for potential application in “invisible electronics". In: *Thin Solid Films* 515 (2007), S. 7324–7330

[7] Liu, Q. J. ; Liu, Z. T.: Theoretical insights into structural-electronic relationships and relative stability of the Cu-, Al- and O-terminated $CuAlO_2(0001)$ surfaces. In: *Vacuum* 107 (2014), S. 90–98

[8] Banerjee, A. N. ; Chattopadhyay, K. K.: In: *P-Type Transparent Semiconducting Delafossite $CuA1O_{2+x}$ Thin Film.* New York : Nova Science Publishers, Inc., 2009

[9] Hautier, G. ; Miglio, A. ; Ceder, G. ; Rignanese, G. M. ; Gonze, X.: Identification and design principles of low hole effective mass p-type transparent conducting oxides. In: *Nature communications* 4 (2013), S. 2292

[10] Ishiguro, T. ; Ishizawa, N. ; Mizutani, N. ; Kato, M. ; Tanaka, K. ; Marumo, F.: Charge–Density Distribution in Crystals of $CuAlO_2$ with d–s Hybridization. In: *Acta Cryst.* 39 (1983), S. 564–569

[11] Gong, H. ; Wang, Y. ; Luo, Y.: Nanocrystalline p–type transparent Cu–Al–O semiconductor prepared by chemical–vapor deposition with cu.acac.2 and al.acac.3 precursors. In: *Appl. Phys. Lett* 76 (2000), S. 3959

[12] Yanagi, H. ; Inoue, S. I. ; Ueda, K. ; Kawazoe, H. ; Hosono, H. ; Hamada, N.: Electronic structure and optoelectronic properties of transparent p-type conducting $CuAlO_2$. In: *J. Appl. Phys.* 88 (2000), S. 4159

[13] Liu, S. ; Wu, Z. ; Zhang, Y. ; Yao, Z. ; Fan, J. ; Zhang, Y. ; Hu, J. ; Zhang, P. ; Shao, G.: Strong temperature–dependent crystallization, phase transition, optical and electrical characteristics of p–type $CuAlO_2$ thin films. In: *Phys. Chem. Chem. Phys.* 17 (2015), S. 557

[14] Shahriari, D. Y. ; Barnabè, A. ; Mason, T. O. ; Poeppelmeier, K. R.: A High-Yield Hydrothermal Preparation of $CuAlO_2$. In: *Inorganic Chemistry* 40 (2001), S. 5734–5735

[15] Lee, M. S. ; Kim, T. Y. ; Kim, D.: Anisotropic electrical conductivity of delafossite-type $CuAlO_2$ laminar crystal. In: *Applied Physics Letters* 79 (2001), S. 2028–2030

[16] Yoon, J. S. ; Nam, Y. S. ; Baek, K. S. ; Park, C. W. ; Ju, H. L. ; and S. K. Chang: Growth and properties of transparent conducting $CuAlO_2$ single crystals by a flux self-removal method. In: *J. Crystal Growth* 366 (2013), S. 31–34

[17] Ishiguro, T. ; Kitazawa, A. ; Mizutani, N. ; Kato, M.: Single-crystal growth and crystal structure refinement of $CuAlO_2$. In: *J. Solid State Chem.* 40 (1981), S. 170–174

[18] Brahimi, R. ; Rekhila, G. ; Trari, M. ; Bessekhouad, Y.: Crystal growth and transport properties of $CuAlO_2$ single crystal. In: *Crystallography Reports* 59 (2014), S. 1088–1092

[19] Schultze, D.: Applications of differential thermal analysis to the preparation of single crystals. In: *thermochimica acta* 190 (1991), S. 77–110

[20] Mudenda, S. ; Kale, G. M. ; Hara, Y. R. S.: Rapid synthesis and electrical transition in p-type delafossite $CuAlO_2$. In: *J. Mater. Chem. C* 2 (2014), S. 9233–9239

[21] Yamada, Y. ; Shiohara, Y.: Continuous crystal growth of $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ by the modified top-seeded crystal pulling method. In: *Physica C: Superconductivity* 217 (1993), S. 182–188

[22] Tao, Y. K. ; Chen, H. C. ; Martini, L. ; Bechtold, J. ; Huang, Z. J. ; Hor, P. H.: Crystal growth of $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ and reaction of gold crucible with Ba-Cu-rich flux. In: *J. Crystal Growth* 114 (1991), S. 279–282

[23] Gadalla, A. M. M. ; White, J.: Equilibrium Relationships in the System CuO–Cu_2O–Al_2O_3. In: *Trans. Brit. Ceram. Soc.* 63 (1964), S. 39–62

[24] Jacob, K. T. ; Alcock, C. B.: Thermodynamics of $CuAlO_2$ and $CuAl_2O_4$ and Phase Equilibria in the System Cu_2O–CuO-Al_2O_3. In: *Journal of the American Ceramic Society* 58 (1975), S. 192–195

[25] Misra, S. K. ; Chaklader, A. C. D.: The System Copper Oxide–Alumina. In: *Journal of the American Ceramic Society* 46 (1963), S. 509–509

[26] *Mineral Data Publishing* version 1 (2001–2005)

[27] Marquard, M. A. ; Ashmore, N. A. ; Cann, D. P.: Crystal chemistry and electrical properties of the delafossite structure. In: *Thin Solid Films* 496 (2006), S. 146–156

[28] Park, S. ; Keszler, D. A.: Synthesis of 3R–$CuMO_{2+\rho}$ (M=Ga, Sc, In). In: *Journal of Solid State Chemistry* 173 (2003), S. 355–358

[29] Koehler, B. U. ; Jansen, M.: Darstellung und Strukturdaten von Delafossiten $CuMO_2$ (M=Al, Ga, Sc, Y). In: *Z. anorg. allg. Chem.* 543 (1986), S. 73–80

[30] Momma, Koichi ; Izumi, Fujio: VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data. In: *Journal of Applied Crystallography* 44 (2011), S. 1272–1276

[31] Kluge, G. ; Neugebauer, G.: In: *Grundlagen der Thermodynamik.* Berlin : VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, 1976

[32] Klimm, D.: Phase Equilibria. In: Nishinaga, T. (Hrsg.): *Handbook of Crystal Growth (Second Edition).* Boston : Elsevier, 2015, S. 85–136

[33] Wilke, K. T. ; Bohm, J.: In: *Kristallzüchtung.* Berlin : VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, 1973

[34] www.factsage.com: *FactSage 7.1.* GTT Technologies, Kaiserstr. 100, 52134 Herzogenrath, Germany, 2017

[35] Bohm, J.: In: *Kristallzüchtung.* Berlin : VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, 1988

[36] Friedrich, J. ; von Ammon, W. ; Müller, G.: Czochralski Growth of Silicon Crystals. In: Rudolph, Peter (Hrsg.): *Handbook of Crystal Growth (Second Edition).* Boston : Elsevier, 2014, S. 46–98

[37] Dabowska, H. A. ; Dabowski, A. B.: Floating Zone Growth of Oxides and Metallic Alloys. In: Rudolph, Peter (Hrsg.): *Handbook of Crystal Growth (Second Edition).* Boston : Elsevier, 2014, S. 282–326

[38] Well, N. van: Innovative und interdisziplinäre Kristallzüchtung. In: *Springer Spektrum* (2016)

[39] Meyer, K.: In: *Physikalisch-chemische Kristallographie.* Leipzig : Dt. Verl. für Grundstoffindustrie, 1977

[40] Benz, K. W. ; Neumann, W. ; Mogilatenko, A.: In: *Introduction to Crystal Growth and Characterization.* Weinheim : Wiley–VCH, 2014

[41] Haferkamp, S.: *Erkenntnisgewinne aus der Kristallgenese.* Universität Duisburg–Essen : Dissertation, 2010

[42] Bugaris, D. E. ; Loye, H. C.: Auf der Suche nach neuen Materialien: Kristallzucht von quaternären und höherwertigen Oxiden in Flussmitteln. In: *Angewandte Chemie* (2012), S. 3844–3876

[43] Klimm, D. ; Schmidt, M. ; Wolff, N. ; Guguschev, G. ; Ganschow, S.: On melt solutions for the growth of $CaTiO_3$ crystals. In: *J. Cryst. Growth* 486 (2018), S. 117–121

[44] Schwabe, L.: Thermoanalyse. In: *Moderne Arzneiformen und Pharmazeutische Technologie* (2012)

[45] Dunn, C. G. ; Koch, E. F.: Comparison of dislocation densities of primary and secondary recrystallization grains of Si–Fe. In: *Acta Metall.* 5 (1957), S. 548–554

[46] Dlubek, G.: In: *Untersuchungsverfahren.* Leipzig : VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, 1983

[47] Buhl, J. C.: Begleitendes Manuskript zur Vorlesung Technische Mineralogie. In: *Leibniz Universität Hannover* (2012)

[48] Wolff, N.: *Einfluss der Syntheseparameter auf die Kristallitgröße von NaCl–Sodalith.* Leibniz-Universität Hannover : Masterarbeit, 2015

[49] Borchardt-Ott, W.: In: *Kristallographie, vierte Auflage.* Berlin, Heidelberg, New York : Springer Verlag, 1993

[50] Fischer, H.: https://www.helmut-fischer.de/de/deutschland/fachwissen/methoden/material-und-werkstoffpruefung/roentgenfluoreszenz2/. (Aufgerufen am 18.10.2018)

[51] Wolff, N. ; Klimm, D. ; Siche, D.: Thermodynamic investigations on the growth of $CuAlO_2$ delafossite crystals. In: *J. Solid State Chem.* 258 (2018), S. 495–500

[52] Abe, T. ; Sundman, B. ; Onodera, H.: Thermodynamic assessment of the Cu–Pt system. In: *J. of Phase Equilibria and Diffusion* 27 (2006), S. 5–13

[53] Schramm, L. ; Behr, G. ; Löser, W. ; Wetzig, K.: Thermodynamic Reassessment of the Cu–O Phase Diagram. In: *J. Phase Equilib. Diff.* 26 (2005), S. 605–612

[54] Kosenko, A. V. ; Emel'chenko, G. A.: Equilibrium Phase Relationships in the System Cu–O under High Oxygen Pressure. In: *Journal of Phase Equilibria* 22 (2001)

[55] Zhao, T. R. ; Hasegawa, M. ; Takei, H.: Crystal growth and characterization of cuprous ferrite ($CuFeO_2$). In: *J. Crystal Growth* 166 (1996), S. 408–413

[56] Zhao, T. R. ; Hasegawa, M. ; Masayoshi, K. ; Takei, H.: Crystal growth of $CuFeO_2$ by the floating zone method. In: *J. Crystal Growth* 148 (1995), S. 189–192

[57] Song, J. D. ; Wu, J. C. ; Rao, X. ; Li, S. J. ; Zhao, Z. Y. ; Liu, X. G. ; Zhao, X. ; Sun, X. F.: Single crystal growth of $CuFe_{1-x}Ga_xO_2$ by the optical floating–zone method. In: *Journal of Crystal Growth* 446 (2016), S. 79–84

[58] Benkowsky, G.: In: *Induktionserwärmung*. Berlin/DDR : VEB Verlag Technik, 1973, S. 209–240

[59] http://www.glaskomponenten.de/MetalleImGlastechnischenBereich. (Aufgerufen am 15.01.2019)

[60] https://de.wikipedia.org/wiki/Temperaturkoeffizient. (Aufgerufen am 15.01.2019)

[61] Schmitz, W. ; Trauzeddel, D.: https://blogs.hrz.tu-freiberg.de/giesserei/moderne-induktionsofentechnik-zum-recyclen-von-feinstueckigen-schrotten/. (Aufgerufen am 14.11.2018)

[62] Erb, A.: The Impact of Crystal Growth, Oxygenation and Microstructure on the Physics of the Rare Earth (123) Superconductors. In: *Habilitation* (1999)

[63] Erb, A.: *persönliche Mitteilung*. 11.04.18

[64] Trojer, F.: Die oxydischen Kristallphasen der anorganischen Industrieprodukte: (OH)– und H_2O– freie Verbindungen. Optische, röntgenographische und physikalisch–chemische Bestimmungsdaten. In: *Schweizerbart, E* (1963)

[65] Crystal Systems Corp.: http://www.crystalsys.co.jp/pdf/fzmethod.pdf. In: *Technical Report* (aufgerufen am: 21.11.2018)

[66] Isawa, K. ; Nagano, M. ; Yamada, K.: Crystal Growth of $YCuO_2$ delafossite containing triangular Cu planes. In: *Journal of Crystal Growth* (2002), S. 783–786

[67] Telle, R.: Keramik. In: *Springer–Verlag* (2007), S. 313–380

[68] Liou, Y. C. ; Lee, U. R.: Non–calcining process for $CuAlO_2$ and $CuAl_{0.9}Ca_{0.1}O_2$ ceramics. In: *Journal of Alloys and Compounds* 467 (2009), S. 496–500

[69] Kracum, M. ; Kundu, A. ; Harmer, M. P.: Novel interpenetrating Cu–Al_2O_3 structures by controlled reduction of bulk $CuAlO_2$. In: *J. Mater. Sci* (2015), S. 1818–1824

[70] Mohan, A. ; Büchner, B. ; Wurmehl, S. ; Hess, C.: Growth of single crystalline delfaossite $LaCuO_2$ by the travelling–solvent floating zone method. In: *Journal of Crystal Growth* 402 (2014), S. 304–307

[71] Lu, Y. ; Nozue, T. ; Feng, N. ; Sagara, K. ; Yoshida, H. ; Jin, Y.: Fabrication of thermoelectric $CuAlO_2$ and perfomance enhancement by high density. In: *J. Alloys and Compounds* 650 (2015), S. 558–563

[72] Liu, C. ; Morelli, D. T.: Thermoelectric Properties of Hot Pressed and PECS–Sintered Magnesium–Doped Copper Aluminium Oxide. In: *J. Electronic Materials* 40 (2011), S. 678–681

[73] Park, K. ; Ko, K. Y. ; Kwon, H. C. ; Nahm, S.: Improvement in thermoelectric properties of $CuAlO_2$ by adding Fe_2O_3. In: *J. Alloys and Compounds* 437 (2007), S. 1–6

[74] Guguschev, C. ; Tagle, R. ; Juda, U. ; Kwasniewski, A.: Microstructural investigations of $SrTiO_3$ single crystals and polysilicon using a powerful new X–ray diffraction surface mapping technique. In: *J. Appl. Cryst.* 48 (2015), S. 1883–1888

[75] Bruker: Fast crystal domain screening using the energy dispersive Laue mapping technique. In: *Lab Report XRF 463* (2018). – www.bruker.com/fileadmin/userupload/8-PDF-Docs/X-rayDiffractionElementalAnalysis/mXRF/LabReports/LRm4tornadoxrf463 crystaldomainslores.pdf, aufgerufen am: 29.11.18

[76] Nagarajan, R. ; Duan, N. ; Jayaraj, J. ; Li, K. ; Vanaja, K. ; Yokochi, A.: P-type conductivity in the delafossite structure. In: *Int. J. Inorg. Mater.* 3 (2001), S. 265–270

Abbildungsverzeichnis

2.1 Rhomboedrische (links) und hexagonale Delafossitstruktur (rechts) entlang der c–Achse. Blau dargestellt sind die Kupferatome, in rot die Sauerstoffatome und in graublau/gold die Aluminiumatome. Die Abbildungen wurden mit dem Programm VESTA [30] erstellt 8

2.2 Schematische Darstellung der chemischen Bindung zwischen einem Oxidion und einem Metallkation mit voller d–Schale nach [1] 9

2.3 Schematische Darstellung von stöchiometrischen (a) und nicht stöchiometrischen Kupferdelafossiten mit Sauerstoffüberschuss im Gitter (b) oder in den Zwischenräumen (c) [1] 11

2.4 Grundlegende Topologien binärer Phasendiagramme nach [32]. Links: Keine Mischbarkeit, Mitte: Eutektisches System, rechts: Mischkristallsystem 14

2.5 Kristallisation einer Schmelze mit der Zusammensetzung x_0 in einem Mischkristallsystem nach [32] 16

2.6 Gibbs-Dreieck mit einer intermediären Zusammensetzung X_A=0.6, X_B=0.3, X_C=0.1 nach [32] 17

2.7 Kupferoxid–Aluminiumoxid–Phasendiagramm an Luft [23] 19

2.8 Schematischer Aufbau einer Czochralski–Anlage nach [36] 21

2.9 Schematischer Aufbau einer Optical Floating Zone–Anlage nach [37]. Die ellipsoidalen Spiegel fokussieren das Licht, sodass eine Schmelzzone entsteht 22

2.10 Darstellung des Oswald–Miers–Bereiches zwischen der Löslichkeits– und der Überlöslichkeitskurve nach [40] 23

2.11 Abhängigkeit der freien Enthalpie von der Temperatur eines Kristalls und seiner Schmelze nach [39] 24

3.1 Schematischer Aufbau einer DTA–Anlage nach [44] mit Darstellung der Auswertung als Kurvenverlauf 27
3.2 Beugungsvorgang an einer Netzebenenschar nach W. L. Bragg (1912). Darstellung verändert nach [49] 28
3.3 Funktionsprinzip der Röntgenfluoreszenzanalyse nach [50]. Durch Anregung mittels primärer Röntgenstrahlung werden Elektronen aus den inneren Schalen herausgeschlagen. Die Leerstellen werden von Elektronen aus äußeren Schalen wieder gefüllt, wobei Fluoreszenzstrahlung (im Beispiel K_α, K_β) ausgesandt wird. 29

4.1 DTA(durchgezogen) und TG(gestrichelt)–Kurven zwischen 900 °C und 1300 °C für reines Cu_2O und eine 90/10–Mischung mit Al_2O_3. Die DTA–Peaks zwischen 1000 °C und 1150 °C sind mit Redoxprozessen verbunden (Masseänderung in der TG–Kurve) [51] 33
4.2 TG(gestrichelt)– und DTA(durchgezogen)–Kurven von Messungen mit unterschiedlichem Sauerstoffgehalt in der Atmosphäre. Dargestellt ist die Zeitspanne zwischen dem Aufheizen ab 900 °C und dem Abkühlen bis 800 °C. Während der Haltezeit bei 1200 °C kann ein stärkerer Masseverlust (TG) bei geringerem Sauerstoffpartialdruck verzeichnet werden, was auf die Cu–Bildung zurückzuführen ist. Bei höherem Sauerstoffpartialdruck (hier 50% und 100%) kristallisiert der Spinelltyp $CuAl_2O_4$ anstelle des Delafossits $CuAlO_2$ [51] 34
4.3 DTA–Platintiegel nach einer Messung in einer reinen Argonatmosphäre (a) und an Luft (b) 35
4.4 Darstellung des Systems Cu–Pt-O_2 mit den Koordinaten $T, \log[p_{O_2}]$. Die durchgezogenen Linien stellen die Annahme der Existenz der reinen Phasen CuO(s), Cu_2O(s,liq), Cu(s,liq) und Pt(s) dar. Die gestrichelten roten Linien zeigen die Veränderung des Diagramms unter Voraussetzung einer Cu–Pt–Legierungsbildung in der festen (id–ss) und in der flüssigen (id–melt) Phase [51] 36
4.5 DTA(durchgezogen)– und TG(gestrichelt)–Kurven für reines Cu_2O und Mischungen mit zunehmendem Al_2O_3–Gehalt (von oben nach unten). Alle Messungen wurden an Luft durchgeführt [51] 38
4.6 Mit FactSage kalkuliertes Cu–CuO–Phasendiagramm mit der Darstellung zur Verschiebung der Liquiduslinie bei verschiedenen Sauerstoffpartialdrücken (gestrichelte Linien) 40

4.7 Pseudobinäres Cu_2O–Al_2O_3–Phasendiagramm für $p_{O_2} = 0.21\,\text{bar}$ mit einem vergrößerten Ausschnitt des $CuAlO_2$–Liquidusbereiches [51] . 41
4.8 Ternäres Al_2O_3–Cu–CuO–Phasendiagramm (a) und der untere Bereich des Gibbs–Dreiecks mit $Cu_{0.96}Al_{0.08}O_{0.6}$ (rotes X) als Eckpunkt (b). Die Isothermen in (b) haben einen Abstand von 50 K. Der kälteste invariante Punkt 4 liegt bei 1170 K [51] 42
4.9 Spontane Kristallisation von $CuAlO_2$ im DTA–Tiegel. Das Experiment wurde mit 2 mol-% Al_2O_3 im Platintiegel an Luft durchgeführt [51] 42
4.10 Stabilitätsphasenfelder des Eisenoxids und Kupferoxids bei unterschiedlichen Temperaturen und Sauerstoffpartialdrücken. Die durchgezogenen Linien beruhen auf der vereinfachten Annahme der Existenz reiner Phasen 43
4.11 Cu_2O–Fe_2O_3–pseudobinäres Phasendiagramm in Argonatmosphäre unter Normaldruck [57] 45
4.12 Mit FactSage [34] kalkuliertes $CuFeO_2$–$CuAlO_2$–Phasendiagramm. Es handelt sich um eine vereinfachte Darstellung, in der die höher schmelzenden Phasen Al_2O_3 und Fe_3O_3 nicht gezeigt sind 46
4.13 Mit FactSage [34] kalkuliertes Cu_2O–Fe_2O_3–Al_2O_3–Phasendiagramm. Es handelt sich um eine Liquidusprojektion mit einem Abstand der Isothermen von 100 K 47
4.14 Markierung der $Cu_{0,6}Al_{0,12}Fe_{0,28}O_{0,9}$–Zusammensetzung im Cu_2O–Fe_2O_3–Al_2O_3–Phasendiagramm 48

5.1 (a) Platintiegel mit erstarrter Kupferoxidschmelze und $CuAlO_2$–Kristallen an der Oberfläche, (b) ausgebohrter $CuAlO_2$–Kristall (Größe 5 mm) mit Kupferoxidschmelze und deutlicher Rissbildung 50
5.2 Diffraktogramm der Röntgenpulveranalyse von Kristallen und Schmelzmatrix. Die roten Quadrate zeigen die Peaks der $CuAlO_2$–Phase, die blauen Dreiecke die Cu_2O–Peaks und die grünen Kreise stellen die CuO–Phase dar 51
5.3 Laue-Aufnahme des $CuAlO_2$ Kristalls in (001)–Orientierung. Zu erkennen ist die 6–zählige Symmetrie der hexagonalen Struktur 51
5.4 Darstellung der induzierten Ströme in einem Tiegel bei induktivem Heizen [61] 55

5.5 Schematischer Aufbau in der Czochralskianlage mit zusätzlichen Platinrohren als Abschirmung 56
5.6 Zerstörter Platintiegel nach dreistündigem Heizen (inkl. Schmelzlösung), welcher nach Abbildung 5.5 in die Czochralski–Anlage eingebaut wurde 57
5.7 Längsschnitt durch einen angegriffenen Saphirtiegel mit Füllung nach dreistündigem Heizen in der Czochralski–Anlage 58
5.8 Temperaturprofilmessung bei Reglerstellung 1250 °C in der TSSG–Anlage 58
5.9 Krustenbildung am Keim bei einer Abkühlrate von 0,5K/h und einer Ziehrate von 0,05 mm/h in der TSSG–Anlage. (a) am Platindraht, (b) am Saphirkeim 59
5.10 RFA–Elementmap der Querschnittsschliffe der gezüchteten Krustenmaterialien. In grün ist dargestellt das Element Aluminium, in rot das Element Kupfer. Die Darstellung links zeigt eine Züchtung mit einem Platindraht (Abb. 5.9(a)), rechts erfolgte die Züchtung mit einem Saphirkeim (Abb. 5.9(b)). Bei dem Experiment mit einem Platindraht ist ungelöstes Al_2O_3 im Mapping zu finden, da 2 mol% Aluminiumoxid bei der Züchtung verwendet wurde statt 1,5 mol% 60
5.11 Gezüchtetes Material am mit Stickstoff gekühlen Saphirkeim in der TSSG–Anlage 61
5.12 RFA–Elementmap des Querschnittsschliffes des gezüchteten Materials aus Abbildung 5.11. Al–grün, Cu–rot 62
5.13 Vergleich der verwendeten Saphirkeime mit breiter Anlagerungsfläche und Spitze 63
5.14 RFA–Elementmap von Platin des Querschnittsschliffes des gezüchteten Materials aus Abbildung 5.11 64
5.15 Factsagerechnung zur Phasenstabilität im System Cu_2O–Al_2O_3–PbO an Luft zwischen 1400 °C und 800 °C. Die Einwaage zwischen Delafossit und dem Bleioxidflussmittel beträgt 1:1 64
5.16 Diffraktogramm der Röntgenpulveranalyse nach zweifachem Sintern der stöchiometrischen $CuAlO_2$–Ausgangsmischung. Die roten Quadrate zeigen die Peaks der $CuAlO_2$–Phase. Der Sinterprozess ergibt einphasige polykristalline Stäbe 66
5.17 Infiltrierter $CuAlO_2$–Keimstab mit erstarrtem Cu_2O–Pellet 67

5.18 Vorrats (oben)– und Keimstab (unten) nach 2–tägiger Züchtungsdauer in der OFZ 68
5.19 Querschnitt des Keimstabes aus Abb. 5.18 68
5.20 RFA–Elementmap des Querschnittes aus Abbildung 5.19. In rot dargestellt das Element Kupfer, in grün dargestellt das Element Aluminium 69
5.21 OFZ–Versuche mit der Zusammensetzung $Cu_{0,6}Al_{0,12}Fe_{0,28}O_{0,9}$. Züchtungsrate links: 1 mm/h, rechts: 10 mm/h 71
5.22 RFA–Messungen der Querschnitte aus Abbildung 5.21. Rot= Kupfer, grün = Eisen, blau = Aluminium. Unten rechts ist eine Darstellung der Bragg–Reflexionen 72

Abkürzungsverzeichnis

2D	Zweidimensional
3D	Dreidimensional
Abb.	Abbildung
bzw.	beziehungsweise
cps	Zähler pro Sekunde
CVD	chemical vapor deposition
DTA	Differenzialthermoanalyse
exo	exotherm
Gl.	Gleichung
LED	light–emitting diode
(liq)	liquid (flüssig)
mol%	Molprozent
OFZ	Optical Floating Zone Methode
p_{O_2}	Sauerstoffpartialdruck
PLD	pulsed laser deposition
RF	radio frequency
RFA	Röntgenfluoreszenzanalyse
RT	Raumtemperatur
(s)	solid (fest)
T	Temperatur
TCO	transparent conductive oxide
TG	Thermogravimetrie
T_{per}	Peritektisches Schmelzen
TSO	transparent semiconductive oxide
TSSG	Top Seeded Solution Growth
XRD	Röntgendiffraktometrie
z.B.	zum Beispiel

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen bedanken, die zum Entstehen dieser Doktorarbeit beigetragen haben.

Zunächst einmal möchte ich mich bei Prof. Dr.-Ing. Matthias Bickermann, Dr. habil. Detlef Klimm und Prof. Dr. Martin Lerch für die Begutachtung der Arbeit bedanken.

Mein besonderer Dank gilt Dr. habil. Detlef Klimm, der stets ein offenes Ohr für mich hatte und mich fachlich sehr stark unterstützte. Für die Betreuung während der thermodynamischen Untersuchungen nahm er sich viel Zeit und schaffte es mit seiner Kompetenz die Dinge so zu erklären, dass die Welt der Thermodynamik nun auch ein Stück weit mein Herz erobert hat. Aber auch bei anderen Fragen und Problemen stand er mir stets zur Seite. Danke!

Herzlich bedanken möchte ich mich auch bei meinem Betreuer Prof. Dr. habil. Dietmar Siche, der mir stets sowohl fachlich als auch persönlich zur Seite stand. Vielen Dank für Deine Unterstützung.

Dr. Steffen Ganschow danke ich für die fachliche Betreuuung während der Züchtungsexperimente. Steffen nahm sich viel Zeit, mich in den Betrieb der verschiedenen Züchtungsanlagen einzuarbeiten. Außerdem verhalf er mir zu so manch entscheidendem Denkanstoß.

Selbiges gilt für Dr. Christo Guguschev, welcher mir ebenfalls zu wichtigen Denkanstößen verhalf und mich bei der Züchtung in der OFZ-Anlage unterstützte. Ihm verdanke ich außerdem die Durchführung der RFA-Messungen dieser Arbeit. Als ehemaliger Bürokollege unterstützte er mich, zusammen mit Dr. Dirk Kok, sehr stark vor allem während meiner ersten Monate der Promotion.

Albert Kwasniewski danke ich für die Durchführung zahlreicher XRD-Messungen sowie deren Interpretation. Mit seiner lustigen Art schafft Albert es einem auch an schlechten Tagen ein Lächeln ins Gesicht zu zaubern.

Meinem ehemaligen Chef, Dr. Reinhard Uecker, danke ich für jegliche Unterstützung und Ratschläge.

Bedanken möchte ich mich ebenfalls bei Mario Brützam, der mir als erfahrener Kristallzüchter stets behilflich war.

Thomas Wurche und dem Team aus der Kristallbearbeitung danke ich für das Sägen und Schleifen/Polieren zahlreicher Proben.

Uwe Kupfer, Kevin Reinhold und Bernd Spotowitz danke ich für sämtliche Bearbeitung und Konstruktion technischer Hilfsmittel.

Isabelle Schulze-Jonack, Elvira Thiede und Martina Rabe halfen mir bei unterschiedlichsten Labortätigkeiten. Ganz herzlichen Dank dafür.

Jana Rehm danke ich für ihre hilfreiche Arbeit als studentische Hilfskraft.

Zu guter Letzt danke ich Prof. Dr. J. C. Buhl, ohne den ich diese Arbeit wahrscheinlich niemals geschrieben hätte. Herr Buhl schaffte es mit seiner einzigartigen Art und Weise, dass mich das Gebiet der Kristallographie und Kristallzüchtung seit meinem ersten Semester des Studiums begeisterte.

Eidesstattliche Erklärung

Ich versichere, dass ich die vorliegende Dissertation selbstständig verfasst und keine anderen, als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe sowie, dass alle Stellen dieser Arbeit, die wörtlich oder sinngemäß aus anderen Quellen übernommen wurden, als solche kenntlich gemacht wurden und die Arbeit in gleicher oder ähnlicher Form noch keiner Prüfungsbehörde vorgelegt wurde.

Berlin,