

Einkristallzüchtung und
Charakterisierung von mullitartigen
Bismutmetalloxiden des Types
 Bi_2M_4O_9 ; ($M = \text{Ga}, \text{Al}, (\text{Ga}, \text{Al})$)

Inaugural - Dissertation

zur

Erlangung des Doktorgrades

der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität zu Köln

vorgelegt von

Jan Ottinger

aus Gießen

Köln 2012

Berichterstatter:

Prof. Dr. M. Mühlberg
Prof. Dr. L. Bohatý

Tag der mündlichen Prüfung: 26. Januar 2012

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Strukturelle und kristallchemische Grundlagen der Mullit-Materialfamilie	3
2.1	Mullit - Das Mineral	3
2.2	Mullit - Der Werkstoff	7
2.3	Bismutmetalloxidmullit	9
2.3.1	Bismutgallat	10
2.3.2	Bismutaluminat	11
2.3.3	Bismut-Gallium-Aluminium-Mischkristalle	13
2.3.4	Weitere Bismutmetalloxide	14
3	Ionenleitfähigkeit	17
3.1	Theorie der Ionenleitfähigkeit	17
3.1.1	Ionenleitfähigkeit in Bismutmetalloxiden	18
3.2	Messung der Ionenleitfähigkeit mit gängigen Methoden	19
3.2.1	Gleichstrom-Spannungsmessungen	19
3.2.2	Sauerstoffpartialdruck-Messungen	20
4	Kristallwachstum und -züchtung	21
4.1	Grundlagen des Kristallwachstums	21
4.1.1	Theorie des Kristallwachstums	21
4.1.2	Kristallwachstum aus Hochtemperatur-Lösungen	23
4.2	Methoden der Kristallzüchtung	25

4.2.1	Kristallzüchtungsmethoden aus der Schmelze	26
4.2.2	TSSG-Methode	27
5	Experimentelle Arbeiten zur Materialsynthese und Kristall- züchtung	31
5.1	Materialsynthesen	31
5.2	Aufbau des TSSG-Ofens	34
5.3	Einkristallzüchtung	39
5.3.1	Undotierte Bismutmetalloxide	39
5.3.2	Dotiertes Bismutgallat	42
5.4	Kleintiegelversuche mit Seltenen Erden	44
6	Charakterisierung	45
6.1	Basiseigenschaften	45
6.1.1	Dichte	45
6.1.2	Elektronenstrahlmikrosonde (EPMA)	47
6.1.3	Härteprüfung	48
6.2	Kristallographische Eigenschaften	49
6.2.1	Röntgen-Pulverdiffraktometrie	49
6.2.2	Strukturbestimmung	50
6.2.3	Strukturelle Perfektion	51
6.3	Thermische Eigenschaften	55
6.3.1	DSC-Messungen	55
6.3.2	Heizmikroskopie	55

6.4	Elektrische Eigenschaften	56
6.4.1	Elektrische Leitfähigkeit	56
6.4.2	Ionenische Leitfähigkeit	58
7	Resultate	61
7.1	Pulvermischungen	61
7.2	Undotiertes Bismutgallat $\text{Bi}_2\text{Ga}_4\text{O}_9$	65
7.2.1	Kristallzüchtung	65
7.2.2	Basiseigenschaften	66
7.2.3	Kristallographische Eigenschaften	68
7.2.4	Thermische Eigenschaften	70
7.2.5	Elektrische Eigenschaften	70
7.2.6	Sonstiges	71
7.2.7	Fazit: undotiertes Bismutgallat	72
7.3	Dotiertes Bismutgallat $\text{Bi}_2\text{Ga}_4\text{O}_9:\text{Sr}$	73
7.3.1	Kristallzüchtung	73
7.3.2	Basiseigenschaften	74
7.3.3	Kristallographische Eigenschaften	74
7.3.4	Thermische Eigenschaften	75
7.3.5	Elektrische Eigenschaften	75
7.3.6	Fazit: dotiertes Bismutgallat und Vergleich mit undo- tiertem Bismutgallat	75
7.4	Bismutaluminat $\text{Bi}_2\text{Al}_4\text{O}_9$	77
7.5	Bismut-Gallium-Aluminium-Mischkristalle $\text{Bi}_2(\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x)_4\text{O}_9$.	77

7.5.1	Kristallzüchtung	77
7.5.2	Basiseigenschaften	78
7.5.3	Kristallographische Eigenschaften	80
7.5.4	Sonstiges	85
7.5.5	Fazit: Bismut-Gallium-Aluminium-Mischkristall	86
7.6	Kleintiegelversuche mit Seltenen Erden	90
8	Diskussion	91
9	Zusammenfassung	95
10	Abstract	96
11	Literatur	97
A	Pulverdiagramme	108
	Danksagung	111
	Erklärung	114

Tabellenverzeichnis

1	Strukturparameter von Mullit.	5
2	Atompositionen von Bismutmetalloxiden.	10
3	Gitterkonstanten von Mullit, Bismutgallat und Bismutaluminat.	15
4	Eine Auswahl der hergestellten Pulverproben und deren Verwendung.	33
5	Überblick über die gezüchteten Kristalle.	43
6	Dichtebestimmung der undotierten $\text{Bi}_2\text{Ga}_4\text{O}_9$ -Kristalle.	66
7	VICKERS-Härte.	68
8	Vergleich MOHS-Härte zu VICKERS-Härte.	68
9	Rockingkurvenbreiten (FWHM) von ausgewählten Substanzen im Vergleich.	70
10	Dichtebestimmung der dotierten $\text{Bi}_2\text{Ga}_4\text{O}_9$ -Kristalle.	74
11	Dichtebestimmung der $\text{Bi}_2(\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x)_4\text{O}_9$ -Kristalle.	78
12	Elementanalyse der $\text{Bi}_2(\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x)_4\text{O}_9$ -Kristalle mittels EPMA.	80
13	Atompositionen von Bismutmetalloxiden.	82
14	Metrik der Bismut-Gallium-Aluminium-Mischkristalle.	83
15	Daten zur Strukturbestimmung.	83
16	Eigenschaften der gezüchteten Bismut-Gallium-Aluminium-Mischkristall-Kristalle.	88
17	Kriställchen der Kleintiegelversuche.	90

Abbildungsverzeichnis

1	Struktur von Mullit.	4
2	Phasendiagramme $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$	6
3	Struktur der Bismutmetalloxide.	9
4	Phasendiagramme $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3$ und $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3$	13
5	Gitterkonstanten von Bismut-Metall-Mischkristallen.	15
6	Schematische Darstellung von Punktdefekten.	18
7	Prinzip der Sauerstoffionenleitung.	19
8	Ostwald-Miers-Bereich.	22
9	Kossel-Kristall.	23
10	Spiralwachstum.	23
11	Flächenwachstum.	24
12	Mögliche Ausbeute bei der Züchtung aus einer Schmelzlösung.	25
13	Züchtungsverfahren von Kristallen aus der Schmelze.	29
14	Skizze des TSSG-Ofens.	35
15	Temperaturprofil des TSSG-Ofens.	36
16	Schaltkreis des TSSG-Ofens.	37
17	Der TSSG-Ofen.	38
18	Multikristall, gewachsen an einer Platinschleife.	40
19	Temperaturverlauf der Kristallzüchtung.	40
20	Phasendiagramme von $\text{Bi}_2\text{Al}_4\text{O}_9$, $\text{Bi}_2\text{Ga}_4\text{O}_9$ und $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$	41
21	Aufbau zur Dichtebestimmung.	46
22	Strahlengang des Pulverdiffraktometriegerätes.	50

23	BERG-BARRETT-Methode.	51
24	LANG-Methode.	52
25	Angströmquelle Karlsruhe (ANKA).	53
26	Schema des Röntgendiffraktometer.	54
27	Mikroskopheizkammer TS-1500.	56
28	Phasendiagramm $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3$	62
29	Temperaturverlauf einer Heitztischmikroskop-Untersuchung. . .	63
30	Zusammensetzung der Versuchsreihe.	64
31	Pulverproben nach der Heitztischmikroskopie-Untersuchung. . .	65
32	Typischer Temperatur-Wägesignal-Verlauf während der Züchtung.	66
33	VICKERS-Härteeindruck.	67
34	Diagramm - Rockingkurve.	69
35	Kristall mit Sanduhrstruktur.	72
36	Diagramm - Absorptionskoeffizienten.	72
37	Gezüchtete $\text{Bi}_2\text{Ga}_4\text{O}_9$ -Kristalle.	73
38	Gezüchtete dotierte $\text{Bi}_2\text{Ga}_4\text{O}_9$ -Kristalle.	76
39	Gezüchtete $\text{Bi}_2\text{Al}_4\text{O}_9$ -Kristalle.	77
40	Darstellung des Al/Ga-Verhältnisses in der Schmelze zu dem im Kristall.	79
41	Struktur von $\text{Bi}_2(\text{Ga},\text{Al})_4\text{O}_9$	81
42	Topogramme.	85
43	Quasi-VEGARD'sche Regel.	87
44	Gezüchtete $\text{Bi}_2(\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x)_4\text{O}_9$ -Kristalle.	89
45	Eine Auswahl von Pulverdiagrammen.	108

1 Einleitung

Diese Arbeit entstand im Rahmen des DFG-Verbundprojektes PAK 279 „Temperaturabhängige Struktur-Eigenschafts-Beziehungen mullitähnlicher $\text{Bi}_2\text{M}_4\text{O}_9$ Verbindungen“ (mit $M = \text{Ga}, \text{Al}, (\text{Ga}, \text{Al})$). Dieses Projekt war eine Zusammenarbeit der Universitäten Bochum, Braunschweig, Bremen, Clausthal, Hannover und Köln. Die mullitähnlichen $\text{Bi}_2\text{M}_4\text{O}_9$ Verbindungen bilden für die Struktur-Eigenschafts-Beziehungen ein interessantes Modellsystem, da neben der großen chemischen Variabilität hinsichtlich der Besetzung der verschiedenen Kationenpositionen auch große Einkristalle guter Qualität gezüchtet werden können [1]. Des Weiteren wurde bei hohen Temperaturen an Keramiken dieser Verbindungen eine erhöhte Ionenleitfähigkeit gemessen [2]. Durch diese Eigenschaft ist ein Einsatz in Festkörperbrennstoffzellen und Sauerstoffsensoren denkbar. Das DFG-Projekt beschäftigte sich damit, die Eigenschaften der Verbindungen von atomarer Ebene mit denen auf makroskopischer Ebene zu korrelieren, um Wege zur Optimierung anwendungsrelevanter Eigenschaften aufzuzeigen. Um diese Eigenschaften besser zu erfassen, wurden strukturellen Charakterisierungsarbeiten in-situ bis 1000°C erarbeitet. Aufgrund der Porosität von Keramiken ist eine der Hauptaufgaben des Projektes der Vergleich der physikalischen Eigenschaften der keramischen, polykristallinen Proben mit denen der Einkristalle. Des Weiteren sollten dabei auch noch folgende Fragen beantwortet werden:

- Substitutionsmöglichkeiten des 3-wertigen Bismuts durch 2-wertige-Atome und die Auswirkung auf die Defektbildung und Eigenschaften der Einkristalle
- Rolle der *lone pair* Elektronenstruktur des Bismuts für Struktur und makroskopische Eigenschaften
- atomistischer Mechanismus der Ionenmigration in diesen Materialien
- Korrelation von Kristalliten und Korngrenzen in Keramiken

Die Hauptaufgaben und Zielsetzungen dieser Arbeit liegen in der Einkristallzüchtung von $\text{Bi}_2\text{M}_4\text{O}_9$ und Versuche zur Dotierung von Bismutmetalloxid

mit Strontium. Zha et al. [2] stellten fest, dass bei 800 °C eine Sr-dotierte $\text{Bi}_2\text{Al}_4\text{O}_9$ -Keramik ($\text{Bi}_{1,82}\text{Sr}_{0,2}\text{Al}_4\text{O}_{9-\delta}$) im Vergleich zu einer undotierten eine 28-fach höhere elektrische Leitfähigkeit hat.

Aufgrund des inkongruenten Schmelzens der Verbindungen erfolgt die Kristallzüchtung aus einer nichtstöchiometrischen Schmelze mittels Top Seeded Solution Growth-Technik (TSSG). Dazu ist es notwendig eine TSSG-Züchtungsanlage (siehe Kapitel 4.2.2) zu konzipieren und aufzubauen und die Parameter der Kristallzüchtung zu optimieren. Die gezüchteten Kristalle ($\text{Bi}_2\text{Ga}_4\text{O}_9$, $\text{Bi}_2\text{Ga}_4\text{O}_9:\text{Sr}$, $\text{Bi}_2\text{Al}_4\text{O}_9$ und $\text{Bi}_2(\text{Ga},\text{Al})_4\text{O}_9$), werden anschließend mit den verschiedensten Methoden auf ihre strukturellen, chemischen und physikalischen Eigenschaften hin untersucht. Sie müssen außerdem qualitativ hochwertig, das heißt phasenrein, defektarm und frei von Einschlüssen sein. Für verschiedenste Messproben und Untersuchungen bei den Verbundpartnern sollten die zu erzielenden Kristalldimensionen im $\langle \text{cm}^3 \rangle$ Bereich liegen.

2 Strukturelle und kristallchemische Grundlagen der Mullit-Materialfamilie

2.1 Mullit - Das Mineral

Mullit ($\text{Al}_{4+2x}\text{Si}_{2-2x}\text{O}_{10-x}$ ($x \approx 0,4$)) ist ein meist weißes oder farbloses Mineral, es kommt aber auch in violett, gelb, hellrosa und rot vor. Benannt wurde es nach der Typlokalität, der Insel Mull (Schottland), wo es 1924 von Bowen, Greig und Zies [3] entdeckt wurde. Mullit kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe Pbam mit den Gitterkonstanten $a_1 = 7,5785(6)$ Å, $a_2 = 7,6817(7)$ Å und $a_3 = 2,8864(3)$ Å [4]. Nach der Strunz-Klassifikation [5] ist Mullit (9.AF.20) ein Inselsilikat mit zusätzlichem Anion und Kationen in 4er, 5er und/oder nur 6er-Koordination. Nach der Klassifikation von Dana [6] ist Mullit (52.2.2a.2) ein Inselsilikat mit einfachen $[\text{SiO}_4]$ -Gruppen und $[\text{O}]$, $[\text{OH}]$, $[\text{F}]$, und H_2O mit Kationen in 4er und >4 er-Koordination. In Hey's Chemical Index of Minerals [7] wird der Mullit (15.4) zusammen mit Andalusit, Sillimanit, Cyanit, sowie den Schichtsilikaten Pyrophyllit, Dickit, Nakrit, Kaolinit, Metahalloysit, Halloysit und Allophan in der Gruppe der Aluminiumsilikate gelistet.

Mit einer Härte von 6-7 auf der MOHS'schen-Härteskala [8] ist Mullit ähnlich hart wie Feldspat oder Quarz. Mullit hat eine gemessene Dichte von 3,11 bis $3,26 \text{ g/cm}^3$. Es besitzt eine gute Spaltbarkeit nach (010), einen spröden Bruch sowie Glasglanz. Typisch für Mullit ist die rhombisch-dipyramidale Kristallform. Die faserigen, nadeligen oder stängeligen Kristalle gruppieren sich meist zu radialstrahligen Büscheln. Mullit zeigt einen Pleochroismus von farblos ($[100]$ und $[010]$) nach rosa ($[001]$).

Wichtige Fundorte von Mullit sind neben der Typlokalität das Val Sissone in Italien und Sithean Sluaigh in Schottland. In Deutschland findet man Mullit vor allem in der Region um den Vulkankrater Laacher See in der Eifel. Bekannte Fundorte sind der Wingertsberg bei Mendig, der Bellerberg bei Ettringen, sowie der Nickenicher Sattel. Weitere Fundorte in Deutschland sind Pechbrunn in Bayern und Ronneburg in Thüringen.

Mullit kommt als Fremdgesteinseinschlüsse in Basalten (u.a. Insel Mull, Schottland und Eifel) vor. In abbauwürdiger Menge findet man Mullit nur in Transvaal (Südafrika). Mullit bildet sich bei etwa 1200°C durch Metamorphose aus Kaolinit. Ebenso entsteht er bei über 1000°C als Zerfallsprodukt von Sillimanit ($\text{Sillimanit} \rightarrow \text{Mullit} + \text{SiO}_2$). Deshalb findet man Mullit in Val Sissone auch als Einschlüsse im Sillimanit.

Die Kristallstruktur (siehe Abb. 1) von Mullit wurde bereits 1926 von Wyckoff, Greig und Bowen [9] beschrieben und immer wieder durch besser werdenden Methoden verfeinert ([10], [4] und [11]). Dabei wurden in Abhängigkeit vom x-Wert keine Unterschiede in der Struktur festgestellt ([12] und [13]). Immer wieder wurde die Kristallstruktur von Mullit auch mit der des Sillimanits verglichen ([14], [15], [16] und [17]).

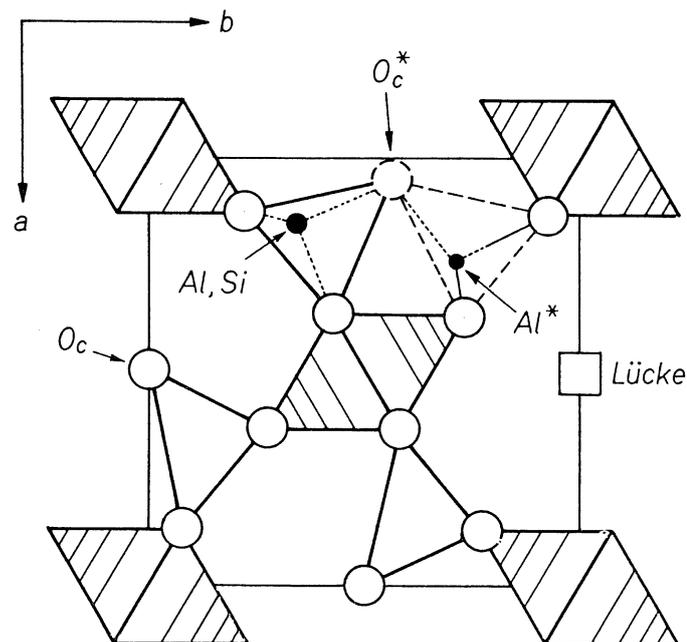


Abbildung 1: Struktur von Mullit (aus [12]), Schematische Darstellung der (001)-Projektion, mit Koordinationspolyedern.

Die Struktur besteht aus kantenverknüpften [AlO₆]-Oktaederketten, welche parallel zur c-Achse verlaufen, die mit [(Al,Si)O₄]-Tetraeder-Doppelketten, die ebenfalls parallel zur c-Achse verlaufen, vernetzt sind. Die Aluminium-

und Silizium-Atome der Tetraeder-Doppelketten sind im Gegensatz zur Sillimanit-Struktur ungeordnet. Ein Teil des Siliziums wird durch Aluminium ersetzt. Dieser Ladungsunterschied (Al^{3+} zu Si^{4+}) wird in der allgemeinen Formel ($\text{Al}_{4+2x}\text{Si}_{2-2x}\text{O}_{10-x}$) durch Sauerstofflücken ausgeglichen. Diese Sauerstofflücke befindet sich immer auf der Oc-Position. Die zwei verschiedenen Silizium-, drei verschiedenen Aluminium- und vier verschiedenen Sauerstoff-Positionen sitzen alle auf einer speziellen Lage (Spiegelebene m). Die Al- und Oc-Positionen liegen sogar auf zentrosymmetrischen Plätzen (2/m). Für die Strukturparameter siehe Tabelle 1. Die Positionen Al* und Oc* (siehe auch Abb. 1) existieren nur dann, wenn die Oc-Position nicht mit einem Sauerstoff-Atom besetzt ist. Die Al*-Position ist in diesem Fall von nur 3 Sauerstoffatomen umgeben.

Setzt man in die Formel $\text{Al}_{4+2x}\text{Si}_{2-2x}\text{O}_{10-x}$ $x = 0$ ein, also eine Struktur ohne Sauerstofflücken, erhält man die Sillimanit-Struktur. Hierbei sind wie erwähnt die Aluminium- und Silizium-Atome der Tetraeder-Doppelketten geordnet. Die Formel von Sillimanit ist Al_2SiO_5 .

Tabelle 1: Strukturparameter von Mullit (aus [4]).

	Al	(Al,Si)1	Al*	Oab	Oc	Oc*	Od
x	0,0	0,14901(2)	0,26247(9)	0,3590(1)	0,5	0,4498(4)	0,1237(1)
y	0,0	0,34026(2)	0,20529(9)	0,4218(1)	0,0	0,0505(4)	0,2186(1)
z	0,0	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,0
occ		0,56(2)Al	0,13(2)Al				
		0,25(2)Si	0,06(2)Si				

Das erste Phasendiagramm vom System $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ wurde 1909 von Shepard et al. [18] publiziert, allerdings wurde hier nur der Sillimanit als einzige stabile Phase angegeben, da Mullit erst 1924 entdeckt wurde. Mit Entdeckung des Mullits veröffentlichten Bowen und Greig [19] auch ein neues Phasendiagramm, dieses Mal mit Mullit als stabiler Phase und mit einem inkongruenten Schmelzpunkt bei 1828°C . Mit den Züchtungserfolgen von Bauer et al. [20]

kamen aber Zweifel auf, ob Mullit wirklich inkongruent schmilzt. Infolgedessen wurden Phasendiagramme sowohl mit einem kongruenten (Toropov und Galakhov [21], Aramaki und Roy [22]), als auch mit einem inkongruenten Schmelzpunkt (Shears und Archibald [23], Welch [24]), publiziert. Mit den Arbeiten unter der Beteiligung von Pask (Davis und Pask [25], Aksay und Pask [26] und Risbud und Pask [27]) zeigte sich, dass Mullit einen inkongruenten Schmelzpunkt hat. Heutzutage gilt das Phasendiagramm (siehe Abb. 2) von Klug, Prochazka und Doremus [28] als akzeptiert [29]. Weitere Probleme bei der Erstellung des Phasendiagramms waren, dass es neben der unterschiedlichen Zusammensetzung von Mullit auch ein instabiles System gibt, auf welches erstmals Trömel et al. [30] hinwiesen. Zur besseren Übersicht des Phasendiagramms wurde bei der Darstellung auf das für diese Arbeit unwichtige instabile System verzichtet.

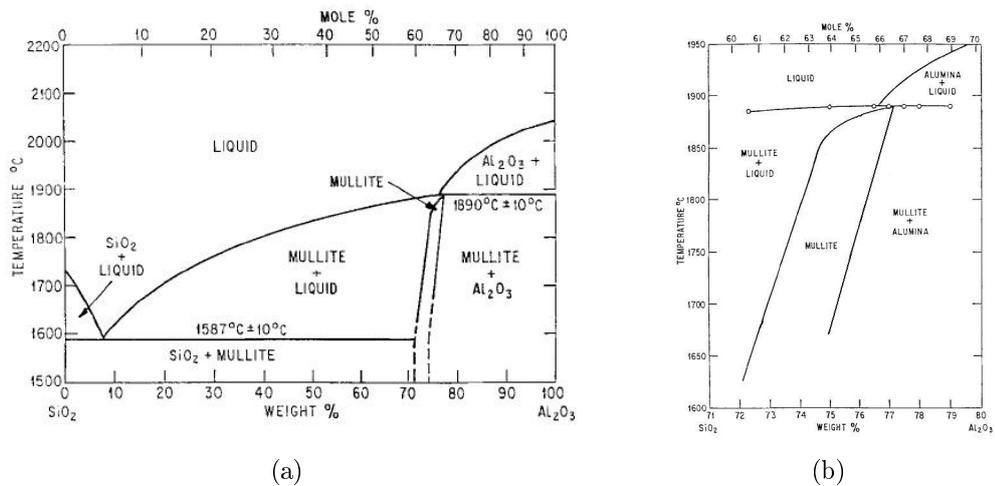


Abbildung 2: (a) vereinfachtes Phasendiagramm $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ und (b) Detailausschnitt des Phasendiagramms im Stabilitätsbereich von Mullit (aus [28]).

2.2 Mullit - Der Werkstoff

Sehr viel wichtiger als natürlicher Mullit ist der synthetische Mullit. Der synthetische Mullit ist als Keramik ein äußerst interessanter technischer Werkstoff. Das Wort Keramik kommt aus dem griechischen κεραμος und man verstand darunter Ton und die daraus gefertigten Produkte. Heute bezeichnet man mit Keramik die Gruppe der anorganischen, nichtmetallischen Werkstoffe, welche eine kristalline oder zumindest teilweise kristalline Struktur und ein Gefüge aufweisen [31].

Es gibt je nach Herstellungsverfahren verschiedene Typen von Mullit. Der *Schmelzmullit* ($2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1\text{SiO}_2$ bzw. $\text{Al}_{4,8}\text{Si}_{1,2}\text{O}_{9,6}$) hat einen Al_2O_3 -Gehalt von ca. 66 Mol-%. Aufgrund der Zusammensetzung wird er auch 2/1-Mullit genannt. Der *Sintermullit* ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ bzw. $\text{Al}_{4,5}\text{Si}_{1,5}\text{O}_{9,75}$) oder auch 3/2-Mullit hat einen Al_2O_3 -Gehalt von ca. 60 Mol-%. Sintermullite werden durch Festkörperreaktionen hergestellt. Als Ausgangsmaterialien können z.B. Kaolin und $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ dienen. Neben diesen beiden Haupttypen von Mullit gibt es noch den *chemischen Mullit*, welcher über chemische Fällung und anschließende Kristallisation gebildet wird. Diese Mullite haben einen x-Wert von über 0,4 ($\text{Al}_{4+2x}\text{Si}_{2-2x}\text{O}_{10-x}$ ($x \geq 0,4$)). Weitere Herstellungsverfahren sind unter anderem die Hydrothermalsynthese [32], [33] und die Solution-Sol-Gel-Technik [34]. Je nach Herstellungsverfahren und Ausgangsrohstoffen unterscheiden sich die Mullite unter anderem durch Porosität, Dichte, Partikelgröße, Al_2O_3 -Gehalt und Gehalt an Fremdphasen.

Die ersten Schmelzmullite wurden 1950 von Bauer, Gordon und Moore [20] mit einem modifizierten VERNEUIL-Verfahren gezüchtet. Neuhaus und Richartz züchteten mit dieser Methode auch Cr-dotierten Mullit ([35] und [36]). Heutzutage werden die Schmelzmullite nach dem CZOCHRALSKI-Verfahren gezogen, welches 1974 erstmals von Guse und Mateika [37] angewendet wurde. In allen Fällen war die Schmelzzusammensetzung $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$.

Alle keramische Mullite zeichnen sich aber vor allem durch folgende Eigenschaften aus:

- hoher Schmelzpunkt
- geringe Wärmedehnung und -leitfähigkeit
- niedrige thermische Ausdehnung
- gute Temperatur-Wechselbeständigkeit
- geringe Deformation unter Last
- hohe Korrosionsbeständigkeit auch unter extremen Bedingungen

Aufgrund dieser physikalischen Eigenschaften ist Mullit äußerst vielseitig einsetzbar. So finden Mullite u.a. Anwendungen als Feuerfestmaterialien für die Ausmauerung von Hochöfen, Schmelzöfen, Winderhitzern und Gießpfannen. Als Strukturkeramik wird Mullit für die Herstellung von Tiegeln und Schutzrohren verwendet, auch bilden sie die Materialbasis für Wärmetauscher. Ebenso findet Mullit auch Anwendung als keramische Schutzschicht auf Metallen und anderen Keramiken. Mullitmatrix-Verbundwerkstoffe werden u.a. in Gasturbinen, Brennerrohren und als Thermalschutzsysteme z.B. für Space Shuttles verwendet. Weitere Anwendung findet Mullit auch als Substrat für mikroelektronische Bauteile, als optisches Fenstermaterial und als kristalline Hauptkomponente von Porzellan. Mullitschäume werden als chemische Filter verwendet.

Neben den hier kurz beschriebenen 'klassischen' Mullitkeramiken, gibt es noch eine Vielzahl von Werkstoffen mit Mullitstruktur. Schneider und Komarneni zählen in ihrem Buch 'Mullite' [29] unter anderem auch die Schafarzikit-Gruppe (FeSb_2O_4), Apuanit-Gruppe ($\text{Fe}_5\text{Sb}_4\text{O}_{12}\text{S}$), Bismutmetalloxid-Gruppe, Versiliait-Gruppe ($\text{Fe}_6\text{Sb}_6\text{SO}_{16}$), Grandidierit-Gruppe ($\text{MgAl}_3\text{BSiO}_9$), Andalusit-Gruppe (Al_2SiO_5) und Sillimanit-Gruppe (Al_2SiO_5) zu diesen höchstinteressanten Werkstoffen. Auf die für diese Arbeit wichtige Gruppe der $\text{Bi}_2\text{M}_4\text{O}_9$ wird im Kapitel 2.3 ausführlicher eingegangen.

2.3 Bismutmetalloxidmullit

Die $\text{Bi}_2\text{M}_4\text{O}_9$ (mit $M = \text{Ga}, \text{Al}, (\text{Ga}, \text{Al})$) - Struktur ist ähnlich zur Mullit-Struktur. Wie bei der Mullit-Struktur verlaufen auch hier kantenverknüpfte $[\text{MO}_6]$ -Oktaederketten parallel zur c-Achse (beim Mullit, reine AlO_6 -Oktaederketten). Während bei der Mullit-Struktur diese Oktaederketten mit $(\text{Al}, \text{Si})\text{O}_4$ -Tetraeder-Doppelketten vernetzt sind, besteht die Vernetzung bei der Bismutmetalloxid-Struktur wechselseitig aus $[\text{M}_2\text{O}_7]$ -Gruppen und aus eckenverknüpften $[\text{MO}_4]$ -Tetraeder - $[\text{BiO}_4]$ -Gruppen (siehe Abb 3).

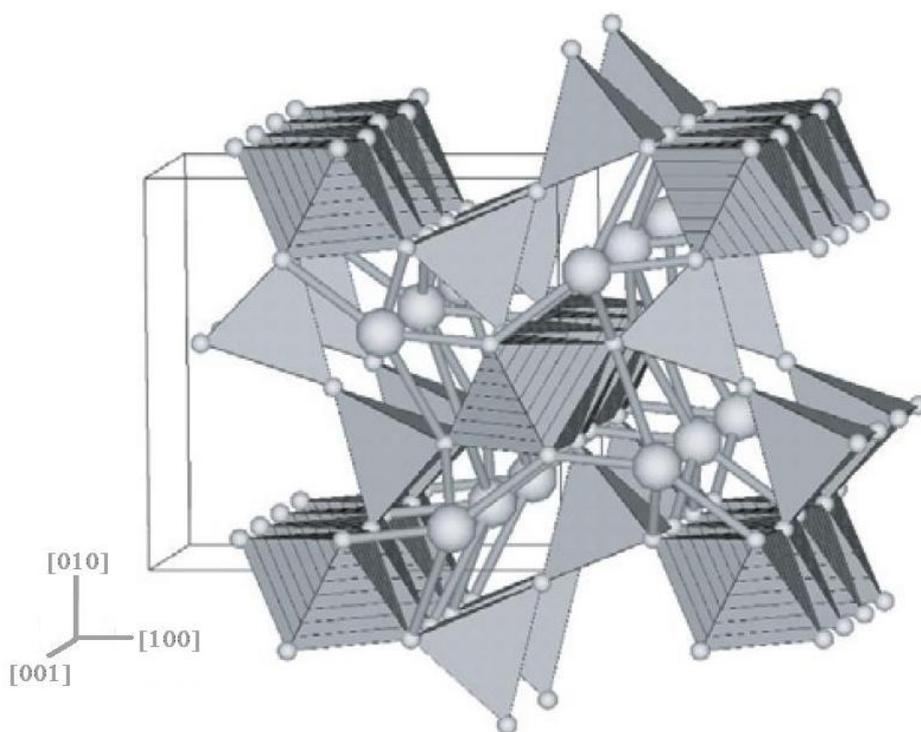


Abbildung 3: Struktur der Bismutmetalloxide in Richtung $[001]$ (aus Schreuer). $[\text{MO}_6]$ -Oktaeder sind schraffiert, $[\text{M}_2\text{O}_7]$ -Gruppen als helle Polyeder dargestellt. Die $[\text{BiO}_4]$ -Gruppen sind als große Kugeln (Bi-Atome) mit Verbindungen zu den kleinen Kugeln (O-Atome) dargestellt.

Tabelle 2: Vergleich der Literaturwerte von Atompositionen von Bismutgallat, Bismutaluminat und Bismutferrat.

Atom		Bismutgallat [38]	Bismutaluminat [39]	Bismutferrat [39]
Bi	x	0,1742	0,1704(4)	0,1761(6)
	y	0,1710	0,1668(3)	0,1715(5)
	z	0,0	0,0	0,0
M(1)	x	0,0	0,5	0,5
	y	0,5	0,0	0,0
	z	0,256	0,257(5)	0,257(8)
M(2)	x	0,353	0,347(3)	0,351(2)
	y	0,340	0,339(3)	0,334(2)
	z	0,0	0,5	0,5
O(1)	x	0,0	0,0	0,0
	y	0,0	0,0	0,0
	z	0,5	0,5	0,5
O(2)	x	0,395	0,380(6)	0,373(7)
	y	0,215	0,201(5)	0,198(6)
	z	0,248	0,251(7)	0,243(14)
O(3)	x	0,145	0,140(7)	0,137(10)
	y	0,436	0,433(7)	0,418(10)
	z	0,0	0,5	0,5
O(4)	x	0,142	0,143(8)	0,143(10)
	y	0,429	0,426(7)	0,415(10)
	z	0,5	0,0	0,0

2.3.1 Bismutgallat

Die ersten $\text{Bi}_2\text{Ga}_4\text{O}_9$ -Kristalle wurden 1964 von Tutov et al. [40] durch spontane Kristallisation einer Bi_2O_3 - Ga_2O_3 -Schmelze hergestellt. Die Kristalle waren hellgelb, klar und bis zu 2 mm groß. Sie sind laut Müller-Buschbaum und Chales de Beaulieu [41] allerdings von unbefriedigender Qualität, was erklären würde, warum Tutov sonst keine weiteren Angaben über die Kristalle macht.

Müller-Buschbaum und Chales de Beaulieu [41] stellten $\text{Bi}_2\text{Ga}_4\text{O}_9$ -Kristallite her, indem sie die Oxidgemische sinterten und pressten. Diese Preßlinge wurden mit einem CO_2 -Hochleistungslaser aufgeschmolzen. Über die Größe der so hergestellten Kristalle wird nichts erwähnt, außer dass es sich um 'röntgenographisch einwandfreie Einkristalle' handelt. Die mit einem Vierkreisdiffraktometer ermittelten Gitterkonstanten sind $a_1 = 7,934 \text{ \AA}$, $a_2 = 8,301 \text{ \AA}$ und $a_3 = 5,903 \text{ \AA}$. Die Raumgruppe wurde mit Pbam bestimmt. Ein Fehler wurde nicht angegeben.

Die ersten $\text{Bi}_2\text{Ga}_4\text{O}_9$ - Kristalle mit der Top Seeded Solution Growth Technik züchteten Volkov et al. [42] aus einem 2,56 kg Ansatz mit einer Einwaage von 74 Mol.-% Bi_2O_3 und 26 Mol.-% Ga_2O_3 . Dazu wurden die Bi_2O_3 - und Ga_2O_3 -Pulver erst 70 h bei 790°C und anschließend bei 850°C und 940°C für 120 h gesintert. Zwischen jeder Temperaturerhöhung wurde das Pulver gemahlen. Das Pulver wurde bei $40\text{-}50^\circ\text{C}$ über der Liquidus-Temperatur eingeschmolzen und für 250 h homogenisiert. Als Impfkristall diente ein in Richtung c-Achse gewachsener $8 \times 4 \times 4 \text{ mm}^3$ großer $\text{Bi}_2\text{Al}_4\text{O}_9$ - Kristall. Eine Starttemperatur wird nicht angegeben, dafür eine Abkühlrate von unter $0,5 \text{ K/h}$. Der gesamte Prozess dauerte 35 Tage. Die Kristalle hatten eine Dimension von $12 \times 10 \times 6 \text{ mm}^3$.

Das erste Ga_2O_3 - Bi_2O_3 -Phasendiagramm (siehe Abb. 4(a)) wurde 1971 von Safronov et al. [43] veröffentlicht.

2.3.2 Bismutaluminat

Tutov et al. [40] stellten neben $\text{Bi}_2\text{Ga}_4\text{O}_9$ auf dieselbe Weise auch $\text{Bi}_2\text{Al}_4\text{O}_9$ her, allerdings machen sie auch hier keine weiteren Angaben.

Ein Jahr später züchteten Eckerlin und Liebertz [44] $\text{Bi}_2\text{Al}_4\text{O}_9$ Kristalle durch langsames Abkühlen einer Schmelze der Zusammensetzung 150 g Bi_2O_3 und 4,5 g Al_2O_3 , was etwa 12 Mol.-% Al_2O_3 entspricht. Die Anfangstemperatur betrug 1000°C , die Abkühlrate 10 K/d . Die so erhaltenen Kristalle zeigten einen nadeligen bis stengeligen Habitus (max. 4 mm lang und bis 0,5 mm dick).

Die Gitterkonstanten $a_1 = 7,720(2) \text{ \AA}$, $a_2 = 8,108(2) \text{ \AA}$ und $a_3 = 5,703(4) \text{ \AA}$ wurden mit der asymmetrischen Drehkristall-Technik bestimmt. Die Raumgruppe ist Pbam. Mit dem Pyknometer wurde eine Dichte von $6,22 \text{ g/cm}^3$ gemessen.

1968 züchteten Niizeki und Wachi [39] $\text{Bi}_2\text{Al}_4\text{O}_9$ aus der 'Schmelze von der Zusammensetzung $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ mit einem Überschuss von Bi_2O_3 als Flußmittel'. Die Schmelze wurde über 12 Stunden bei 900°C homogenisiert und anschließend mit 7 K/h auf 800°C abgekühlt. Die Kristalle wurden mit heißer Salpetersäure aus der Schmelze extrahiert. Sie waren $0,5 \times 0,3 \times 0,3 \text{ mm}^3$ groß. Die Gitterkonstanten wurden mit $a_1 = 7,712(5) \text{ \AA}$, $a_2 = 8,112(5) \text{ \AA}$ und $a_3 = 5,708(5) \text{ \AA}$, ebenfalls in der Raumgruppe Pbam bestimmt.

Volkov und Egorysheva [45] züchteten auch die ersten $\text{Bi}_2\text{Al}_4\text{O}_9$ -Kristalle mit der Top Seeded Solution Growth Technik. Der Ansatz hatte eine Einwaage von 93-95 Mol.-% Bi_2O_3 und 5-7 Mol.-% Al_2O_3 und wog 2 kg. Wie beim $\text{Bi}_2\text{Ga}_4\text{O}_9$ wurden auch hier die Bi_2O_3 - und Al_2O_3 -Pulver erst für 70 h bei 790°C und anschließend bei 840°C und 950°C für insgesamt 150 h gesintert. Zwischen jeder Temperaturerhöhung wurde das Pulver gemahlen. Das Pulver wurde bei $20\text{-}30^\circ\text{C}$ über der Liquidus-Temperatur eingeschmolzen und für 200 h homogenisiert. Als erstes wurde in die Schmelze ein Platindraht gehängt und von 1070°C auf 940°C bei einer Abkühlrate von unter $0,3 \text{ K/h}$ abgekühlt. An dem Platindraht wuchsen Kristalle ($1,5 \times 1,5 \times 3 \text{ mm}^3$), welche anschließend als Impfkristalle verwendet wurden. Für die eigentliche Kristallzüchtung werden keine Parameter angegeben. Die Kristalle hatten eine Dimension von $8 \times 5 \times 5 \text{ mm}^3$. Des Weiteren werden Farbunterschiede der Kristalle festgestellt, je nachdem ob α - Al_2O_3 (hellgelb) oder γ - Al_2O_3 (dunkelrot) im Ansatz verwendet wurde.

Das erste Al_2O_3 - Bi_2O_3 -Phasendiagramm (siehe Abb. 4(b)) wurde 1970 von Speranskaya et al. [46] veröffentlicht.

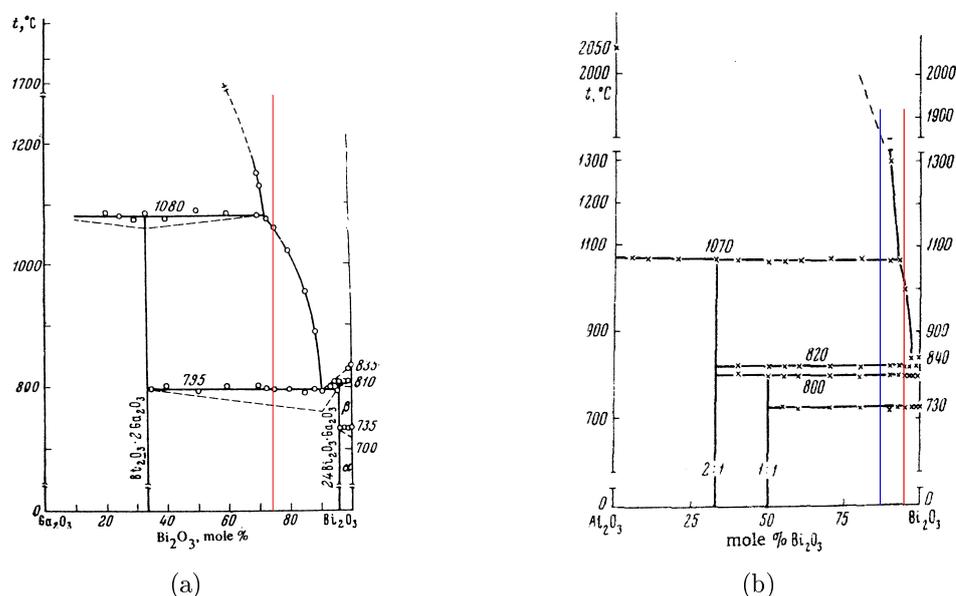


Abbildung 4: Phasendiagramme: (a) $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (aus [43]), mit der Schmelzzusammensetzung von Volkov et al. [42] und (b) $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (aus [46]), mit den Schmelzzusammensetzungen in rot, Volkov und Egorysheva [45] und in blau, Eckerlin und Liebertz [44].

2.3.3 Bismut-Gallium-Aluminium-Mischkristalle

Debnath und Rüscher [47] waren die ersten, welche sich mit dem Mischkristallsystem $\text{Bi}_2(\text{Ga},\text{Al})_4\text{O}_9$ beschäftigten. Sie stellten mittels der Glycerin - Nitrat - Methode $\text{Bi}_2(\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x)_4\text{O}_9$ -Kristallite (mit $x = 0.4, 0.6, 0.8$) her. Die Gitterkonstanten sind in Tabelle 3 wiedergegeben. Es fällt auf, dass die Gitterkonstanten mit steigendem Gallium-Gehalt größer werden. Dies liegt daran, dass Gallium im Vergleich zu Aluminium den größeren Atomradius hat (1,36 Å zu 1,18 Å (aus [48])).

Debnath et al. [49] stellten später mit der Glycerin - Nitrat - Methode $\text{Bi}_2(\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x)_4\text{O}_9$ -Kristallite in Schrittweiten von $x = 0,1$ her. Die gefundenen Gitterkonstanten sind in blau in Abbildung 5 graphisch dargestellt. Auch hier fällt auf, dass mit steigendem Gallium-Gehalt die Gitterkonstanten größer werden, was wieder mit den verschiedenen Atomradien von Gallium und Aluminium erklärt ist.

2.3.4 Weitere Bismutmetalloxide

Niizeki und Wachi [39] züchteten neben $\text{Bi}_2\text{Al}_4\text{O}_9$ auch $\text{Bi}_2\text{Mn}_4\text{O}_{10}$ und $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$. Für das Bismutferrat wurden die Gitterkonstanten mit $a_1 = 7,905(5) \text{ \AA}$, $a_2 = 8,428(5) \text{ \AA}$ und $a_3 = 6,005(5) \text{ \AA}$ angegeben.

Giaquinta et al. züchteten $\text{Bi}_2(\text{Ga}_{1-x}\text{Fe}_x)_4\text{O}_9$ [50] und $\text{Bi}_2(\text{Al}_x\text{Fe}_{1-x})_4\text{O}_9$ [51]. Die $\text{Bi}_2(\text{Ga}_{1-x}\text{Fe}_x)_4\text{O}_9$ -Kristalle wurden durch Erstarren einer Schmelzlösung erzeugt. Es wird eine Größe von $0,08 \times 0,03 \times 0,03 \text{ mm}^3$ angegeben. Polykristalline $\text{Bi}_2(\text{Al}_x\text{Fe}_{1-x})_4\text{O}_9$ -Kristalle wurden hergestellt, indem die einzelnen Substanzen als Pulver zusammengemahlen wurden und dann bei 850°C zu Pellets gepresst wurden. Eine Größenangabe der Kristalle wurde nicht gemacht. Die Gitterkonstanten für $\text{Bi}_2(\text{Ga}_{0,5}\text{Fe}_{0,5})_4\text{O}_9$ wurden mit $a_1 = 7,964(1) \text{ \AA}$, $a_2 = 8,355(1) \text{ \AA}$ und $a_3 = 5,929(1) \text{ \AA}$ und für $\text{Bi}_2(\text{Al}_{0,5}\text{Fe}_{0,5})_4\text{O}_9$ mit $a_1 = 7,8611(3) \text{ \AA}$, $a_2 = 8,2753(3) \text{ \AA}$ und $a_3 = 5,8535(3) \text{ \AA}$ bestimmt. Auch hier fällt auf, dass die Mischkristalle mit Gallium größere Gitterkonstanten haben als die mit Aluminium.

Ebenfalls $\text{Bi}_2(\text{Ga}_{1-x}\text{Fe}_x)_4\text{O}_9$ (mit $x = 0,45$) wurde auch von Gesing et al. [52] mittels der EDTA/Zitronensäure - Methode hergestellt. Die Gitterkonstanten ($a_1 = 7,9648(6) \text{ \AA}$, $a_2 = 8,3502(8) \text{ \AA}$ und $a_3 = 5,9393(4) \text{ \AA}$) unterscheiden sich nur geringfügig von denen von Giaquinta et al. [50].

Die Gitterkonstanten der $\text{Bi}_2(\text{Ga}_{1-x}\text{Fe}_x)_4\text{O}_9$ -Mischkristalle und die des reinen $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ sind größer als die Gitterkonstanten von $\text{Bi}_2(\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x)_4\text{O}_9$ bzw. $\text{Bi}_2\text{Al}_4\text{O}_9$ und $\text{Bi}_2\text{Ga}_4\text{O}_9$. Dies liegt daran, dass Eisen einen größeren Atomradius ($1,56 \text{ \AA}$ (aus [48])) als Aluminium bzw. Gallium hat.

Debnath et al. [49] stellten neben $\text{Bi}_2(\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x)_4\text{O}_9$, auch $\text{Bi}_2(\text{Ga}_{1-x}\text{Fe}_x)_4\text{O}_9$ und $\text{Bi}_2(\text{Al}_x\text{Fe}_{1-x})_4\text{O}_9$ mit der Glycerin - Nitrat - Methode in Schrittweiten von $x = 0,1$ her. Die gefundenen Gitterkonstanten sind in Abbildung 5 graphisch dargestellt. Wie beim $\text{Bi}_2(\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x)_4\text{O}_9$ können auch hier die ansteigenden Gitterkonstanten mit den verschiedenen Atomradien erklärt werden.

Tabelle 3: Vergleich von Literaturwerten von Mullit, Bismutgallat und Bismutaluminat.

Substanz	a_1 [Å]	a_2 [Å]	a_3 [Å]	Literatur
2/1-Mullit	7,5785(6)	7,6817(7)	2,8864(3)	[4]
3/2-Mullit	7,553(1)	7,686(1)	2,8864(7)	[13]
$\text{Bi}_2\text{Ga}_4\text{O}_9$	7,934	8,301	5,903	[41]
$\text{Bi}_2\text{Al}_4\text{O}_9$	7,720(2)	8,108(2)	5,703(4)	[40]
$\text{Bi}_2\text{Al}_4\text{O}_9$	7,712(5)	8,112(5)	5,708(5)	[39]
$\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$	7,905(5)	8,428(5)	6,005(5)	[39]
$\text{Bi}_2(\text{Ga}_{0,4}\text{Al}_{0,6})_4\text{O}_9$	7,79697(7)	8,16575(7)	5,75442(5)	[47]
$\text{Bi}_2(\text{Ga}_{0,6}\text{Al}_{0,4})_4\text{O}_9$	7,83752(8)	8,20096(8)	5,79475(6)	[47]
$\text{Bi}_2(\text{Ga}_{0,8}\text{Al}_{0,2})_4\text{O}_9$	7,88345(6)	8,24579(6)	5,84335(4)	[47]
$\text{Bi}_2(\text{Ga}_{0,4}\text{Fe}_{0,5})_4\text{O}_9$	7,964(1)	8,355(1)	5,929(1)	[50]
$\text{Bi}_2(\text{Ga}_{0,45}\text{Fe}_{0,55})_4\text{O}_9$	7,9648(6)	8,3502(8)	5,9393(4)	[52]

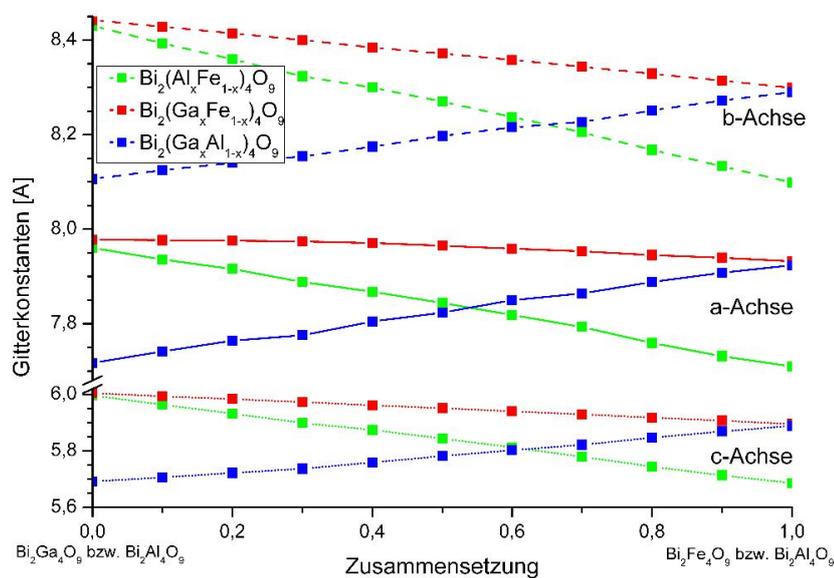


Abbildung 5: Gitterkonstanten von $\text{Bi}_2(\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x)_4\text{O}_9$, $\text{Bi}_2(\text{Ga}_{1-x}\text{Fe}_x)_4\text{O}_9$ und $\text{Bi}_2(\text{Al}_x\text{Fe}_{1-x})_4\text{O}_9$ -keramischen Mischkristallproben (nach [49]).

3 Ionenleitfähigkeit

3.1 Theorie der Ionenleitfähigkeit

Die Leitfähigkeit eines Materials ist abhängig von der Verfügbarkeit von beweglichen Ladungsträgern. Bei der Ionenleitung beruht die elektrische Leitfähigkeit auf dem Transport von Ionen und nicht, wie bei der elektronischen Stromleitung von Metallen oder Halbleitern, auf locker gebundenen oder delokalisierten Elektronen. Man spricht deshalb auch von Leitern zweiter Klasse. Da die Ionen im Ionenleiter beweglich sein müssen, sind die meisten Ionenleiter flüssig (Elektrolyt) oder gasförmig (ionisierte Gase). Beim chemischen Vorgang der Elektrolyse wird die Beschaffenheit des Leiters verändert, dadurch kommt es zu einer Erschöpfung der elektrischen Leitfähigkeit. Bei der elektronischen Stromleitung ist dies nicht möglich. Ionenleiter können aber auch, wie für diese Arbeit wichtig, fest sein.

Für die Ionenleitung in Feststoffen müssen freie Stellen für die Bewegung der Ionen vorhanden sein. Die Ionenleitfähigkeit in Kristallen beruht also auf den Gitterdefekten, welche im wesentlichen Leerstellen und Zwischengitterplätze sind. Bei diesen Gitterdefekten handelt es sich genau genommen um Punktdefekte. Es gibt zwei Hauptarten von Punktdefekten. Der nach Walter Schottky benannte SCHOTTKY-Defekt ([53] und [54]) (siehe Abb. 6(a)) ist ein Defekt, bei dem in einem Ionengitter eine Leerstelle (\square) auftritt bzw. zwei Leerstellen auftreten, da zum Ladungsausgleich sowohl ein Anionen (X^-) als auch ein Kationengitterplatz (M^+) unbesetzt sind. Der zweite Fall ist der FRENKEL-Defekt (siehe Abb. 6(b)), welcher nach Jakow Iljitsch Frenkel benannt wurde, der den Defekt 1926 beschrieb [55]. Hierbei verlässt ein Ion seinen ursprünglichen Gitterplatz, hinterlässt also eine Leerstelle (\square) und geht auf eine nicht besetzte (Zwischengitter-)Position ($\boxed{M^+}$).

Diese Kristallfehler entstehen entweder thermodynamisch bedingt beim Wachstum der Kristalle oder durch spätere äußere Einwirkung. So ist zum Beispiel radioaktive Strahlung für die Entstehung von Farbzentren (z.B: blau in Steinsalz) verantwortlich. Wegen erhöhter Beweglichkeit der Ionen nimmt

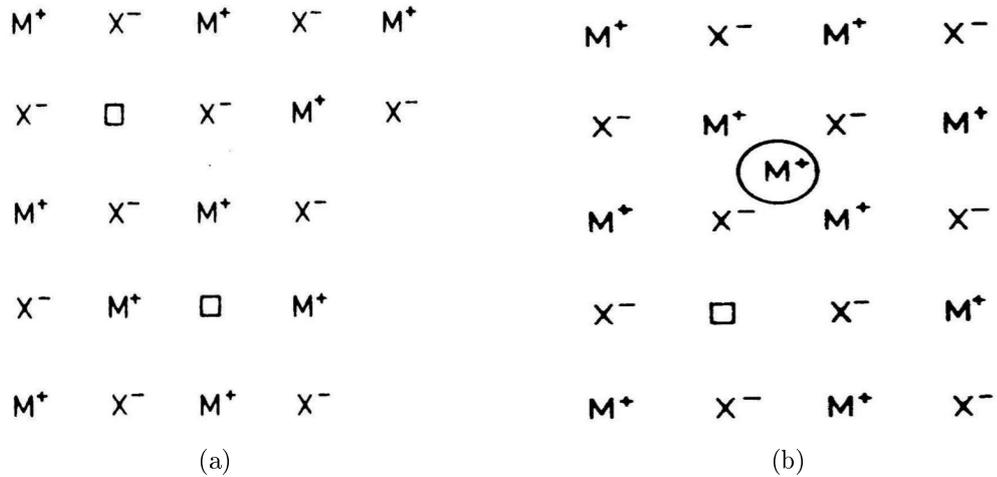


Abbildung 6: Schematische Darstellung von Punktdefekte in Kristallen: a) SCHOTTKY-Defekt und b) FRENKEL-Defekt (aus [56]).

die Ionenleitfähigkeit mit zunehmender Temperatur zu. Ähnlich wie es bei den elektrischen Leitern üblich ist (siehe Kapitel 6.4.1), werden auch die Ionenleiter aufgrund ihrer Leitfähigkeit klassifiziert [57]. So liegen schnelle Ionenleiter im Bereich von 10^{-4} - 10^0 S/m. Im Bereich von 10^{-9} - 10^{-5} S/m sind es feste Elektrolyte. Isolatoren haben eine schlechtere Leitfähigkeit als 10^{-10} S/m.

3.1.1 Ionenleitfähigkeit in Bismutmetalloxiden

Kristallfehler können auch, wie in dieser Arbeit, gezielt durch Dotierungen 'erzwungen' werden. Die gezielte Dotierung des Bismutgallats mit Sr^{2+} für Bi^{3+} sollte eine zusätzliche Entstehung von Sauerstoffleerstellen bewirken. Die Sauerstoffleerstellen sind für die Erzeugung des Ladungsausgleichs erforderlich. Die chemische Formel lautet also $(Bi_{1-x}Sr_x)_2Ga_4O_{9-\delta}$, wobei δ die Sauerstoffleerstellen andeutet. In der Theorie soll es durch Erhöhung der Strontiumkonzentration zu vermehrten Sauerstoffleerstellen kommen und dadurch die Ionenleitfähigkeit deutlich erhöht werden. Nach Abrahams et al. [58] findet die Sauerstoffionenleitung in $Bi_2Al_4O_9$ entlang der c-Achse statt.

Dabei wechselt das Brückensauerstoffatom der $[M_2O_7]$ -Gruppen in die Leerstelle des Viererrings der $[BiO_6]$ -Gruppen (siehe Abb. 7, in der Abbildung wurde der Übersicht wegen nur zwei Bi-Atome, jeweils mit den *lone pair* Elektronen, gezeigt).

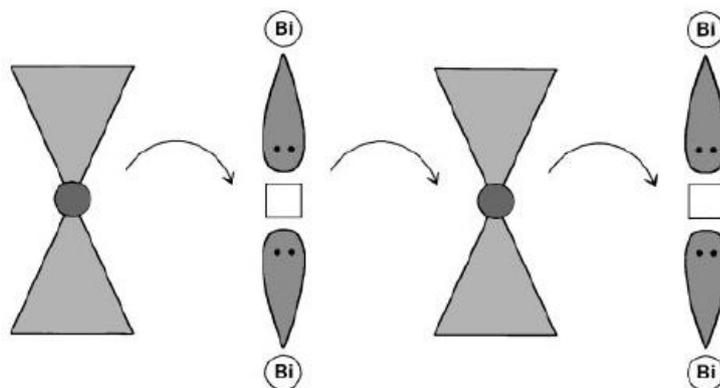


Abbildung 7: Prinzip der Sauerstoffionenleitung in Bismutmetalloxiden (aus [58]).

3.2 Messung der Ionenleitfähigkeit mit gängigen Methoden

3.2.1 Gleichstrom-Spannungsmessungen

Die Ionenleitfähigkeit wird über eine stationäre Strom-Spannungsmessung realisiert. Dabei wird die Probe zwischen einer Messelektrode und einer Gegenelektrode positioniert. Dies ist eine sogenannte 2-Punkt-Anordnung. Der Charakter der Elektrode kann ionisch, elektrisch oder reversibel sein. Bei der reversiblen Elektrode können sich die Elektronen und Ionen zwischen der Elektrode und der Probe austauschen. Es wird zunächst die gesamte Leitfähigkeit, d. h. die elektrische und ionische Leitfähigkeit mit Hilfe einer porösen Platin-Elektrode gemessen. Bei der anschließenden Messung der Ionenleitfähigkeit kommen elektronenblockierende Elektroden zum Einsatz. Diese bestehen aus einem Material, welches Ionen leitet, die auch in der Pro-

be beweglich sind. Bei Messung der Sauerstoffleitfähigkeit kommt meistens yttriumstabilisiertes Zirkondioxid (YSZ) zum Einsatz. Als sauerstoffblockierende Gegenelektrode wird ein Platinblech verwendet. Bei dieser Anordnung ist es wichtig, dass die Probe (Oberfläche und Dicke) groß ist, weil sonst Oberflächenphänomene dominieren können.

3.2.2 Sauerstoffpartialdruck-Messungen

Da die Sauerstoffleerstellenkonzentration auch vom Sauerstoffpartialdruck der Umgebung abhängt, gibt es eine weitere Möglichkeit die Ionenleitfähigkeit zu bestimmen, nämlich über den Sauerstoffpartialdruck. Dazu wird eine Probe mit poröser Platin-Elektrode kontaktiert, welche den Zugang vom Luftsauerstoff zur Probe erleichtert. Die Probe selbst ist in einer Messzelle, die den inneren Partialdruck gegen den äußeren abschirmt. Der innere Sauerstoffpartialdruck ist durch eine Gasmischapparatur regulierbar. Als Gasgemisch dient entweder CO/CO_2 oder N_2/O_2 . Des Weiteren kann die Messzelle auch über einen Widerstandsofen geheizt werden. So kann der Versuch bei konstanter Temperatur durchgeführt werden. Die Messung der Leitfähigkeit erfolgt mit Hilfe eines Impedanzspektrometers.

4 Kristallwachstum und -züchtung

4.1 Grundlagen des Kristallwachstums

4.1.1 Theorie des Kristallwachstums

Das 'Wachstum eines Kristalls geschieht durch Anlagerung von atomaren bzw. molekularen Bausteinen (Wachstumseinheiten) an seine Oberfläche' [59]. Bevor es aber zu dieser Anlagerung an die Kristalloberfläche kommt, muss es einen Kristall (Keim) geben. Dieser entsteht unter bestimmten Bedingungen durch die spontane Keimbildung, welche erstmals 1872 von de Coppet [60] beschrieben wurde.

Eine Kristallisation tritt meist nicht sofort beim Überschreiten der Löslichkeitskurve in den Stabilitätsbereich der Kristallphase ein. Zur spontanen Keimbildung kommt es, wenn eine Übersättigung oder Unterkühlung vorliegt. Dieser Bereich zwischen der Löslichkeitskurve (I) und Kurve der spontanen Kristallisation (II) (Keimbildung) nennt man den Ostwald-Miers-Bereich (siehe Abb. 8). Der Beginn der spontanen Kristallbildung (1,2,3) hängt sowohl von der Temperatur, als auch von der Konzentration der Lösung ab. Der Ostwald-Miers-Bereich ist ein metastabiler Bereich, in dem eine übersättigte Lösung oder eine unterkühlte Schmelze existieren. In diesem Bereich findet keine spontane Keimbildung statt, kann aber durch Fremdpartikel, Staub oder sogar Erschütterungen ausgelöst werden. Ein bereits vorhandener Kristall aber wächst in dem Bereich nach einer kleinen Überschreitung der Löslichkeitskurve. Der Ostwald-Miers-Bereich ist benannt nach dem deutschen Chemiker Wilhelm Ostwald [61] und dem britischen Mineralogen Henry Alexander Miers [62], welche dazu die Hauptarbeiten lieferten. Die Züchtung von Einkristallen sollte in dem Ostwald-Miers-Bereich erfolgen, damit sich keine neuen Keimkristalle bilden, welche dann auf Kosten des eigentlichen Kristalls wachsen.

Nachdem ein Keimkristall entstanden ist, kann das eigentliche Kristallwachstum beginnen. Die gängigste Modellvorstellung zum Kristallwachstum ist die

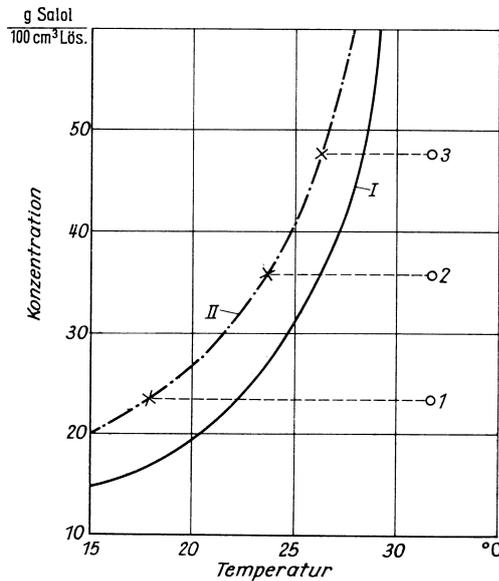


Abbildung 8: Löslichkeit und Ostwald-Miers-Bereich für Lösungen von Salol in Methanol (aus [63]).

von Kossel [64] und Stranski [65]. Dabei werden die Bausteine, die sich an der Kristalloberfläche anlagern, als kleine Würfel dargestellt (siehe Abb. 9). Die Netzebene des Kristalls befindet sich gerade im Aufbau. Ein Baustein hat also 6 verschiedene Anlagerungsmöglichkeiten auf der Oberfläche. Diese Positionen unterscheiden sich durch die Bindungsenergie, welche zur Anlagerung benötigt wird. Die wahrscheinlichste Anlagerungsstelle ist die Position 1, die sogenannte Halbkristallage. Sie ist die am energetisch günstigste Position. Wenn eine Reihe voll ist, wird eine neue Reihe begonnen, wozu sich die Position 4 am besten eignet.

Eine weitere Theorie ist das Spiralwachstum (siehe Abb. 10) nach Burton, Cabrera und Frank ([66], [67] und [68]). Diese geht auf eine atomare Rauigkeit der Oberfläche zurück. Eine solche Oberflächenrauigkeit ist am einfachsten mit einer Schraubenversetzung zu erklären. Eine Schraubenversetzung hat nach dem Modell von Kossel und Stranski immer eine Stufe, welche nie verschwindet. Durch Anlagerung weiterer Bausteine wird aus der Stufe eine Spirale, welche sich immer weiter aufbaut.

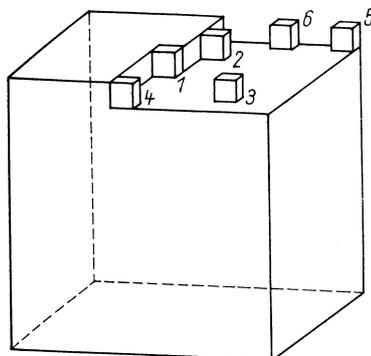


Abbildung 9: Modellvorstellung zur Kristallisation nach Kossel (aus [63]).

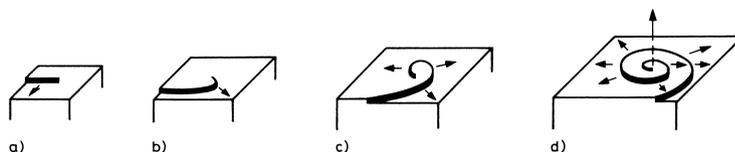


Abbildung 10: Modellvorstellung zur Kristallisation durch Spiralwachstum (aus [59]).

Die Kristallflächen wachsen in Richtung der Flächennormalen, sie verschieben sich parallel nach außen. Die Verschiebungsgeschwindigkeit für eine Fläche ist konstant, während sie für andere Flächen verschieden ist. Die Flächen mit geringerer Geschwindigkeit dehnen sich aus [69]. Die Morphologie eines Kristalls wird also von diesen Flächen dominiert (siehe Abb. 11).

4.1.2 Kristallwachstum aus Hochtemperatur-Lösungen

Beim Kristallwachstum aus Schmelzlösungen ist das Material, welches gezüchtet werden soll, gelöst. Das Kristallwachstum beginnt, wenn die Schmelzlösung eine kritische Übersättigung erreicht. Diese Übersättigung kann eintreten durch Eindampfung der Schmelzlösung, durch Transportprozesse bei denen die Schmelzlösung von einer heißen Region in eine kältere kommt oder wie im Fall dieser Arbeit durch Abkühlung der Schmelzlösung. Ein großer Vorteil beim Kristallwachstum in Schmelzlösungen ist, dass, bedingt durch

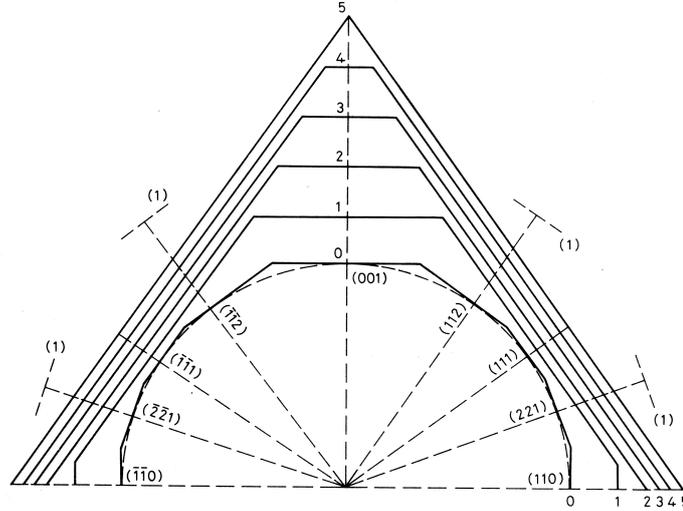


Abbildung 11: Kinematik des Wachstums eines Kristalls von Kalialaun nach Spangenberg [69].

die geringen Temperaturgradienten, der Kristall bei stark reduziertem mechanischem oder thermischen Stress in die Schmelzlösung wachsen kann. Der Kristall bildet seine thermodynamisch günstigsten Flächen aus. Man spricht hierbei auch von einem gleichgewichtsnahem Wachstum. Die daraus resultierenden Kristalle sind in der Regel von sehr guter struktureller Qualität.

Anhand des Phasendiagramms (siehe Abb. 12(a)) lässt sich mit der Formel

$$\frac{V_K}{V_S} = \frac{x_e - x_0}{x_e - x_c} = \frac{\Delta x_0}{\Delta x_c} \quad (1)$$

die theoretisch maximale Volumen-Ausbeute des zu züchtenden Kristalls berechnen. V_K ist das Kristallvolumen mit dem Konzentrationswert x_c , V_S ist das eingesetzte Schmelzvolumen mit der Zusammensetzung x_0 und x_e ist der Konzentrationswert der das Kristallwachstums begrenzenden eutektischen Zusammensetzung. Δx_0 ist also der Konzentrationsbereich zwischen Eutektikum und Peritektikum, (Δx_c) der Konzentrationsbereich zwischen Eutektikum und Zusammensetzung des Kristalls. Im Falle des Bismutgalats können theoretisch circa 26 % des Schmelzvolumen in den kristallinen Zustand überführt werden. Bei dem Bismutaluminat sind es nur circa 6 %.

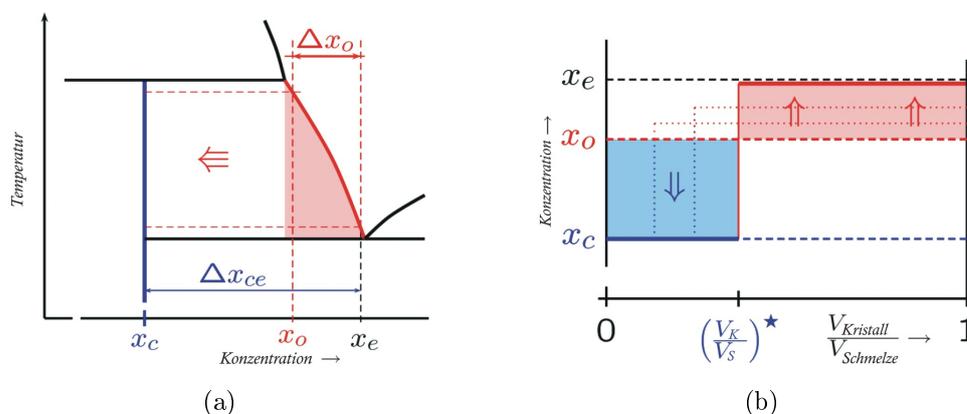


Abbildung 12: Mögliche Ausbeute V_K/V_S bei der Züchtung aus einer Schmelzlösung anhand des Phasendiagramms (nach [70].)

4.2 Methoden der Kristallzüchtung

Ebenso wie Keramiken spielen auch Einkristalle eine sehr große Rolle in der Industrie. Die Kristallzüchtung wird eingesetzt, wo die Anforderungen (wie Größe, Reinheit, Härte oder strukturelle Qualität) nicht ausreichend durch natürliche Rohstoffe erfüllt werden können. So werden in der Halbleiterindustrie große Siliziumeinkristalle gezüchtet. In der Schmucksteinindustrie werden zum Beispiel Rubine synthetisch hergestellt. Einkristalle werden auch als Isolationsmaterial (Glimmer), Substrate für Epitaxie (Aluminiumoxid für GaAs oder InP), Laser (YAG und YAG:Nd) oder Pyroelektrika (SBN) benötigt. Je nach erforderlichen physikalischen und chemischen Eigenschaften der Materialien stehen eine Vielzahl von verschiedensten Methoden zur Kristallzüchtung zur Verfügung. Grundsätzlich kann man Kristalle aus der gasförmigen Phase, aus Lösungen, durch Umwandlung einer festen Phase oder wie in dieser Arbeit, aus der Schmelze züchten. Selbst bei der Kristallzüchtung aus der Schmelze gibt es noch mehrere Methoden, wie zum Beispiel das VERNEUIL-Verfahren, das BRIDGMAN-Verfahren, das CZOCHRALSKI-Verfahren oder das Floting-Zone Verfahren.

4.2.1 Kristallzüchtungsmethoden aus der Schmelze

Das älteste Verfahren zur Kristallzucht aus der Schmelze ist das nach seinem Erfinder benannte VERNEUIL-Verfahren [71] (siehe Abb. 13(a)). Dabei wird ein Pulver (1) einer Knallgasflamme (2), welche bis zu 2200 °C heiß ist, zugeführt. In der Flamme schmilzt das Pulver und tropft auf den (Impf-)Kristall (3) und kristallisiert dort. Mit diesem Verfahren werden z.B. synthetische Schmucksteine wie Korund (Al_2O_3) und Spinell (MgAl_2O_4) gezüchtet. Vorteile des VERNEUIL-Verfahrens sind die hohe Temperatur und die schnelle Wachstumsgeschwindigkeit von bis zu 10 mm. Ein Nachteil des VERNEUIL-Verfahrens ist, dass, bedingt durch die großen Temperaturunterschiede, die während des Wachstums und der schnellen Abkühlung auftreten, die Realstruktur der gezüchteten Kristalle stark gestört ist.

Stöber [72], Bridgman [73] (siehe Abb. 13(b)) und Stockbauer [74] entwickelten verschiedene Verfahren, in denen die Schmelze in einem Tiegel eine gerichtete Erstarrung erfährt. Die Schmelze (1) wird in einem Tiegel langsam abgekühlt. Ein Ofen mit Temperaturgradient (4) dient dazu, dass die Schmelze zuerst am Boden kristallisiert (2). Dabei wird entweder der Tiegel durch den Ofen gefahren oder der Ofen fährt um den ruhenden Tiegel. Mit diesen Verfahren werden vor allem Metalle, Legierungen und Halogenide gezüchtet. Ein Vorteil ist, dass die Temperatur während der Züchtung gut kontrolliert werden kann und dadurch die Kristalle gleichmäßig wachsen können. Ein Nachteil ist der Kontakt zum Tiegel.

Ein weiteres Verfahren ist das Floating-Zone Verfahren oder auch Zonenschmelzverfahren (siehe Abb. 13(c)) genannt, welches von Kapitza [75] für Bismutkristalle entwickelt wurde. Nach der Weiterentwicklung von Keck und Golay [76] wird für dieses Verfahren, im Gegensatz zu den anderen Methoden kein Tiegel benötigt. Bei diesem Verfahren wird ein Kristallstab (2), welcher an seinen beiden Enden gehalten wird (1), in nur einer kleinen Zone aufgeschmolzen (3). Diese Zone wandert mehrmals durch den Stab, wodurch der Stab gereinigt wird. Erst beim letzten Durchlauf wird darauf geachtet, dass ein Einkristall entsteht (5), wobei ein Ende als einkristalliner Impfkristall

vorhanden sein muss. Die Schmelzzonen können sowohl mit einfachen Heizspulen (4) oder bei höher schmelzenden Substanzen mittels Elektronenstrahlung oder Lichtofen erzeugt werden. Mit diesem Verfahren werden hochreine Silizium-, Wolfram-, Molybdän- und Rhenium-Einkristalle gezüchtet. Ein großer Vorteil dieses Verfahrens ist, dass damit hochreine Einkristalle gezüchtet werden können. Ein Nachteil ist, dass viel Material abdampfen kann, da die Schmelzoberfläche im Verhältnis zum Schmelzvolumen sehr groß ist.

4.2.2 TSSG-Methode

Die in dieser Arbeit verwendete Methode ist die TSSG-Methode (Top Seeded Solution Growth). Dieses Verfahren ist mit den Methoden von Nacken [77] und Kyropoulos [78] sehr vergleichbar. Auch bei der TSSG befindet sich die Schmelzlösung in einem Tiegel. Prinzipiell gibt es zwei Arten von Lösungsmitteln. Es gibt Eigenlösungsmittel, wie im Fall dieser Arbeit ein Bi_2O_3 -Überschuss im Ga_2O_3 - Bi_2O_3 -System oder ein Fremdlösungsmittel, wie bei der Züchtung von BaB_2O_4 , was aus einer BaB_2O_4 - $\text{Na}_2\text{B}_2\text{O}_4$ -Schmelzlösung gezüchtet wird [79].

In die Schmelzlösung wird ein orientierter Impfkristall eingetaucht, an dem die Substanz ankrystallisiert. Das Animpfen des Impfkristalls erfolgt oberhalb der Schmelztemperatur. Während bei der TSSG-Methode die Temperatur während des Versuches kontinuierlich abgesenkt wird, wird bei der Methode von Nacken der Halter mit dem Impfkristall gekühlt. Kyropoulos war der erste, der den Impfkristall zusätzlich während des Kristallwachstums nach oben gezogen hat. Bei der TSSG-Methode wird der Impfkristall rotiert, während das Ziehen optional ist.

Eine weitere ähnliche und sehr wichtige Methode ist das CZOCHRALSKI-Verfahren [80] (siehe Abb. 13(d)). Hier ist die Ziehgeschwindigkeit des Impfkristalls (2) und die Wachstumsgeschwindigkeit des Kristalls (3) gleich. Das heißt, dass der Kristall nicht in die Schmelzlösung hinein wächst, sondern die Kristallisation im Schmelzmeniskus stattfindet. Mit Hilfe des CZOCHRALSKI-Verfahrens werden große Silizium- und Germanium-Einkristalle gezüchtet, welche wichtig für die Halbleiterindustrie sind.

Der Vorteil dieser Methode gegenüber den anderen Kristallzüchtungsverfahren aus der Schmelze ist, dass der Kristall in der Schmelzlösung wächst und so ohne Kontakt zum Tiegel frei wachsen kann. Dadurch und dass man Temperaturfeld und -gradienten gut kontrollieren kann entstehen gut ausgebildete Kristalle, welche eine wenig gestörte und (fast) versetzungsfreie Struktur aufweisen.

Der große Vorteil und Grund warum die TSSG-Methode in dieser Arbeit verwendet wurde ist, dass bei dieser Methode im Gegensatz zu den anderen Ziehschmelzverfahren auch inkongruent schmelzende Substanzen gezüchtet werden können.

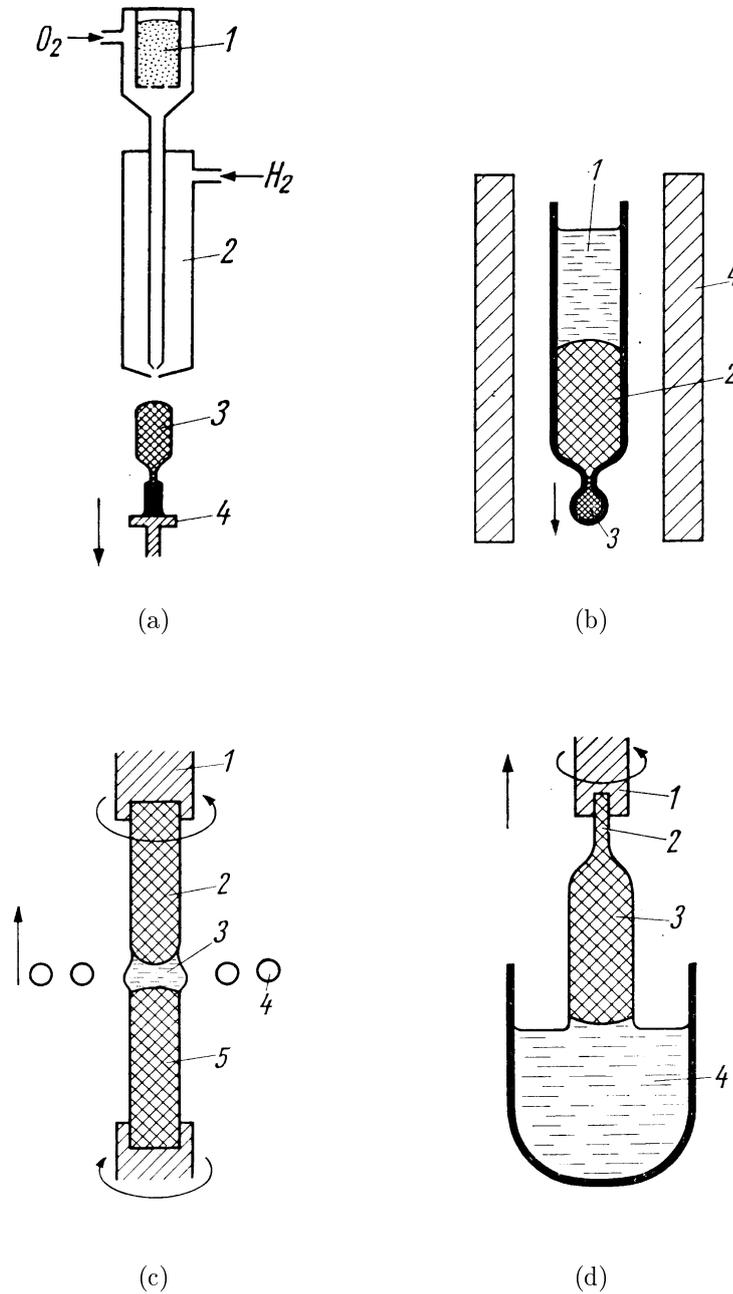


Abbildung 13: Schematische Darstellungen von Züchtungsverfahren von Kristallen aus der Schmelze (aus [63]): (a) VERNEUIL-Verfahren, (b) BRIDGMAN-Verfahren, (c) Floating-Zone-Verfahren und (d) CZOCHRALSKI-Verfahren.

5 Experimentelle Arbeiten zur Materialsynthese und Kristallzüchtung

5.1 Materialsynthesen

Bevor mit der Kristallzüchtung begonnen werden konnte, musste eine Vielzahl der verschiedensten Pulvermischungen hergestellt werden. Einen genauen Überblick über die hergestellten Pulverproben und deren Verwendungszweck liefert die Tabelle 4. Die Pulverproben werden hergestellt, indem die einzelnen Ausgangssubstanzen mit einem Mörser verrieben werden. Anschließend wird die Pulvermischung für 60-72 Stunden in einem Muffelofen (Firma Linn High Therm, Typ LM 412.24) bei 750 °C gesintert. Nach ca. 30 Stunden wird die Pulvermischung nochmals gemörsert. Für phasenanalytische und thermische Untersuchungen bzw. Kleintiegelversuche werden nicht mehr als 10 g Pulver benötigt. Für die Einkristallzüchtungen wurden zwischen 350 und 400 g Pulver benötigt.

Die Materialsynthesen werden mit folgenden Zielsetzungen hergestellt:

- Dotierung von $\text{Bi}_2\text{Ga}_4\text{O}_9$ mit Strontium zur Phasenanalyse mittels der Röntgen-Pulverdiffraktometrie (Kap. 6.2.1)
- Differentielle thermische Analysen (Kap. 6.3.1) verschiedener Zusammensetzungen im System $\text{Bi}_2\text{O}_3:\text{Ga}_2\text{O}_3$ zur Überprüfung des Phasendiagramms von Safronov et al. [43]. Das Phasendiagramm ist für die Kristallzüchtung wichtig, da man daraus die Zusammensetzung der Schmelze und die Starttemperatur der Züchtung bestimmen kann.
- Schmelzverhalten von $\text{Bi}_2\text{O}_3:\text{Ga}_2\text{O}_3$ -Mischungen mittels Heitzischmikroskopie (Kap. 6.3.2)
- Dotierung von $\text{Bi}_2\text{Ga}_4\text{O}_9$ mit Seltenen Erden durch Kleintiegelversuche (Kap. 5.4)
- Ausgangszusammensetzungen für die Einkristallzüchtung von $\text{Bi}_2\text{Ga}_4\text{O}_9$ und $\text{Bi}_2(\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x)_4\text{O}_9$.

Für die Herstellung der Pulverproben und Schmelzen für die Kristallzüchtung standen folgende Chemikalien zur Verfügung: Al_2O_3 (99,997 %) von Alfa Aesar, Fe_2O_3 (99,99 %) von Alfa Aesar, CaCO_3 (99,9 %) von ChemPur, Bi_2O_3 (99,8 %) von MCP HEK, Ga_2O_3 (99,99 %) von Alfa Aesar und SrCO_3 (≥ 98 %) von Fluka.

Tabelle 4: Eine Auswahl der hergestellten Pulverproben und deren Verwendung.

Versuchsreihe	Zusammensetzung [Mol.-%]	Schrittweite [%]	Probenanzahl	Zweck
2	60 - 85 Bi ₂ O ₃ ; 2,5, 5 und 7,5 CaO; Rest Ga ₂ O ₃	5	18	Pulverdifraktometrie
3	80 Bi ₂ O ₃ / 20 Ga ₂ O ₃ - 80 Bi ₂ O ₃ / 20 Fe ₂ O ₃	5	5	Pulverdifraktometrie
4	100-60 Bi ₂ O ₃ , Rest Ga ₂ O ₃	5	9	Pulverdifraktometrie
5	2,5-10 CaO, Bi ₂ O ₃ :Fe ₂ O ₃ = 1:2	2,5	4	Pulverdifraktometrie
6	2,5-10 SrO, Bi ₂ O ₃ :Fe ₂ O ₃ = 1:2	2,5	4	Pulverdifraktometrie
7	2,5-10 CaO, Bi ₂ O ₃ :Ga ₂ O ₃ = 1:2	2,5	4	Pulverdifraktometrie
8	2,5-10 SrO, Bi ₂ O ₃ :Ga ₂ O ₃ = 1:2	2,5	4	Pulverdifraktometrie
9	2,5-10 CaO, Bi ₂ O ₃ :Al ₂ O ₃ = 1:2	2,5	4	Pulverdifraktometrie
10	2,5-10 SrO, Bi ₂ O ₃ :Al ₂ O ₃ = 1:2	2,5	4	Pulverdifraktometrie
14	75 Bi ₂ O ₃ :25 Ga ₂ O ₃ - 94 Bi ₂ O ₃ :6 Al ₂ O ₃	äquidistant	10	Zusammensetzung f. Kristallzucht
17 und 20	85-60 Bi ₂ O ₃ , Rest Ga ₂ O ₃	5	6	DSC und Heitzschmikroskopie
21	70 Bi ₂ O ₃ :25 Ga ₂ O ₃ : 5 REE ₂ O ₃	—	6	Kleintiegelversuche

5.2 Aufbau des TSSG-Ofens

Für die Einkristallzüchtung der mullitartigen Bismutmetalloxiden wurde eine Top Seeded Solution Growth-Züchtungsanlage aufgebaut. Die Züchtungsanlage (siehe Abb. 14 und 17) besteht aus einem 3-Zonen-Widerstandsofen mit Kanthalwicklung der Firma Sandvik. Die Gesamtleistung beträgt 5 kW, wobei die mittlere Zone eine Leistung von 2,5 kW und die obere bzw. untere Zone eine Leistung von jeweils 1,25 kW haben. Die mittlere Zone wird über einen Transformator mit 42 V auf der Sekundärseite betrieben. Die obere und untere Zonen werden jeweils mit 24 V betrieben. Die Transformatoren stammen von der Firma Walcher (Eichenzell). Die Anschlussenden am Ofen sind als Abgriffe aus Band (20 x 3 mm²) ausgeführt. Der Ofen hat einen Außendurchmesser von 270 mm und einen Innendurchmesser von 83,5 mm, die Höhe beträgt 520 mm, hinzu kommt eine untere und obere Abdeckung, so dass der Ofen eine Gesamthöhe von 670 mm hat. Der Tiegel mit der Schmelze steht auf einem Korundkeramikteller in einer Höhe (gemessen ab der Oberkante des Ofens) von 385 mm. Der Korundkeramikteller steht auf einer Korundkeramikstange. Diese ist unten durch eine kleine Öffnung aus dem Ofen herausgeführt und steht auf einer Waage (Sartorius LA1200S). Die Waage dient in erster Linie dazu, dass man den Kontakt zwischen Impfkristall und der Schmelze erkennt und anschließend sieht, ob der Kristall wächst oder sich auflöst. Im weiteren Verlauf der Züchtung ist die Waage ein Hilfsmittel, ob die Züchtung normal abläuft beziehungsweise ob der Kristall abgefallen ist oder an parasitäre Keime stößt.

Der Impfkristall wird mit Platindraht umwickelt und in einer Platinhülse fixiert. Die Platinhülse ist an einer Korundkeramikstange befestigt, welche durch einen Stellmotor rotieren kann. Der Stellmotor hängt in einer höhenverstellbaren Plattform. Diese Plattform verfügt über einen schnellen Vortrieb zum Einfahren des Impfkristalls in den Ofen, sowie über einen langsamen, regulierbaren Vortrieb, um den Kristall nach Beendigung der Versuches vorsichtig aus der Schmelze zu ziehen. Der langsame Vortrieb kann auch während des Wachstums eingesetzt werden, was in dieser Arbeit jedoch nicht angewandt wurde. Der Kristall wächst somit in die Schmelzlösung hinein.

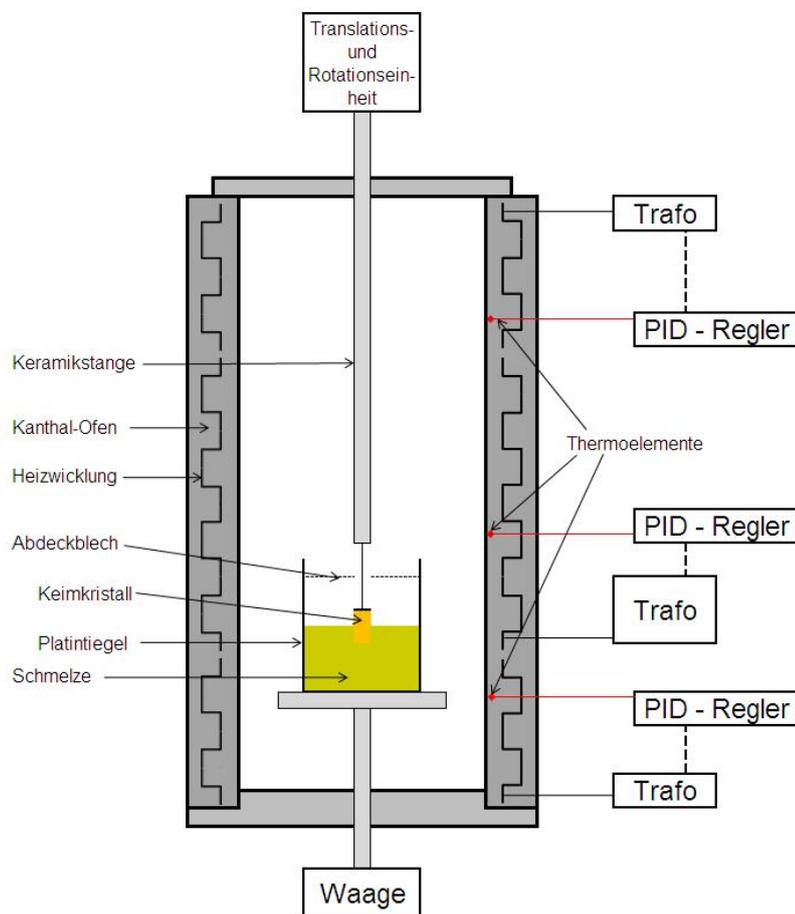


Abbildung 14: Schematischer Aufbau des Top Seeded Solution Growth-Ofens.

Um ein stabiles Temperaturfeld mit einem geringen Gradienten zu bekommen, der für die Kristallzucht von Vorteil ist, kann jede der drei Zonen separat mit einem PID-Programmregler der Firma Eurotherm (Typ 2408) angesteuert werden. Mit Hilfe dieser Programmregler lässt sich über den gesamten Züchtungszeitraum die Temperatur regeln. Thermoelemente vom Typ Thermocoax Type 2 PR 25 NN (S-Typ) werden eingesetzt; ihre Messfühler befinden sich zwischen den Heizwicklungen. Die verwendeten Thyristorsteller sind ebenfalls von der Firma Eurotherm (Typ 425 S). Jede einzelne Zone ist mit einer 60 A-Sicherung abgesichert. Einen genauen Überblick über die Verkabelungen und Anschlüsse liefert der Schaltplan (siehe Abb. 16).

Der TSSG-Ofen wurde komplett selbst mechanisch und elektrisch aufgebaut. Bevor er in Betrieb ging, mussten die Temperaturregler selbstoptimiert werden. Außerdem wurden diverse Temperaturprofile von dem Ofen aufgezeichnet, um im Ofenrohr und speziell im Bereich der Züchtung den Temperaturgradienten zu kennen. Für das Temperaturprofil in Abbildung 15 wurden alle drei Zonen auf 1000 °C geregelt. Mit einem langen Thermoelement (Typ S) wurde im Ofen das axiale Temperaturprofil gemessen. Die blaue und rote Linie geben die Temperaturen jeweils am Ofenrand wieder, die grüne Linie entspricht der Temperatur, die im Zentrum des Ofens gemessen wurde. Wie erwartet nimmt die Temperatur zur Mitte hin etwas ab. Im Bereich des Tiegels beträgt die Temperaturstabilität ± 1 °C. Nach oben hin nimmt die Temperatur geringfügig ab. In einer zweiten Messung (schwarze Linie) wurde die untere Zone auf 980 °C, die mittlere auf 1000 °C und die obere auf 1025 °C geregelt. Durch diese Maßnahme ist die Temperatur über die gesamte Messhöhe noch stabiler. Die Höhe 0 cm bezieht sich auf den Korundkeramikteller, auf dem der Platintiegel mit der Schmelzlösung steht.

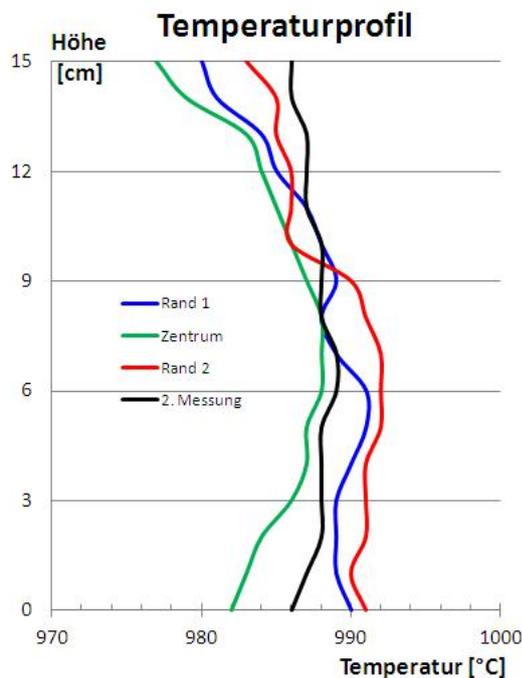


Abbildung 15: Temperaturprofil des TSSG-Ofens.

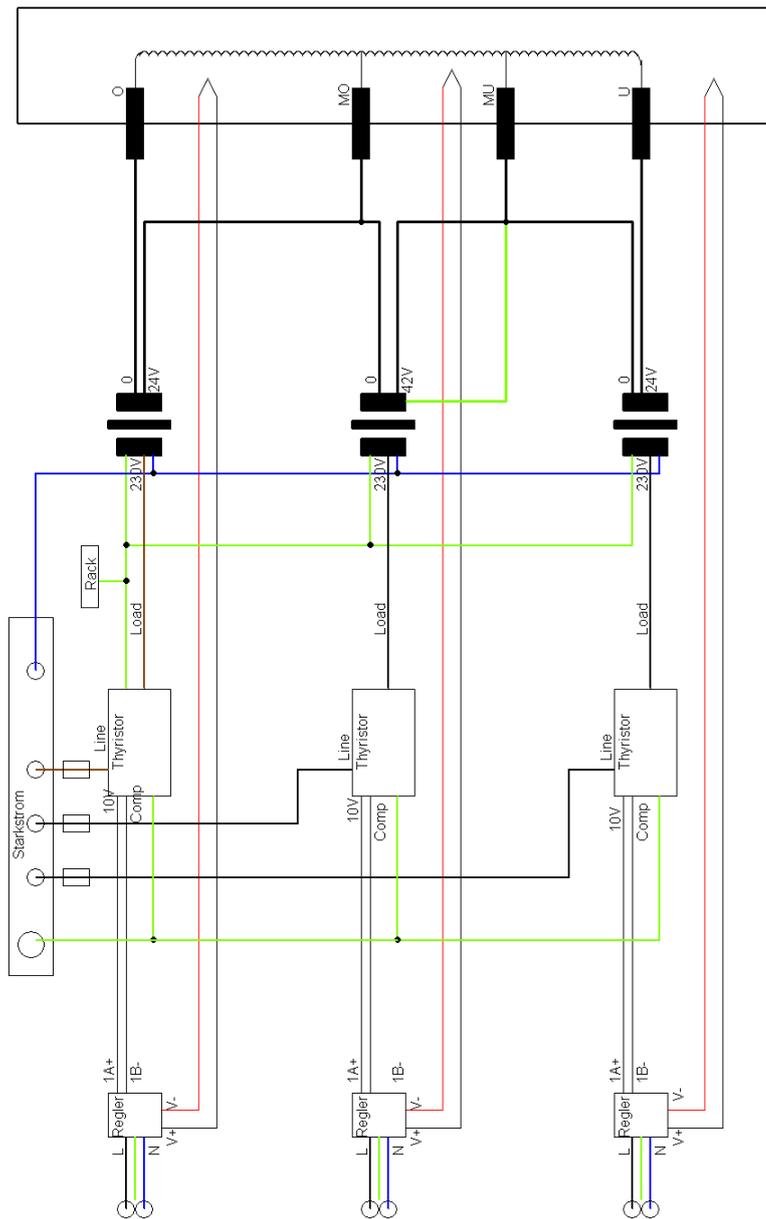


Abbildung 16: Schaltkreis des TSSG-Ofens: O und U sind die Abgriffe für die obere bzw. untere Heizzone, MO und MU sind die beiden Abgriffe für die mittlere Zone. V^+ bzw. V^- sind die Thermoelement-Eingänge in den Regler. $1A^+$ bzw. $1B^-$ sind die Reglerausgänge zur Steuerung des Thyristorstellers.

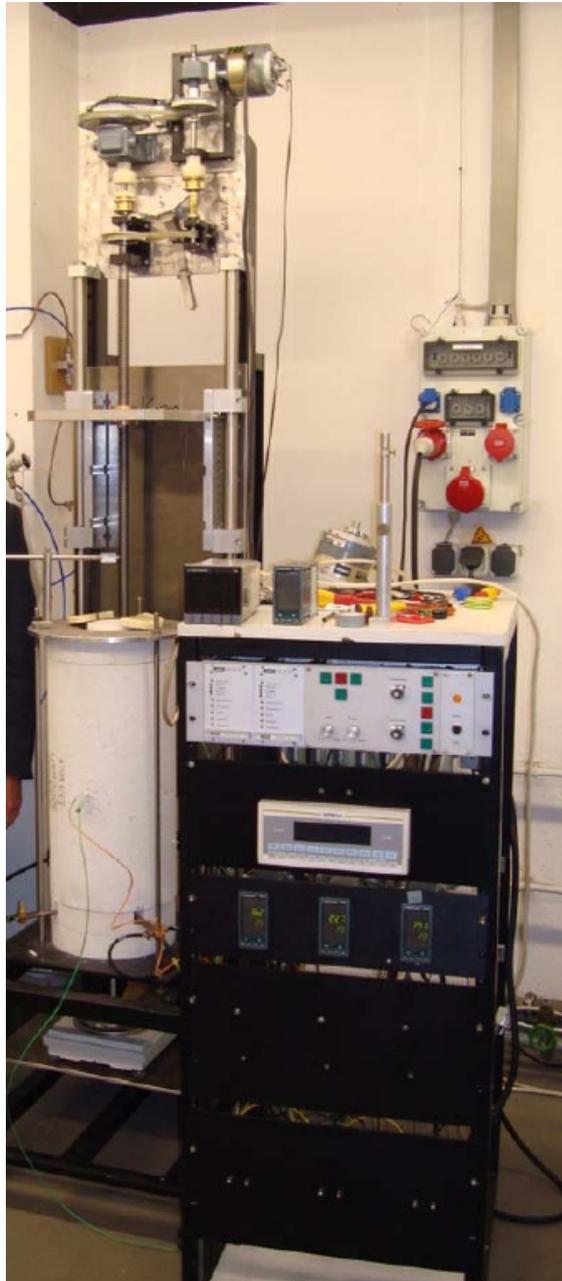


Abbildung 17: Der TSSG-Ofen mit Zieh- und Rotationseinheit, sowie Steuerungsrack.

5.3 Einkristallzüchtung

5.3.1 Undotierte Bismutmetalloxide

Die Zusammensetzungen der Züchtungsschmelzen wurden anhand der Phasendiagramme für $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (siehe Abb. 4(a)) bzw. $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (siehe Abb. 4(b)) festgelegt. Für die Züchtung der Bismut-Gallium-Aluminium-Mischkristalle wurden von den Pulverproben der Versuchsreihe 14 (siehe Tabelle 4) das Schmelz- und Kristallisationsverhalten beobachtet und so die Zusammensetzungen der unterschiedlichen Züchtungsschmelzen festgelegt.

Für die Herstellung einer Schmelze werden insgesamt ca. 350 - 400 g Pulver benötigt. Die Pulver werden, wie in Kapitel 5.1 ausführlich beschrieben, zusammen gemörsert und anschließend gesintert. Nach dem Sintern wird das Pulver in den Schmelztiegel gegeben und eingeschmolzen.

Im Züchtungs-ofen wird die Schmelze dann aufgeheizt. Durch die Öffnung im Ofendeckel, durch die die Ziehstange in den Ofen geht, lässt sich auch die Schmelze beobachten. So wird beim Aufheizen die Temperatur des Schmelzbegins und die des vollständigen Schmelzens bestimmt. Beim anschließenden Abkühlen wird die Temperatur der spontanen Keimbildung bestimmt. Anhand dieser Daten legt man die Temperatur des Animpfens fest. Zum Animpfen benötigt man allerdings einen Impfkristall. Den Impfkristall erhält man, indem man einen Platindraht bzw. -schleife in die Schmelzlösung taucht und diese abkühlt. Die Schleife soll als 'Fremdkörper' fungieren, so dass daran ein polykristallines Gebilde auskristallisiert (siehe Abb. 18). Daraus wird dann ein passender Impfkristall präpariert.

Die Kristallzüchtung beginnt mit der Homogenisierung der Schmelze bei 1150°C für etwa 60 h. Nach einer kurzen Abkühlung auf die Starttemperatur wird der Impfkristall in den Ofen hereingefahren und ein Kontakt mit der Schmelze hergestellt. Der Kristall wächst bei einer Abkühlrate von etwa 5°K/d . Die Wachstumsdauer kann bis zu 25 Tagen betragen. Ein typischer Temperatur- und Zeitverlauf des Kristallzüchtungsprozesses ist in Abbildung 19 wiedergegeben.

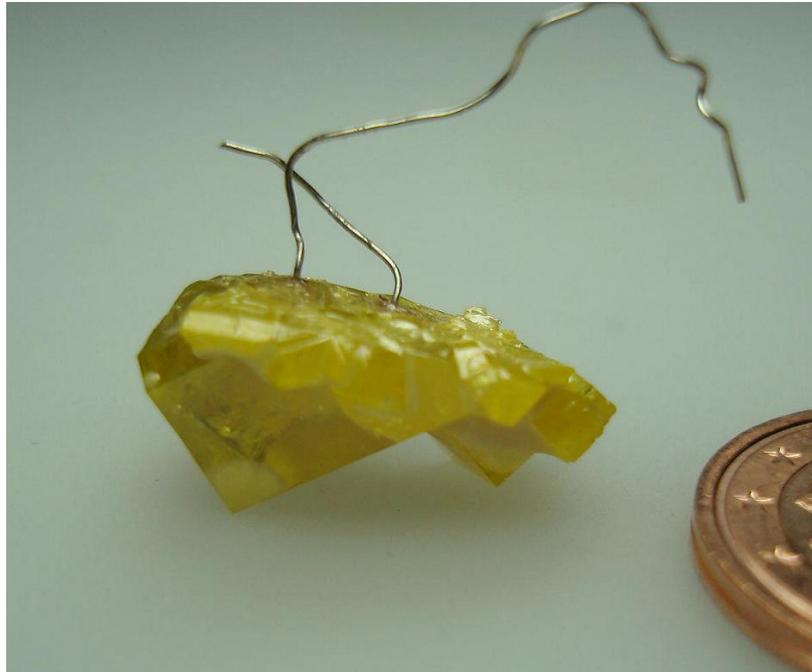


Abbildung 18: $\text{Bi}_2(\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x)_4\text{O}_9$ -Multikristall, gewachsen an einer Platinschleife.

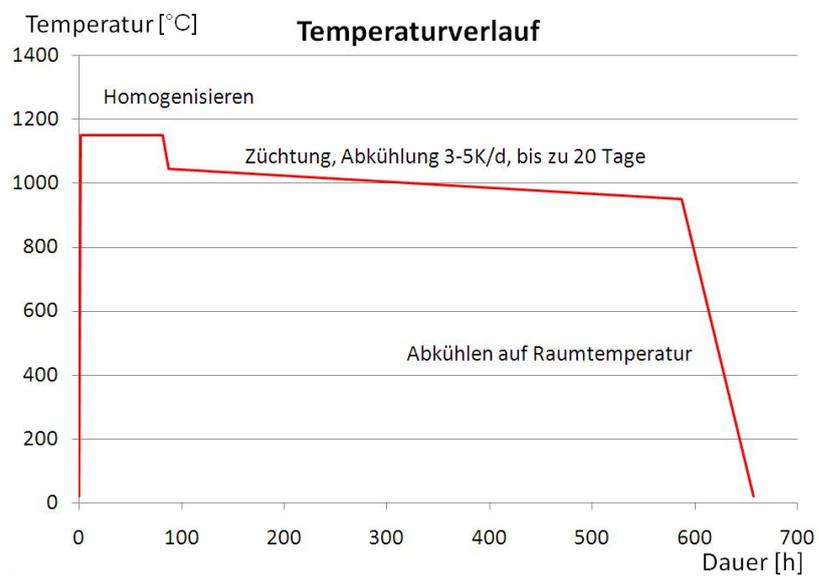


Abbildung 19: Typischer Temperatur- und Zeitverlauf des Kristallzüchtungsprozesses.

Der erste Schritt war die Züchtung des Bismutgallats. Im Anschluss daran wurde versucht das Bismutaluminat zu züchten. Anhand des $\text{Bi}_2\text{O}_3:\text{Al}_2\text{O}_3$ -Phasendiagramms ist erkennbar, dass $\text{Bi}_2\text{Al}_4\text{O}_9$ eine sehr geringe Löslichkeit in Bi_2O_3 hat, zudem ist die Liquiduslinie sehr steil. Die Steigung der Liquiduslinie ($\Delta T/\Delta x$) beträgt im System $\text{Bi}_2\text{O}_3:\text{Ga}_2\text{O}_3$ etwa 12 Prozent und im $\text{Bi}_2\text{O}_3:\text{Al}_2\text{O}_3$ -System etwa 63 Prozent. Dies ist der Grund, warum sich nur kleine (Kantenlänge max. 4 mm) und größtenteils polykristalline Bismutaluminat-Kristalle züchten ließen. Deshalb wurden Bismutgallium-Aluminium-Mischkristalle mit verschiedenen Schmelzzusammensetzungen gezüchtet. So sollte der Zugang zum System $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ erleichtert werden. Einen genauen Überblick über die Kristallzüchtungsversuche (inkl. Schmelzzusammensetzungen, Starttemperaturen, Abkühlraten und Wachstumsdauern) liefert die Tabelle 5.

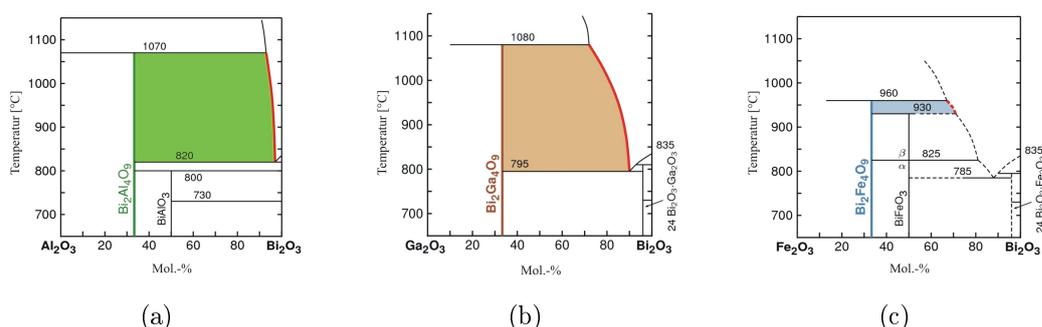


Abbildung 20: Phasendiagramme von $\text{Bi}_2\text{Al}_4\text{O}_9$ (nach Speranskaya et al. [46]), $\text{Bi}_2\text{Ga}_4\text{O}_9$ (nach Safronov et al. [43]) und $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ (nach Speranskaya et al. [81]).

Die gezüchteten Kristalle wurden für eigene Untersuchungen sowie als Probenmaterial für die DFG-Projektpartner in Clausthal zur Messung der Sauerstoffleitfähigkeit mittels SIMS (siehe Kapitel 6.4.2) und in Bochum zur Messung der elastischen Konstanten mittels Ultraschallresonanzspektroskopie (RUS) benötigt. Des Weiteren dienen sie auch als neues Impfkristallmaterial.

5.3.2 Dotiertes Bismutgallat

Gesing [82] fand heraus, dass ab $880\text{ }^{\circ}\text{C}$ kein Strontium mehr in Mullit-Keramiken eingebaut wird. Dies liegt daran, dass das undotierte $\text{Bi}_2\text{Ga}_4\text{O}_9$ gegenüber dem dotierten $\text{Bi}_2\text{Ga}_4\text{O}_9$ die thermodynamisch stabilere Phase ist und Strontium in der Schmelze gelöst bleibt. Die Kristallzüchtung sollte deshalb auch unterhalb $880\text{ }^{\circ}\text{C}$ beginnen. Aus dem Phasendiagramm (siehe Abb. 4(a)) ist erkennbar, dass bei einem Züchtungsstart von ca. $870\text{ }^{\circ}\text{C}$ die Liquiduslinie sehr steil ist. Damit steigt die Gefahr von Lösungsmittleinschlüssen. Außerdem ist diese Starttemperatur sehr nahe an der Eutektikalen. Ein Unterschreiten der Eutektikalktemperatur führt zu einem Zusammenbruch des Wachstums. Die Ausbeute kann also nur sehr gering sein (siehe Kapitel 4.1.2).

Auch die dotierten Einkristalle standen den DFG-Projektpartner für verschiedene Untersuchungen zur Verfügung. In Clausthal wurde wieder die Sauerstoffleitfähigkeit mittels SIMS gemessen und der Strontium-Gehalt wurde in Bremen von Prof. Dr. Thorsten Gesing mittels EDX gemessen.

Tabelle 5: Überblick über die gezüchteten Kristalle.

Kristall-Nr.	Zusammensetzung [Einwaage in Mol.-%]	Impfkristall	Dauer [Tage]	Starttemperatur [°C]	Abkühlrate [K/d]	Rotation [U/min]	Maße [mm]	Gewicht [g]
O2	Bi75Ga25	[001]	7,75	1045	4,56	24	16,2·15,6·13,3	20,590
O3	Bi75Ga25	[001]	5,8	1045	4,56	24	13,5·10,4·9,7	15,744
O4	Bi75Ga25	[001]	13,8	1045	4,56	24	13,5·13,1·12,5	25,035
O5	Bi75Ga25	⊥ [001]	20,1	1045	4,5	24	27,5·18,6·10,4	32,009
O6	Bi75Ga25	⊥ [001]	5,0	1045	4,8	24	23,1·14,4·7,5	16,250
O7	Bi80,7Ga17,5Al1,8	[001]	5,0	1000	5,0	15	6,7·6,6·4,6	1,942
O8	Bi80,7Ga17,5Al1,8	[001]	12,0	1021	4,0	19	10,1·9,3·8,7	5,564
O9	Bi80,7Ga17,5Al1,8	[001]	16,0	1005	4,0	19	10,3·10,0·7,2	6,524
O10	Bi85,5Ga12,5Sr2	[001]	8,8	860	4,0	24	5,1·5,0·2,8	0,400
O11	Bi85,5Ga12,5Sr2	[001]	17,0	890	3,0	14	4,6·4,3·3,1	0,354
O12	Bi85,5Ga12,5Sr2	[001]	17,0	875	3,0	14	6,3·5,2·4,6	0,800
O13	Bi84,5Ga12,5Al3	[001]	13,0	975	5,0	19	4,7·4,9·3,5	0,374
O14	Bi84,5Ga12,5Al3	[001]	25,0	980	4,0	19	4,2·4,7·2,4	0,171
O15	Bi84,5Ga12,5Al3	[001]	13,0	1020	7,5	24	6,0·5,5·3,5	1,124
O16	Bi84,5Ga12,5Al3	[001]	9,9	1000	5,0	24	5,1·4,8·2,8	0,295
O17	Bi79Ga20Sr1	[001]	18,7	1000	2,0	14	11,0·10,2·9,6	6,543

5.4 Kleintiegelversuche mit Seltenen Erden

Ziel dieser Versuchsreihe ist die Dotierung des Bismutgallats mit Seltenen Erden (SE). Wie bei der Dotierung mit Strontium sollen die Seltenen Erden auch hier das Bismut ersetzen. Im Gegensatz zum zweiwertigem Strontium sind die Seltenen Erden wie das Bismut dreiwertig. Der Austausch sollte als gut möglich sein, zumal die Ionenradien der Seltenen Erde ähnlich die des Bismuts sind. Sollte der Austausch nicht gelingen, wäre dies ein weiterer Hinweis darauf, dass sich das *lone pair* des Bismuts stabilisiert auf die Struktur auswirkt. Für diese Versuchsreihe standen die Seltene Erden Er_2O_3 , Gd_2O_3 , La_2O_3 , Nd_2O_3 , Sm_2O_3 und Yb_2O_3 zur Verfügung. Die Pulverproben der Versuchsreihe 21 (mit $SE = Er, Gd, La, Nd, Sm$ und Yb) werden für die Kleintiegelversuche bei $1000\text{ }^\circ\text{C}$ eingeschmolzen. Innerhalb von 72 Stunden werden die Schmelzen auf $700\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt, so dass ein langsames Erstarren ermöglicht wurde. Infolge dieser geringen Abkühlrate bilden sich durch spontane Kristallisation kleine Kristallite. Von $700\text{ }^\circ\text{C}$ wird innerhalb 4 Stunden auf Raumtemperatur abgekühlt. Die kleinen Kristallite werden mit konzentrierter Salpetersäure aus den erstarrten Schmelzen extrahiert. Die Kristallite wurden ebenfalls von Prof. Dr. Thorsten Gesing in Bremen mittels EDX auf ihren Seltenenerd-Gehalt hin untersucht.

6 Charakterisierung

6.1 Basiseigenschaften

6.1.1 Dichte

Die Dichte von Stoffen gibt grundlegende Informationen über das Material wieder. Durch Präzisionsmessungen lassen sich oftmals bereits Mineralphasen eindeutig identifizieren bzw. Aussagen zur Reinheit machen. Hier wurden die Dichten der Kristalle mit dem Auftriebsverfahren, einer sehr präzisen Methode, untersucht. Im weiteren Verlauf der Arbeit werden diese Ergebnisse mit denen der röntgenographischen Dichte verglichen. Dieser Vergleich dient der Überprüfung der Qualität (z.B.: Einschlüsse) der Kristalle. Anhand der Dichte kann man auch ansatzweise auf die $\text{Ga}_2\text{O}_3:\text{Al}_2\text{O}_3$ -Verhältnisse der Mischkristalle schließen.

Bei der Dichtebestimmung mit dem Auftriebsverfahren wird das Prinzip von ARCHIMEDES ausgenutzt. Danach erfährt ein in eine Flüssigkeit eingetauchter Körper einen Auftrieb, welcher der Gewichtskraft der verdrängten Flüssigkeit entspricht. Um die Dichte mit dem Auftriebsverfahren zu bestimmen, benötigt man folgende Werte: Gewicht G_L bzw. G_{Fl} des Kristalls in der Luft und in der Flüssigkeit, die Dichte ρ_{Fl} bzw. ρ_L der Flüssigkeit und die der Luft (abhängig von Temperatur, Druck und Luftfeuchte), sowie eine aus der Versuchsanordnung entsprechende Konstante. In dem Versuchsaufbau liegt der Kristall in einem Hängkörbchen. Die Dichte ρ des Kristalls ergibt sich dann gemäß:

$$\rho_{Kr} = \frac{G_L}{K \cdot (G_L - G_{Fl})} \cdot \rho_{Fl} + \rho_L \quad (2)$$

Für die Bestimmung des Gewichtes wird eine Waage (Sartorius AC 210P) benutzt. Die Dichte wird mit dem Zubehör 'Dichtebestimmungsset YDK 01' (siehe Abb. 21) ermittelt, weshalb auch noch eine aus der Versuchsanordnung entsprechende Konstante ($K = 0,99983$) zu berücksichtigen ist.

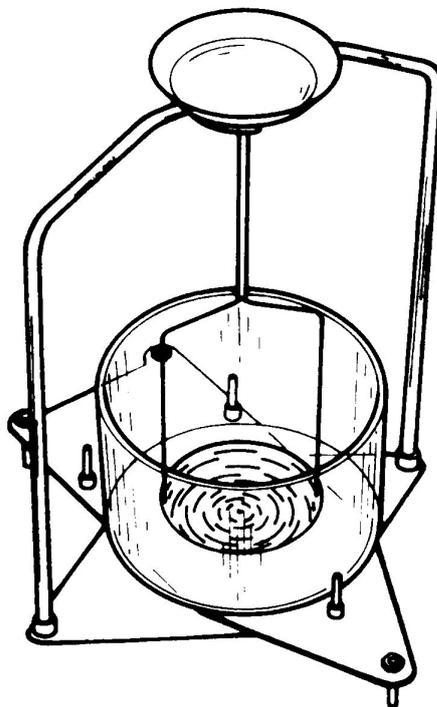


Abbildung 21: Schematischer Aufbau zur Dichtebestimmung (aus [83]).

Der Kristall muss außerdem noch bestimmte Anforderungen erfüllen, wie die Unlöslichkeit in der Flüssigkeit sowie eine glatte Oberfläche zur Vermeidung anhaftender Luftbläschen. Außerdem sollte er einschlussfrei sein.

Als erstes wird der Kristall auf das Hängekörbchen gelegt und sein Gewicht an der Luft gemessen. Danach wird er in das Hängekörbchen gelegt. Dieses hängt in einem mit Wasser gefüllten Becherglas. Sollten sich noch Luftbläschen unter dem Kristall befinden, rüttelt man einfach ein wenig am Gestell bis die Bläschen nach oben steigen. In der Versuchsanleitung ist eine Tabelle, die die Dichte des Wassers bei einer bekannten Wassertemperatur angibt. Diese drei Werte werden in die Gleichung (2) eingesetzt und man erhält die Dichte der (Misch-)Kristalle.

6.1.2 Elektronenstrahlmikrosonde (EPMA)

Die gezüchteten Mischkristalle sowie die dotierten Kristalle wurden mit einer Elektronenstrahlmikrosonde (JXA-8900RL, der Firma JEOL) jeweils einer Element-Analyse unterzogen. Die EPMA (electron probe microanalysis) ist eine Methode zur quantitativen Analyse von Haupt- und Spurenelementen (ab Bor). Vorteile sind die zerstörungsfreie Analyse und die in-situ Untersuchung kleinster Probenmengen. Ein Nachteil liegt darin, dass leichte Elemente (B, C, N und O) nur sehr schwer quantitativ zu erfassen sind.

Zur Analyse wird ein stark fokussierter Elektronenstrahl ($\geq 1 \mu\text{m}$) auf die Probe gerichtet. Die Probe ist auf einem beweglichen Halter montiert, so dass die Probe bei der Messung unter dem Strahl verschoben werden kann. Der Elektronenstrahl regt die Elektronen der Probenatome an, wodurch diese charakteristische Röntgenstrahlung emittieren. Die Wellenlänge und Energie dieser Röntgenstrahlung kann zur Identifikation der emittierten Atomsorte verwendet werden. Je nach Verfahren spricht man von wellenlängendispersiver Spektroskopie (WDS) bzw. energiedispersiver Spektroskopie (EDS). Bei der WDS werden Kristallspektrometer, welche auf dem Prinzip der BRAGG'schen Gleichung funktionieren, verwendet. Der Vorteil der WDS liegt in der Nachweisgrenze von nur 0,003 Gew-%. Dafür dauert die Messung länger, weil die Wellenlängen aller Komponenten nacheinander angefahren werden müssen. Bei der EDS wird ein mit flüssigem Stickstoff gekühlter Halbleiter-Detektor benutzt. Dieser generiert Messimpulse, die proportional der Energie der einfallenden Röntgenquanten sind. Die EDS kann innerhalb weniger Sekunden alle wesentlichen Bestandteile gleichzeitig analysieren, hat jedoch mit 0,5 Gew-% eine deutlich schlechtere Nachweisgrenze als die WDS. Wichtig für die Analyse ist eine gute Präparation der Probe. Dabei ist auf Sauberkeit und optimale Politur zu achten. Die Probenoberfläche muss elektrisch leitend sein, deshalb wird sie mit Graphit bedampft.

Die Untersuchungen der Kristalle sind mit der wellenlängendispersiven Methode durchgeführt worden. Der Peak und der Untergrund wurden für jeweils 10 sec mit einer Beschleunigungsspannung von 20 kV und einem Proben-

strom von 20 nA gemessen. Die Analysen führte Prof. Dr. Reiner Kleinschrodt vom Institut für Geologie und Mineralogie der Universität zu Köln durch.

6.1.3 Härteprüfung

6.1.3.1 MOHS-Härte Die MOHS-Härte wurde 1822 von dem deutsch-österreichischen Mineralogen Carl Friedrich Christian Mohs entwickelt [8]. Sie beruht darauf, dass härtere Stoffe weichere Stoffe ritzen können. Mohs ordnete 10 Mineralien entsprechend ihrer Ritzhärte, vom weichsten Mineral (Talk) mit Härte 1 bis zum härtesten Mineral (Diamant) mit Härte 10. Die Mohs-Skala ist eine relative Skala, das heißt die Härteunterschiede zwischen den einzelnen Referenzmineralen sind nicht linear. Daraus resultiert auch, dass die Einheiten dimensionslos sind.

6.1.3.2 VICKERS-Härte Neben der MOHS-Härte wird auch die VICKERS-Härte bestimmt. Die VICKERS-Härteprüfung, benannt nach der britischen Flugzeugbaufirma Vickers, ist eine von Smith und Sandland [84] weiterentwickelte Methode der BRINELL-Härteprüfung [85]. Dabei wird anstatt einer Hartmetallkugel wie bei der BRINELL-Prüfung eine Diamantpyramide mit einer bestimmten Kraft in das Material gedrückt. Das genaue Prüfverfahren wird in der Norm nach DIN EN ISO 6507-1:2005 bis -4:2005 geregelt. Die Diamantpyramide hat eine quadratische Grundfläche und einen Winkel von 136° . Die Prüfkraft wird innerhalb von 10 Sekunden aufgebracht und weitere 30 Sekunden gehalten.

Das VICKERS-Messverfahren ist besonders für die Härteprüfung von Metallen geeignet (siehe Abb. 33(b)). Bei spröden Materialien, wie den Bismutmetalloxiden, kommt es aufgrund von Brüchen und Spaltrissen beim Eindringen der Diamantpyramide zu Problemen bei der Messung der Länge der Diagonalen (siehe Abb. 33(a)). Die Diagonalen müssen mit Hilfe eines Mikroskops ausgemessen werden. Die VICKERS-Härte wird mit der Gleichung

$$HV = 1,8544 \cdot \frac{F}{d^2} \cdot 10^3 \quad (3)$$

bestimmt, wobei d der Mittelwert der beiden Diagonalen in μm und F die Prüfkraft in p ist. Der Faktor 1,8544 kommt von der Geometrie der Prüfpyramide ($2 \cdot \sin^{136^\circ}/2$). Der Term wird nochmal mit 1000 multipliziert, um auf die Einheit der VICKERS-Härte (kp/mm^2) zu kommen.

Die VICKERS-Härte wurde an einem Bismutgallat- Kristall auf einer gewachsenen (001)-Fläche und einer gesägten (110)-Fläche ermittelt. Die Messung erfolgte mit dem Mikrohärtetester MHT-10 der Firma Paar Physica, welcher auf einem Mikroskop Axioplan 2 der Firma Zeiss montiert ist.

6.2 Kristallographische Eigenschaften

6.2.1 Röntgen-Pulverdiffraktometrie

Mit Hilfe der Röntgen-Pulverdiffraktometrie ist es möglich, verschiedene Phasen innerhalb eines Pulver zu analysieren. Eine Pulverprobe wird mit monochromatischer Röntgenstrahlung [86] bestrahlt. Obwohl die Kristallkörner im Pulver zufällig orientiert sind, wird wegen der statistischen Verteilung bei bestimmten Winkeln die BRAGG'sche Gleichung [87]

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin\theta_{hkl} \quad (4)$$

erfüllt, d.h. wird eine Gitterebene im Kristallgitter reflektiert, kommt es zu einem Reflex. Dieser Reflex ist als Peak im Diffraktogramm erkennbar. Aufgrund der Peaklage, welche mit denen der Powder Diffraction Files (PDF) der International Centre for Diffraction Data (ICDD) Datenbank verglichen wird, ist es möglich die verschiedenen Phasen im Pulver zu detektieren.

Die Röntgenpulverdiffraktometrie wurde mit einem Philips PW 1800 Diffraktometer durchgeführt (siehe Abb. 22). Dieses Gerät benutzt die Bragg-Brentano-Geometrie [88]. Bei dieser Anordnung befindet sich die (Pulver-)Probe genau im Mittelpunkt der beiden Drehkreise des Detektors und der Röntgenröhre. Während der Messung bewegt sich der Detektor doppelt so schnell wie die Probe.

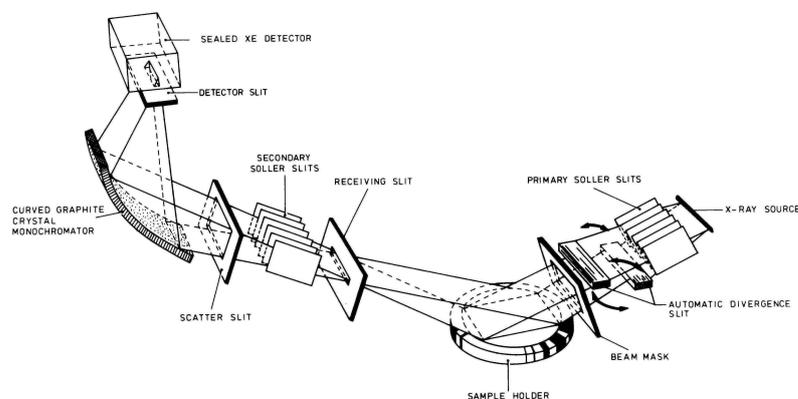


Abbildung 22: Strahlengang des Röntgen-Pulverdiffraktometriegerätes Philips PW 1800 (aus [89]).

Die Auswertung der gemessenen Pulverdiagramme erfolgte mit der Software WinXPOW (Version 2.11) und WinXPOW Search (Version 2.05) der Firma STOE.

6.2.2 Strukturbestimmung

Die Kristallstruktur wurde mit einem Vier-Kreisdiffraktometer Typ 'CAD-4/Mach3' der Firma Enraf-Nonius bestimmt. Die Auswertung der Messdaten erfolgte mit den Programmen 'Express', 'Shelxs-97' und 'Shelxl-97'. Die röntgenographische Untersuchung des Kristalls liefert u.a. die Gitterparameter ($a_1, a_2, a_3, \alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$). Daraus kann mit Hilfe der Formel $V_{Ez} = a_1 \cdot a_2 \cdot a_3$ das Volumen der Elementarzelle (V_{Ez}) bestimmt werden. Die röntgenographische Dichte erhält man gemäß

$$\rho_x = \frac{Z \cdot M_G}{V_{Ez} \cdot N_A}, \quad (5)$$

wobei Z die Zahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle, M_G das Molekulargewicht und N_A die AVOGADRO-Zahl ($6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$) ist.

Ein Vergleich zwischen röntgenographischer Dichte und der makroskopischen Dichte, bestimmt mit dem Auftriebsverfahren, kann Hinweise auf die Kristallqualität (z.B.: Einschlüsse) liefern.

6.2.3 Strukturelle Perfektion

6.2.3.1 Topographische Methoden

Röntgenstrahl-Topographie Mit Hilfe der Röntgentopographie ist es möglich, Kristallbaufehler (z.B. Versetzungen, Stapelfehler) zu analysieren. Eine der ersten Methoden zur Untersuchung von Gitterstörungen an Kristallen wurde 1931 von Berg [90] vorgestellt, welche 1945 von Barrett [91] zur heute gängigen BERG-BARRETT-Methode weiterentwickelt wurde. Die BERG-BARRETT-Methode (siehe Abb. 6.2.3.1) ist eine apparativ einfache Methode die Oberflächenstruktur von Kristallen zu untersuchen. Dazu wird ein Kristall (Kr) mit monochromatischen Röntgenstrahlen (RS), welche durch Blenden (Bl) parallelisiert wurden, bestrahlt und so orientiert, dass die BRAGG'sche-Gleichung (siehe Gl. 4) erfüllt ist. Der Kristall kann dabei entweder in Reflexions- (siehe Abb. 23(a)) oder in Transmissionsstellung (siehe Abb. 23(b)) gebracht werden. Bei der Abbildung der gebeugten Röntgenstrahlen auf einen Film (F) kommt es innerhalb des Reflexes zu unterschiedliche Beugungsintensitäten, da bei Störungen des Kristalls die BRAGG'sche-Gleichung nicht erfüllt ist.

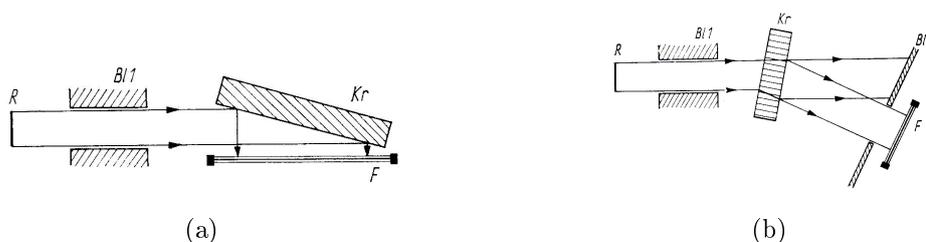


Abbildung 23: Schema der BERG-BARRETT-Methode (aus [63]):
(a) in Reflexion und (b) in Transmisson.

Eine weitere und auch hier verwendete Methode ist die LANG-Methode [92], [93]. Die LANG-Methode (siehe Abb. 24) ist eine Weiterentwicklung der BERG-BARRETT-Methode. Mit Hilfe eines Mechanismus (B) werden bei der LANG-Methode der Kristall (Kr) und der Film (F) gleichzeitig durch den

Röntgenstrahl (RS) bewegt. So kann von dem Kristall ein größerer Bereich durchstrahlt werden. Die LANG-Topographie wurde im Institut für Kristallographie in Aachen bei Prof. Dr. Helmut Klapper durchgeführt.

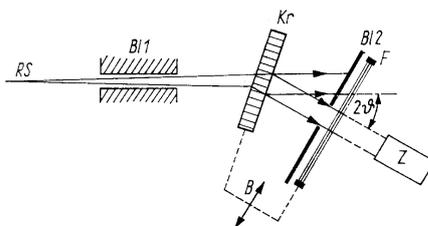


Abbildung 24: Schema der LANG-Methode (aus [63]).

Synchrotronstrahl-Topographie Eine weitere Methode ist die Synchrotron-Topographie, welche erstmals von Tuomi [94] beschrieben wurde. Synchrotronstrahlung ist eine parallele, hochenergetische (2,5 GeV) Strahlung mit großem Querschnitt, welche aus verschiedenen Wellenlängen besteht. Mit der weißen Strahlung werden von den Kristallen Aufnahmen nach dem LAUE-Verfahren [95] gemacht. Bei diesem Verfahren läßt sich die BRAGG'sche Gleichung (siehe Gl. 4) nicht lösen, da sie zwei Unbekannte hat, den Netzebenenabstand d_{hkl} und die Wellenlänge λ . Der Vorteil diese Methode ist, dass die Symmetrie des Kristalls parallel zum Primärstrahlrichtung unmittelbar im Beugungsbild sichtbar wird. Wie bei der BERG-BARRETT- oder LANG-Methode erfüllen auch hier die Störungen im Kristall nicht die Bedingungen der BRAGG'sche Gleichung und werden dadurch durch nicht belichtete Regionen im Reflex auf dem Röntgenfilm erkennbar. Die Synchrotron-Topographie wurde am Institut für Synchrotronstrahlung an der TOPO-TOMO-Beamline ('Topography' oben rechts in Abb. 25) der Angströmquelle Karlsruhe (ANKA) [96] am KIT (Karlsruher Institut für Technologie) in Eggenstein-Leopoldshafen durchgeführt. Die Messzeit wurde von Herrn Dr. Andreas Danilewsky von der Kristallographie im Institut für Geowissenschaften an Albert-Ludwigs-Universität Freiburg zur Verfügung gestellt. Danilewsky et al. [97], [98] beschrieben auch den genauen Versuchsaufbau.

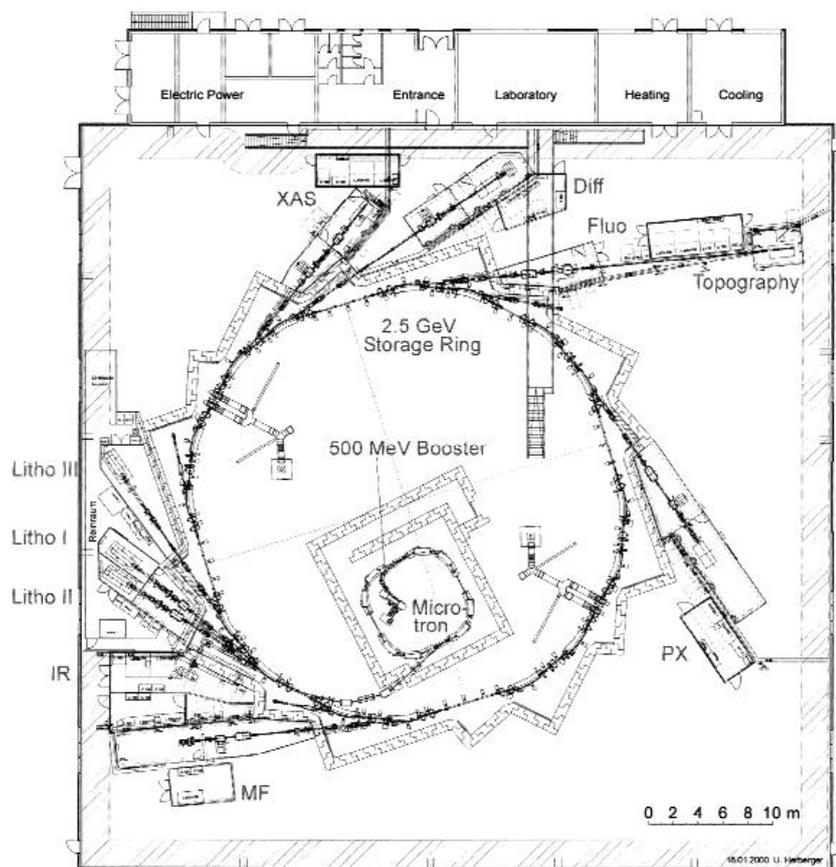


Fig. 1. ANKA layout.

Abbildung 25: Schema der Angströmquelle Karlsruhe (ANKA) (aus [96]).

6.2.3.2 Rockingkurven Die Rockingkurven werden mit einem hochauflösenden Röntgendiffraktometer XRD 3003 PTS der Firma Seifert (Ahrensburg) (siehe Abb. 26) aufgenommen. Die verwendete Röntgenröhre besitzt eine wassergekühlte Cu-Anode, welche mit 40 kV und 40 mA betrieben wurde. Die ω -Achse verläuft vertikal und gibt den Winkel zwischen der Probenoberfläche und dem einfallenden Strahl an (Probenachse). Die 2θ -Achse verläuft parallel dazu, sie ist die, um welche der Detektor bewegt wird, der die gebeugte Strahlung misst (Detektorachse). Die χ und φ -Achsen verlaufen senkrecht dazu (in der Zeichenebene), mit denen wird die Probe gekippt bzw. rotiert. Eine ausführliche Geräte- und Versuchsbeschreibung findet sich in [99].

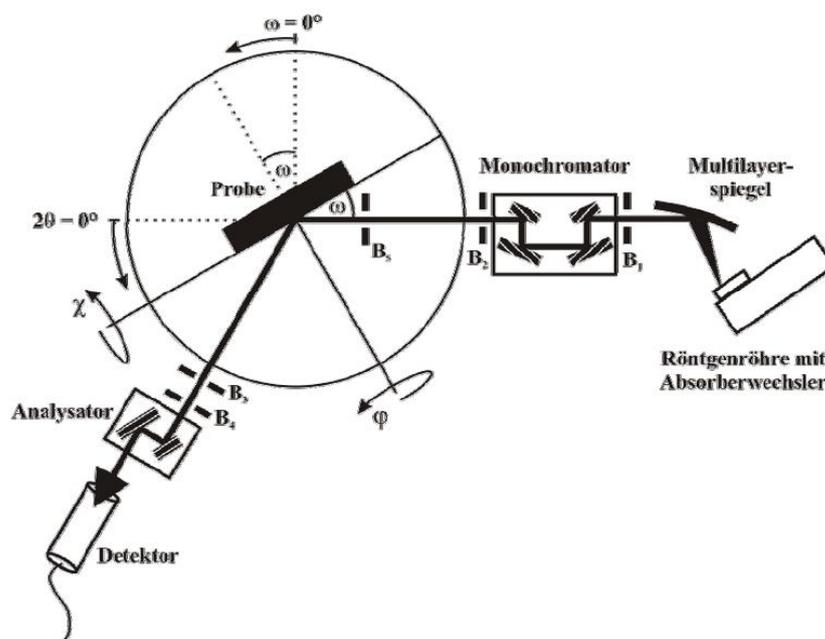


Abbildung 26: Schematischer Aufbau der Messanlage (aus [99]).

Um Rockingkurven zu messen, wird der Detektor bei einem Winkel von 2Θ fest positioniert, während die Probe um einen geringen Betrag $\pm\Delta\omega$ um die Reflexionsstellung bewegt wird. So erhält man beim ω -Scan einen eindimensionalen Schnitt durch den Beugungsreflex hkl . Die Darstellung der Intensität zur Probenposition erfolgt in den Rockingkurven. Verkippte Netzebenen (Mosaikstrukturen) im Kristall führen zu einer breiteren Rockingkurve. Die Halbwertsbreite (FWHM) der Rockingkurve liefert eine Aussage über die Qualität der Oberfläche. Je kleiner dieser Wert, desto perfekter die Struktur. Die Rockingkurven werden mit Hilfe einer Gauß'schen Glockenkurve, Lorentz- oder Voigt-Verteilung beschrieben bzw. angepasst.

Durchgeführt wurden die Messungen der Rockingkurven in der Kristallographie im Institut für Geowissenschaften an Albert-Ludwigs-Universität Freiburg bei Dr. Andreas Danilewsky.

6.3 Thermische Eigenschaften

6.3.1 DSC-Messungen

Mit Hilfe der dynamischen Differenzkalorimetrie (DSC) (engl.: Differential Scanning Calorimetry) wurde das Bismutoxid / Galliumoxid-Phasendiagramm von Safronov [43] überprüft. Bei der DSC wird der Energieumsatz (Wärmeänderung) bei einem Phasenübergang analysiert. Dazu wird ein Tiegel mit Pulver befüllt und verschlossen. Dieser Tiegel durchläuft mit einem leeren Referenztiegel ein bestimmtes Temperaturprofil. Da Phasenübergänge exotherme oder endotherme Prozesse sind, kommt es bei Phasenänderungen der Probe zu Temperaturänderungen. Diese Temperaturänderungen werden erkennbar, da sich die Temperatur im leeren Tiegel nicht ändert.

Die DSC-Messungen wurden mit einer Netzsch STA 449C 'Jupiter' am Leibniz-Institut für Kristallzüchtung (IKZ) in Berlin von Dr. Detlef Klimm durchgeführt. Die Proben wurden in einen Pt/Rh-Tiegel mit Deckel gefüllt. Die Auswertung erfolgte mit der von Netzsch mitgelieferten 'Proteus'-Analysensoftware. Diese bestimmen die *onsets* z.B. aus dem Schnittpunkt der verlängerten Basislinie vor dem Peak mit der Tangente im Wendepunkt des ansteigenden (bzw. abfallenden) Peaks.

6.3.2 Heizmikroskopie

Mit einer Mikoskopheizkammer TS-1500 von Linkam (siehe Abb. 27) wird das Schmelzen von Pulverproben beobachtet. Die Heizkammer ist auf einem Binokular Nikon SMZ-2T montiert, auf dessen Tubus direkt eine Mikroskop-Kamera Olympus DP25 sitzt, mit der Fotoaufnahmen gemacht werden können. Die Heizkammer besteht aus einem zylinderförmigen Al_2O_3 -Keramikofen mit einer Platindraht-Heizwicklung, was erlaubt, den Ofen auf bis zu $1500\text{ }^\circ\text{C}$ aufzuheizen. In den Keramikofen kommt ein Tiegel mit dem zu untersuchenden Pulver. Das Ganze wird mit einem Hitzeschild abgedeckt. Die Temperatur wird mit einem Pt-10% Rh/Pt Thermoelement Typ S kontrolliert. Sowohl

die Kammer als auch der Deckel werden zur Wärmeabfuhr mit Wasser gekühlt. Die Heizmikroskopie wurde ebenfalls wie die DSC-Messungen (siehe Kapitel 6.3.1) am IKZ in Berlin durchgeführt.

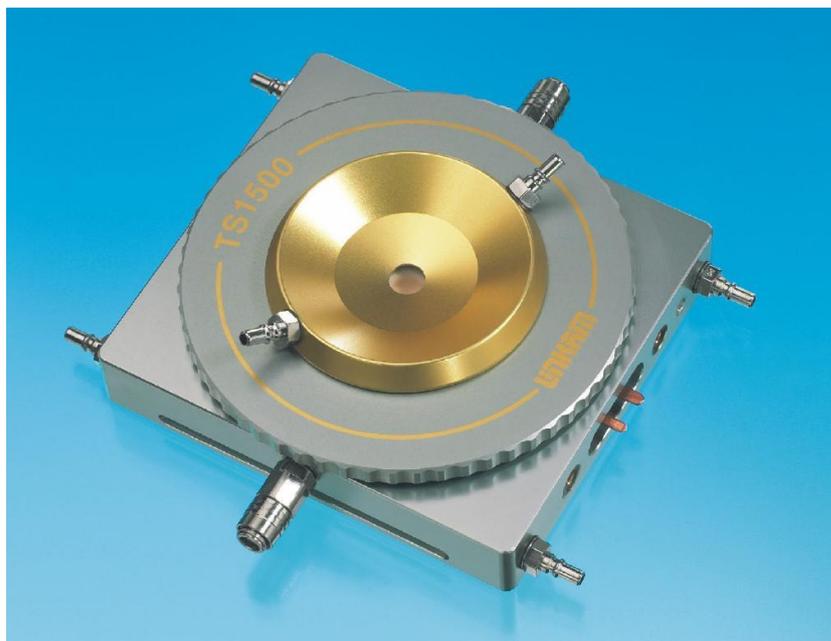


Abbildung 27: Mikroskopheizkammer TS-1500 von Linkam (aus [100]).

6.4 Elektrische Eigenschaften

6.4.1 Elektrische Leitfähigkeit

Im Gegensatz zur Ionenleitung (siehe Kapitel 3) sind bei der elektrischen Leitfähigkeit keine Ionen, sondern nur die locker gebundenen Elektronen im Material an der Leitung beteiligt. Die elektrische Leitfähigkeit gibt die Fähigkeit eines Stoffes an, den elektrischen Strom zu leiten. Die Leitfähigkeit ist ein Tensor zweiter Stufe, der den Vektor E_j des elektrischen Feldes mit der Stromdichte j_i verknüpft.

$$j_i = \sigma_{ij} \cdot E_j \quad (6)$$

Die Einheit der elektrischen Leitfähigkeit ist S/m (Siemens pro Meter) was $A/V \cdot m$ entspricht. Die elektrische Leitfähigkeit ist der Kehrwert des spezifischen Widerstands, weshalb auch die Einheit $(\Omega \cdot m)^{-1}$ geläufig ist. Zur Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit wird an ein Kristallplättchen ($9 \times 7 \times 0,9 \text{ mm}^3$) ein elektrisches Feld angelegt und der daraus resultierende Strom gemessen. Mit Hilfe der Formel für den spezifischen Widerstand (ρ)

$$\rho = R \cdot \frac{A}{l} \quad (7)$$

und dem OHM'schen Gesetz

$$R = \frac{U}{I} \quad (8)$$

ergibt sich die Formel

$$\sigma = \frac{I}{U} \cdot \frac{l}{A} \quad (9)$$

mit der die elektrische Leitfähigkeit bestimmt werden kann. I ist der gemessene Strom, U die angelegte Spannung, l der Abstand der Kontakte und A der Querschnitt der Probe. Aufgrund ihrer elektrischen Leitfähigkeit werden Materialien in die Gruppen Supraleiter (quasi unendliche Leitfähigkeit), Leiter ($\approx 10^4 - 10^6 S/m$), Halbleiter ($\approx 10^{-5} - 10^0 S/m$) oder Nichtleiter / Isolatoren ($< 10^{-8} S/m$) eingeteilt [57]. Im Gegensatz zu der Ionenleitfähigkeit nimmt die elektrische Leitfähigkeit mit zunehmender Temperatur ab. Durch Dotierungen eines Materials wird die Leitfähigkeit geändert. Je nach Art der Dotierung, spricht man vor allem bei Halbleitern auch von einer p- bzw. n-Dotierung. Ist der Dotant ein Elektronendonator, das heißt er gibt Elektronen ab, weil er im Vergleich zum Grundmaterial mehr Elektronen hat, spricht man von einer n-Dotierung. Im Falle der Sr-Dotierung des Bismutgallats ist es umgekehrt. Das Sr^{2+} ist ein sogenannter Elektronenakzeptoren, es hat ein Elektron weniger als das Bi^{3+} . Hier kann also von einer p-Dotierung gesprochen werden. Bei einer n-Dotierung spricht man auch von einer Elektronenleitung, bei einer p-Dotierung von einer Löcherleitung.

Die Messungen der elektrischen Leitfähigkeit wurde mittels einer Gleichstrom-Spannungsmessungen (siehe auch Kapitel 3.2) von Frau Dipl.-Min. Rena Gradmann am ISE Fraunhofer Institut in Freiburg durchgeführt.

6.4.2 Ionenische Leitfähigkeit

In dem DFG-Verbundprojekt wurde die Sauerstoffleitfähigkeit mittels SIMS-Messungen an der TU Clausthal mit einem Sekundärionen-Massenspektrometer Cameca IMS 5f durchgeführt.

Die Messungen der Ionenleitfähigkeit des Bismutgallats mit den gängigen Methoden (siehe Kap. 3.2) von den Verbundprojektpartnern in Clausthal zeigten, dass die Ionenleitfähigkeit des Bismutgallats zu gering ist, um diese mit Gleichstrom-Spannungsmessungen zu bestimmen. Die Bestimmung der Ionenleitfähigkeit über die Sauerstoffpartialdruck-Methode blieb erfolglos, da diese Methode vor allem für Keramiken oder poröse Materialien geeignet ist. Bei Kristallen dauert diese Methode zu lange. Die Bestimmung der Sauerstoffionenleitfähigkeit an Kristallen wurde daher mit der Sekundärionen-Massenspektrometrie (SIMS) realisiert. Diese Methode der Sauerstoffionenleitfähigkeit hat sich bereits bei vielen Oxiden als erfolgreich bewiesen ([101] und [102]).

Bei der SIMS wird die Probe mit sogenannten Primärionen beschossen. Als Primärionen können zum Beispiel O^- , Cs^+ oder Ar^+ dienen. Durch Aufprall der Primärionen auf die Probe werden aus der Probenoberfläche ionisierte Teilchen heraus geschleudert. Diese Sekundärionen werden mittels eines Massenspektrometers analysiert. Dafür werden die Ionen durch elektrische und magnetische Felder nach ihren Massen getrennt. Mit der SIMS können alle Elemente erfasst werden. Die Nachweisgrenze liegt dabei im Bereich von wenigen ppm. Deshalb eignet sich diese Methode vor allem für die Analyse der chemischen Zusammensetzung der Probe sowie für die Verteilung der Elemente an der Oberfläche. Da die Oberfläche durch den Beschuss der Primärionen nach und nach abgetragen wird, ist auch eine Tiefenverteilung der Elemente im Volumen möglich. Dies ist ein sogenanntes *depth profiling*.

Die Sauerstoffleitfähigkeitsmessungen mit der SIMS werden durch $^{16}\text{O}_2/^{18}\text{O}_2$ -Isotopenaustauschexperimente realisiert. Im Falle des Bismutgallats wurde die Probe für 89 Stunden bei $800\text{ }^\circ\text{C}$ in $200\text{ mbar }^{16}\text{O}_2$ vorgeglüht. Die Hauptglühung dauert $17,5$ Stunden bei $800\text{ }^\circ\text{C}$ in $200\text{ mbar }^{18}\text{O}_2$. Es folgt eine Tiefenprofilmessung im Hinblick auf die Verteilung der Sauerstoffisotope $^{16}\text{O}_2$ und $^{18}\text{O}_2$. Je tiefer gemessen wird, desto weniger $^{18}\text{O}_2$ wird gemessen, weil das $^{18}\text{O}_2$ -Isotop durch die Glühung von oben in die Probe hinein diffundiert. Die Analyse des Tiefenprofils gibt demnach einen Rückschluß auf die Sauerstoffleitfähigkeit der Probe. Mit Hilfe der Formel

$$\sigma_i = \frac{C_i \cdot (z_i \cdot F)^2}{R \cdot T} \cdot D_i \quad (10)$$

lässt sich die Sauerstoffleitfähigkeit σ_i berechnen. Sie hängt von der Sauerstoffionenkonzentration C_i , welche mit 10^{22}cm^{-3} abgeschätzt wird, der Ladung z_i und dem Diffusionskoeffizienten D_i ab. Des Weiteren spielt auch die Faradaykonstante F , die Temperatur T und die Gaskonstante R eine Rolle. Der Diffusionskoeffizient D wird durch die beiden FICK'schen Gesetze beschrieben.

7 Resultate

7.1 Pulvermischungen

Die synthetisierten Pulvermischungen (siehe Kapitel 5.1, Tabelle 4) wurden mittels der Röntgen-Pulverdiffraktometrie (siehe Kapitel 6.2.1) analysiert. Eine Auswahl von Pulverdiagrammen sind in Anhang A gezeigt.

Die meisten Peaks der gemessenen Pulverdiagramme der **Versuchsreihe 2** sind mit $\text{Bi}_2\text{Ga}_4\text{O}_9$ und $\text{Bi}_{25}\text{GaO}_{39}$ indizierbar. Die $\text{Bi}_{25}\text{GaO}_{40}$ -Peaks werden mit zunehmendem Ga-Gehalt kleiner und die $\text{Bi}_2\text{Ga}_4\text{O}_9$ -Peaks größer. Sonst sind keine Tendenzen (Verschiebung/Abweichung der Peaklagen o.ä.) erkennbar. In Abbildung 30(a) sind die Zusammensetzungen der gesinterten Pulver in rot eingetragen, die Ergebnisse in blau.

Die Peaks der Probe 1 (80 % Bi_2O_3 :20 % Fe_2O_3) der **Versuchsreihe 3** sind alle mit BiFeO_3 und $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ indizierbar. Die Peaks der Probe 2 (80 % Bi_2O_3 :15 % Fe_2O_3 :5 % Ga_2O_3) sind alle mit $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ und $\text{Bi}_{25}\text{GaO}_{39}$ indizierbar. Probe 3 (80 % Bi_2O_3 :10 % Fe_2O_3 :10 % Ga_2O_3) ist komplett mit $\text{Bi}_2\text{Ga}_4\text{O}_9$, $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ und $\text{Bi}_{25}\text{GaO}_{39}$ indizierbar. Probe 4 (80 % Bi_2O_3 :5 % Fe_2O_3 :15 % Ga_2O_3) ist mit $\text{Bi}_2\text{Ga}_4\text{O}_9$ und $\text{Bi}_{25}\text{GaO}_{39}$ indizierbar. Die letzte Probe (80 % Bi_2O_3 :20 % Ga_2O_3) ist mit $\text{Bi}_2\text{Ga}_4\text{O}_9$ und $\text{Bi}_{25}\text{GaO}_{39}$ indizierbar. In Abbildung 30(b) sind die Zusammensetzungen der gesinterten Pulver in rot eingetragen, die Ergebnisse in blau.

Bei dem binären Randschnitt in **Versuchsreihe 4** sind alle Peaks mit $\text{Bi}_2\text{Ga}_4\text{O}_9$ und $\text{Bi}_{25}\text{GaO}_{39}$ indizierbar. Auch hier werden die $\text{Bi}_{25}\text{GaO}_{39}$ -Peaks mit zunehmendem Ga-Gehalt kleiner und die $\text{Bi}_2\text{Ga}_4\text{O}_9$ -Peaks größer. In Abbildung 30(c) sind die Zusammensetzungen der gesinterten Pulver in rot eingetragen, die Ergebnisse in blau.

In **Versuchsreihe 5** sind fast alle Peaks mit $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ und BiFeO_3 indizierbar, bei 10 % Ca auch mit $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$. In **Versuchsreihe 6** sind alle Peaks mit $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$, BiFeO_3 und $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ indizierbar, bei 10 % Sr auch mit Sr_2FeO_4 . In **Versuchsreihe 7** sind alle Peaks mit $\text{Bi}_2\text{Ga}_4\text{O}_9$ indizierbar. In **Versuchsreihe 8** sind alle Peaks mit $\text{Bi}_2\text{Ga}_4\text{O}_9$ und SrO indizierbar. In **Versuchsreihe**

9 sind fast alle Peaks mit $\text{Bi}_2\text{Al}_4\text{O}_9$ indizierbar, bei 10 % Ca kleine Peaks mit $\text{BiCa}_3\text{Al}_3\text{O}_9$. In **Versuchsreihe 10** sind alle Peaks mit $\text{Bi}_2\text{Al}_4\text{O}_9$ und SrO indizierbar. In der gesamten *Versuchsreihe 5-10* lassen sich überhaupt keine Tendenzen (Verschiebung/Abweichung der Peaklagen o.ä.) erkennen. Zur besseren Übersicht sind in den Abbildung 30(d) - 30(f) die Zusammensetzungen der gesinterten Pulver in rot eingetragen, die Ergebnisse in blau (bzw. gelb und grün).

Die hergestellten Pulverproben der **Versuchsreihe 17 und 20** dienten zur Überprüfung des Ga_2O_3 - Bi_2O_3 -Phasendiagramms nach Safronov et al. [43]. Die Schmelzpunkte der Pulverproben wurden mit der DSC bestimmt. Wie man anhand der magentafarbenen Messpunkte in Abbildung 28 erkennt, stimmen die ermittelte Eutektikale, Peritektikale und die Lage des peritektischen Punktes gut mit den Literaturwerten überein.

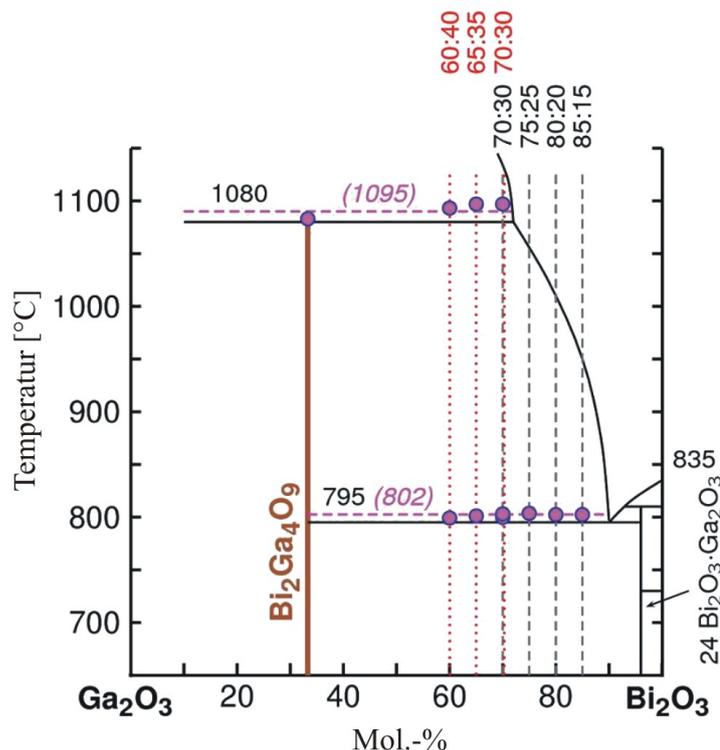


Abbildung 28: Phasendiagramm Bi_2O_3 - Ga_2O_3 schwarz - nach Safronov et al. [43], magenta - eigene Messungen.

Zwei weitere Proben (80:20 $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3$ und 75:25 $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3$) wurden zudem noch mit dem Heitztischmikroskop (siehe Kapitel 6.3.2) untersucht. Dazu wurden von der 80:20-Mischung 120,1 mg in einen Platintiegel eingewogen und von der 75:25-Mischung 108,81 mg in einen Korundtiegel. Beim Aufheizen der 80:20-Mischung war der Schmelzbeginn bei 820°C zu beobachten. Die Schmelze hatte einen metallischen Glanz. Ab 840°C war alles flüssig, allerdings war die Oberfläche etwas 'pockig', was bei 1000°C verschwand. Beim Abkühlen wurde der Beginn der Kristallisation bei 920°C beobachtet. Bei der 75:25-Mischung konnte der Schmelzbeginn bei 822°C festgestellt werden. Auch hier hatte die Schmelze einen metallischen Glanz. Ab 850°C war alles flüssig. Die Kristallisation begann beim Abkühlen schon bei 950°C , es schien jedoch, dass bis zum Ende nicht alles kristallisiert (siehe Abb. 31(b)). Die Beobachtungen der Schmelz- bzw. Kristallisationspunkte sind mit den Werten des Phasendiagramm gut vergleichbar.

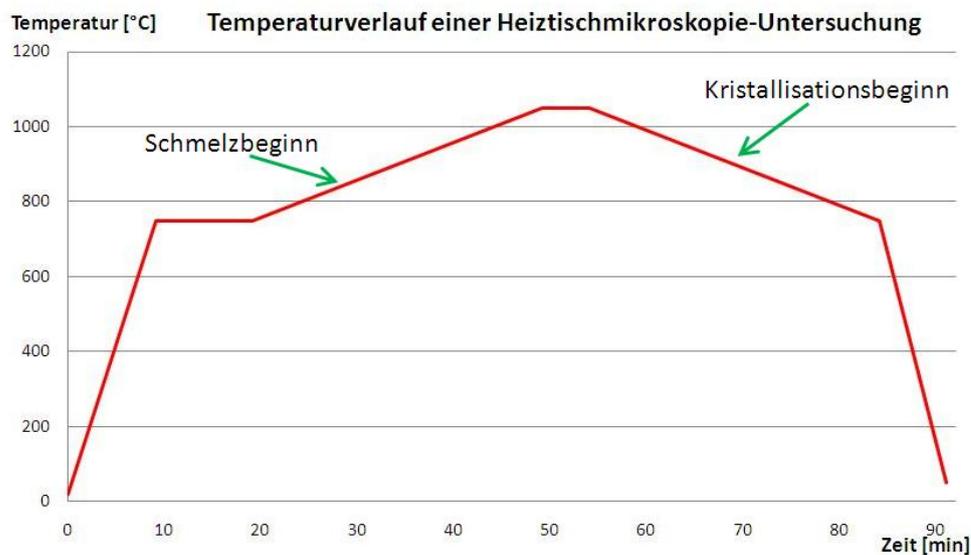


Abbildung 29: Temperaturverlauf einer Heitztischmikroskop-Untersuchung.

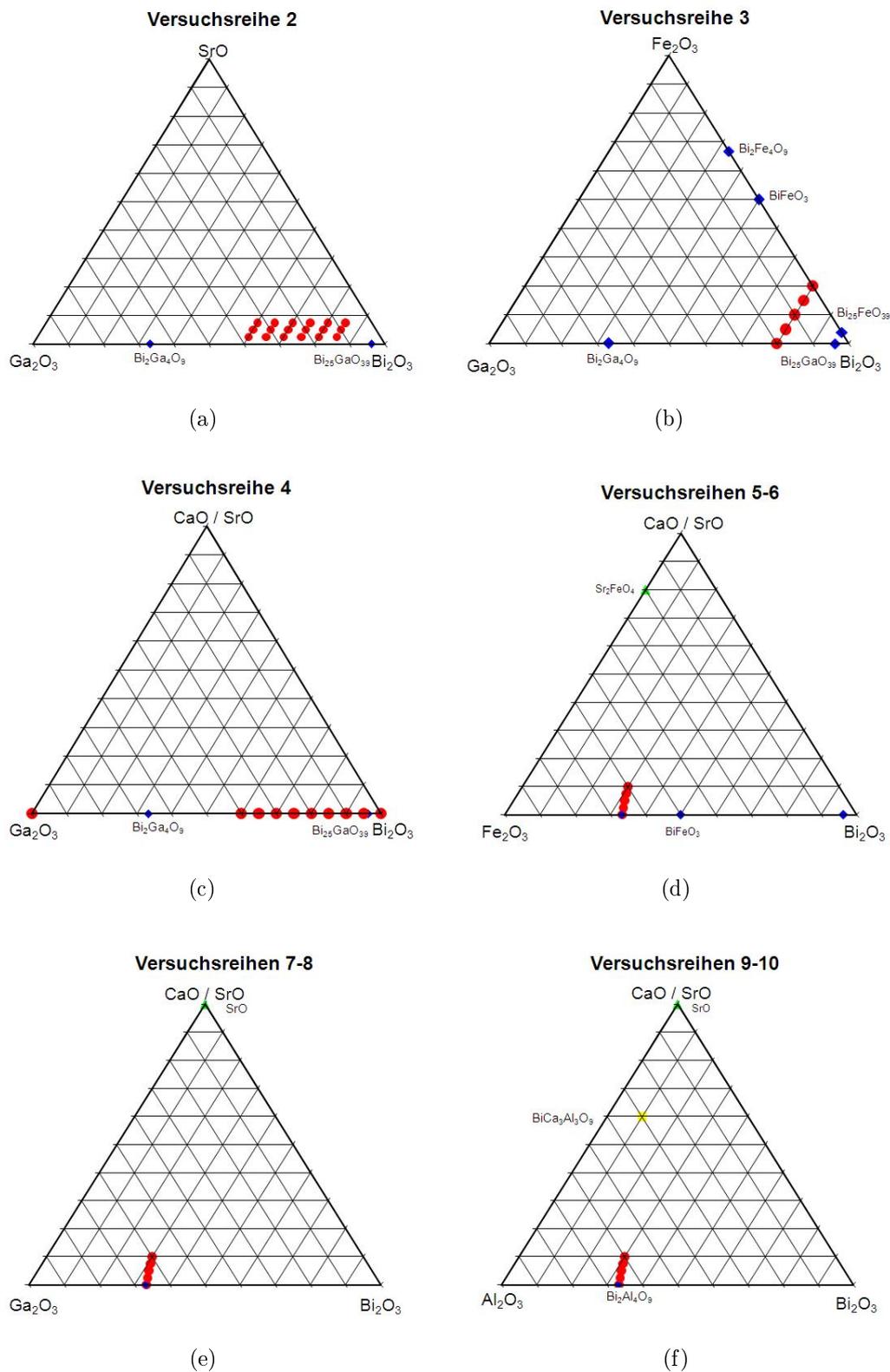


Abbildung 30: Die Zusammensetzungen der Pulverproben (rote Kreise) und die Ergebnisse (blaue Rauten) der Pulverdiffraktometrie, nur einmalige Ergebnisse sind in gelb und grün eingetragen.

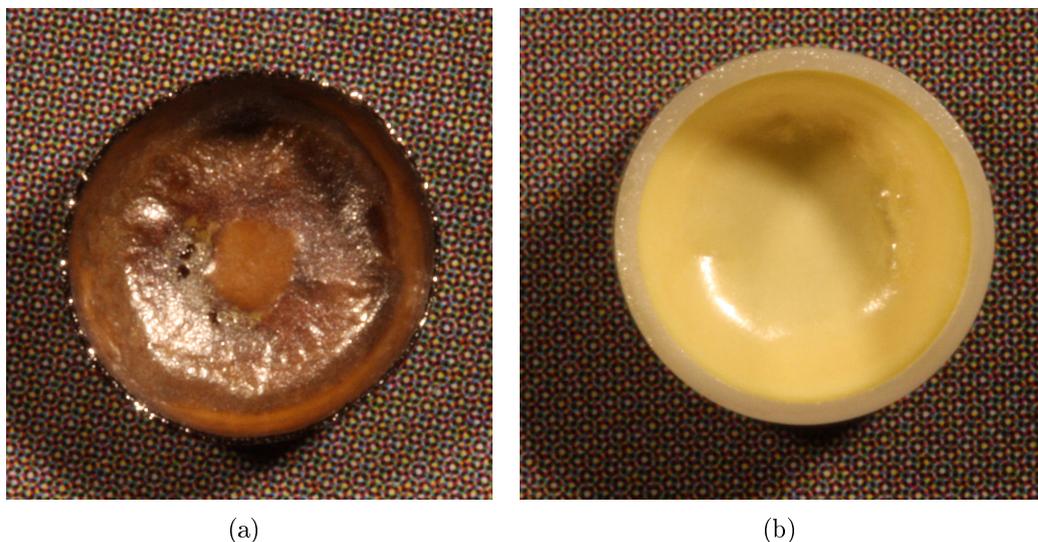


Abbildung 31: Pulverproben nach der Heitztischmikroskop-Untersuchung: (a) Pulverprobe mit dem 80:20 Bi_2O_3 - Ga_2O_3 -Verhältnis und (b) Pulverprobe mit dem 75:25 Bi_2O_3 - Ga_2O_3 -Verhältnis.

7.2 Undotiertes Bismutgallat $\text{Bi}_2\text{Ga}_4\text{O}_9$

7.2.1 Kristallzüchtung

Insgesamt wurden drei große, undotierte $\text{Bi}_2\text{Ga}_4\text{O}_9$ -Einkristalle mit einem Impfkristall $\parallel [001]$ (siehe Abb. 37(a)-37(c)), und zwei mit einem Impfkristall, der eine Orientierung parallel zum Normalvektor der (110)-Fläche hatte, gezüchtet (siehe Abb. 37(d)-37(e)). Während der Züchtung von Kristall O3 (siehe Abb. 37(c)) fiel der Strom aus, so dass der Kristall in der Schmelze festgewachsen war. Bedingt durch die rasche Abkühlung kam es auch zu Spannungsrissen. Ein typischer Temperatur-Masse-Verlauf während der Züchtung ist in Abbildung 32 dargestellt. Mit Beginn der Züchtung nimmt das Wägesignal ab, nach 2-3 Tagen nimmt es immer weniger ab, so dass es sogar nach einiger Zeit fast konstant bleibt. Es ist also nicht möglich vom Wägesignal auf die Masse des Kristalls zu schließen.

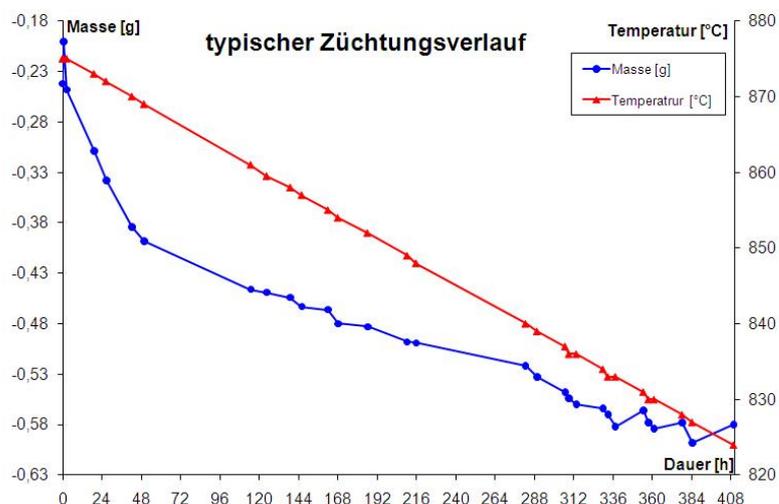


Abbildung 32: Typischer Temperatur-Wägesignal-Verlauf während der Züchtung.

7.2.2 Basiseigenschaften

7.2.2.1 Dichtemessungen Von allen gezüchteten undotierten Bismutgallat-Kristallen wurde die Dichte ermittelt. Der Mittelwert der Dichtebestimmungen stimmt im Rahmen der Fehler mit dem Literaturwert von Volkov und Egorysheva [103] überein. Leider geben Volkov und Egorysheva weder die Messmethode, noch einen Fehler an.

Tabelle 6: Dichtebestimmung der undotierten $\text{Bi}_2\text{Ga}_4\text{O}_9$ -Kristalle.

Kristall-Nr.	Dichte [g/cm ³]
O2	7,215(4)
O3	7,181(4)
O4	7,211(6)
O5	7,224(2)
O6	7,218(6)
Mittelwert	7,210(7)
Literaturwert [103]	7,20
röntgenographische Dichte	7,205

7.2.2.2 Härteprüfung Da die Kristalle spröde sind, platzen durch den Eindruck der Pyramide auch kleine Bereiche ab (siehe Abb. 33(a)). Dadurch wurde die Messung der Diagonalen der Pyramide und die daraus resultierende Bestimmung der VICKERS-Härte erschwert. Zum Vergleich (siehe Abb. 33(b)) ein VICKERS-Härteeindruck in Silber. Hier erkennt man gut den Härteeindruck der Pyramide. Deshalb wird die VICKERS-Härteprüfung auch hauptsächlich bei Metallen angewendet.

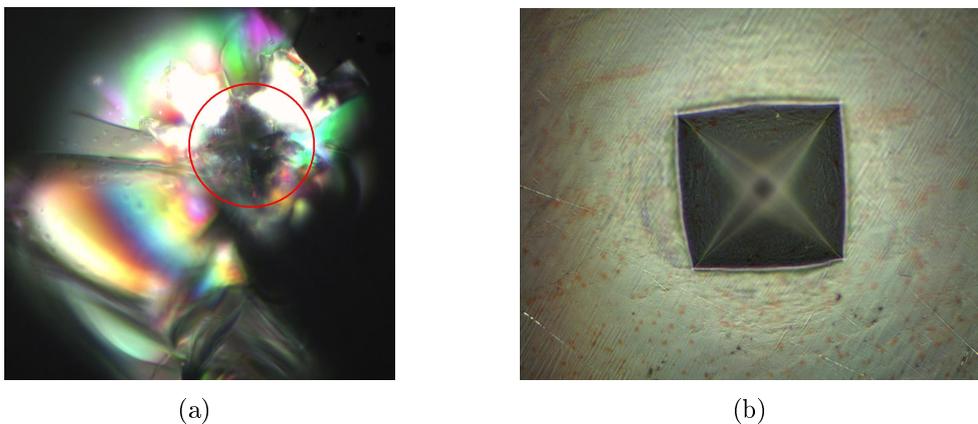


Abbildung 33: VICKERS-Härteeindruck: (a) auf einer $\text{Bi}_2\text{Ga}_4\text{O}_9$ - (001)-Fläche und zum Vergleich (b) in einer 925er-Silbermünze.

Beim Bismutgallat wurde auf einer (001)-Fläche eine VICKERS-Härte von $954,63 \text{ kp/mm}^2$ gemessen. Die richtige Notation der VICKERS-Härte ist der gemessene Wert, anschließend HV (für H = Härte, V = Vickers) gefolgt von der Prüfkraft (in Kilopond) und dessen Einwirkungsdauer (in Sekunden). Für die (001)-Fläche muss die VICKERS-Härte also mit $955 \text{ HV}0.4/30$ angegeben werden und für die (110)-Fläche $975 \text{ HV}0.4/30$. Es ist damit keine nennenswerte Härteanisotropie feststellbar.

Tabelle 7: VICKERS-Härteprüfung bei $\text{Bi}_2\text{Ga}_4\text{O}_9$ - Kristalle in verschiedenen Richtungen.

Kristall-Nr.	Fläche	d_1 [mm]	d_2 [mm]	Härte HV [kp/mm ²]
O2	(001)	12,36	9,86	961
O2	(001)	13,60	9,42	895
O2	(001)	11,53	10,13	1011
Mittelwert				954
O2	(110)	11,41	10,36	1002
O2	(110)	11,74	10,60	948
Mittelwert				975

Die Mohs-Härte von Bismutgallat auf einer (100)-Fläche ist im Bereich zwischen 5-6. Sie liegt damit im Vergleich zu der VICKERS-Härte (siehe Tab. 8) unterhalb der zu erwarteten MOHS-Härte.

Tabelle 8: Vergleich MOHS-Härte zu VICKERS-Härte (nach [104]).

Mineral	MOHS-Härte	VICKERS-Härte
Talk	1	2,4
Gips	2	36
Calcit	3	109
Fluorit	4	189
Apatit	5	536
Orthoklas	6	795
Quarz	7	1120
Topas	8	1427
Korund	9	2060
Diamant	10	10060

7.2.3 Kristallographische Eigenschaften

Wie in Kapitel 6.2 erwähnt, wurden die gezüchteten Kristalle auf ihre kristallographischen Eigenschaften und hin untersucht. An unterschiedlichen Kris-

tallen wurden die verschiedensten Messungen zur strukturellen Perfektion vorgenommen. So wurde an einem Bismut-Gallium-Aluminium-Mischkristall (Kristall O9) in Zusammenarbeit mit der Universität Freiburg am KIT eine Synchrotronstrahl-Topographie und in Zusammenarbeit mit RWTH Aachen eine LANG-Topographie realisiert (siehe auch Kapitel 7.5.3.2). Ebenfalls in Zusammenarbeit mit der Universität Freiburg wurden, sowohl an einem undotierten Kristall (V7), als auch an einem dotierten Kristall (V2) (siehe Kapitel 7.3.3) ein *rocking curve mapping* durchgeführt. Die Kristalle V2 und V7 wurden schon in Vorversuchen des BiMO-Projektes gezüchtet. Beim reinen $\text{Bi}_2\text{Ga}_4\text{O}_9$ -Kristall wurden die Rockingkurven (siehe Kapitel 6.2.3.2) auf einer polierten (110)-Fläche gemessen. Zum Vergleich wurden Rockingkurven auch auf einer gewachsenen, also unpolierten, Fläche eines dotierten Kristalls gemessen (siehe Kap 7.3.3). Über die gesamte Fläche des Kristalls schwankt die Halbwertsbreite (FWHM) der Rockingkurve im Bereich von 47,9-59,5". Der Mittelwert liegt bei 50,9". Die geringe Schwankung der Halbwertsbreite ist ein Indiz für die Homogenität der Kristalle. Sie haben eine hohe strukturelle Perfektion und eine schwach ausgeprägt Mosaikstruktur, d.h. sie sind versetzungsarm.

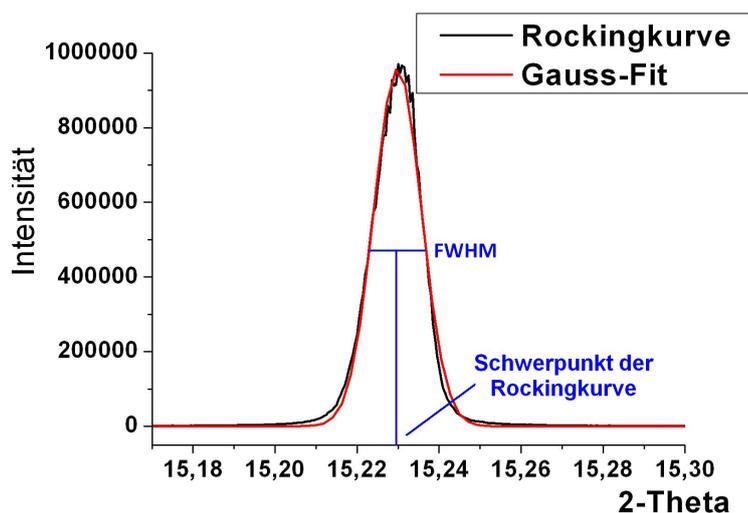


Abbildung 34: Rockingkurve eines (220)-Reflexes auf der (110)-Fläche des Kristalls V7.

Ein Vergleich (siehe Tabelle 9) mit Kristallen, welche nach anderen Methoden (z.B: Pulsed Laser Deposition (PLD), Hydride Vapor Phase Epitaxy (HVPE) oder Vacuum Thermal Evaporation (VTE)) gezüchtet wurden, zeigt, dass die nach der Top Seeded Solution Growth-Methode gezüchteten Kristalle eine geringere Halbwertsbreite aufweisen. Sie verfügen über eine hohe strukturellen Perfektion.

Tabelle 9: Rockingkurvenbreiten (FWHM) von ausgewählten Substanzen im Vergleich.

Kristall	Reflex	Züchtungsweise	FWHM [arcsec]	Literatur
Silizium-Wafer	(110)	Czochralski	3,8-5,1	Kawado et al. [105]
$\text{Bi}_2\text{Ga}_4\text{O}_9\text{:Ca}$	(002)	TSSG	40-59	diese Arbeit
$\text{Bi}_2\text{Ga}_4\text{O}_9$	(220)	TSSG	48-60	diese Arbeit
GaAs	(440)	Epitaxie auf GaAs	30-70	Berger [106]
C_{60} -Fullerene	(111)	VTE auf Glimmer	360	Pichler et al. [107]
AlN	(002)	HVPE auf Saphir	600	Soukhoveev et al. [108]
AlN	(102)	HVPE auf Saphir	1000	Soukhoveev et al. [108]
ZnO	(002)	PLD auf Quarz	4500	Li et al. [109]

7.2.4 Thermische Eigenschaften

Neben den thermischen Untersuchungen an verschiedenen Pulvermischungen wurde auch die Schmelztemperatur des Kristalls ermittelt. Mit der DSC wurde an einem Kristallsplitter von einem gezüchteten undotierten Bismutgallat-Kristall eine inkongruente Schmelztemperatur von $1082,9^\circ\text{C}$ bestimmt. Sie liegt damit nur knapp 3°C über dem Literaturwert von Saforov et al. [43].

7.2.5 Elektrische Eigenschaften

Aus dem Kristall O2 wurde ein $9 \times 9 \times 0,9 \text{ mm}^3$ großes (110)-Plättchen heraus gesägt, an dem die elektrische Leitfähigkeit bestimmt wurde. Insgesamt sind die Messungen dreimal wiederholt worden. Dabei wurde eine elektrische

Leitfähigkeit von $2,47 \cdot 10^{-10} \text{ S/m}$ gemessen. Anhand der gemessenen Werte zählt Bismutgallat zur Gruppe der Isolatoren.

Eine erhöhte Ionenleitfähigkeit des Bismutgallats wurde bei hohen Temperaturen erwartet, deshalb wurde die Ionenleitfähigkeit mittels SIMS auch zwischen 600°C und 800°C gemessen. In diesem Bereich ist an dem Kristall O2 eine Ionenleitfähigkeit von $4,99 \cdot 10^{-4} \text{ S/m}$ und $6,63 \cdot 10^{-3} \text{ S/m}$ gemessen worden. Die Ionenleitfähigkeit steigt also mit der Temperatur. Aufgrund der gemessenen Werte kann man Bismutgallat zur Gruppe der schnellen Ionenleiter zählen [57].

7.2.6 Sonstiges

In Vorversuchen zu dem DFG-Verbundprojekt wurde auch ein Kristall (V7) mit sogenannter Sanduhrstruktur gezüchtet (siehe Abb. 35(a)). Erfolgt das Wachstum der Kristalle, wie in diesem Fall unter gleichmäßigen Bedingungen, das heißt konstante Wachstumsgeschwindigkeit und Konzentration, kann es aufgrund unterschiedlichen kinetischen Verteilungskoeffizienten der kristallographischen Flächen trotzdem zu Verteilungsinhomogenitäten, wie der Sanduhrstruktur kommen. Der dunkle Bereich der Sanduhrstruktur hat einen Winkel von etwa 29° . Ein Blick in die Kristallstruktur zeigt, dass unter diesem Winkel von etwa 29° die Positionen der Bismutatome verlaufen (siehe Abb. 35(b)). Es bleibt allerdings fraglich, was eingebaut sein könnte. Eine Messung des Absorptionskoeffizienten (siehe Abb. 36) brachte auch keine Erklärung.

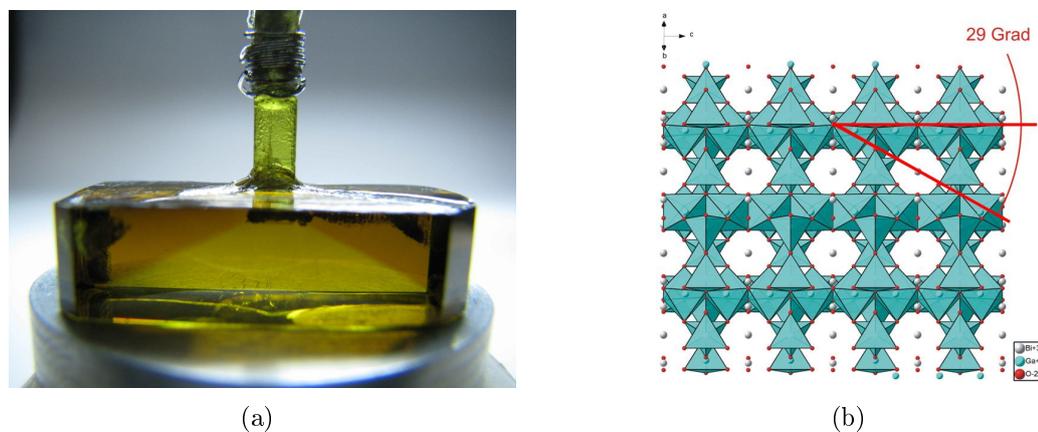


Abbildung 35: (a) Kristall V7 mit Sanduhrstruktur (b) Kristallstruktur in Richtung $[100]$.

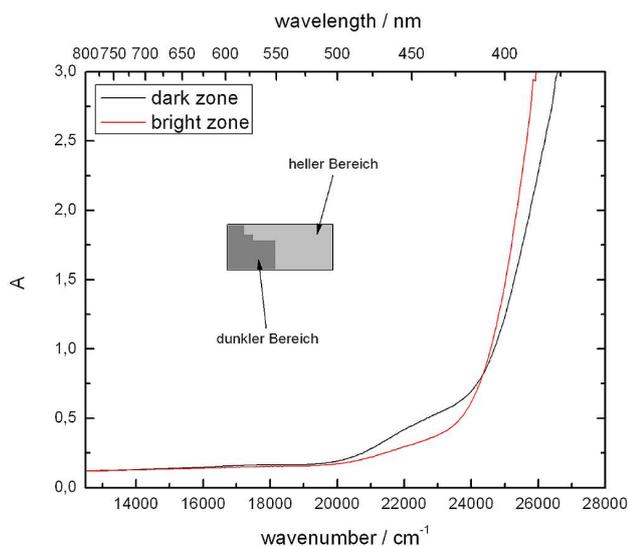


Abbildung 36: Absorptionskoeffizienten-Messung des Kristalls V7, durchgeführt von Prof. Dr. Klaus Dieter Becker an Technischen Universität Carolo-Wilhelmina zu Braunschweig.

7.2.7 Fazit: undotiertes Bismutgallat

Bismutgallat-Kristalle ließen sich aus einer Schmelzlösung mit der Zusammensetzung 75 Mol.-% Bi_2O_3 und 25 Mol.-% Ga_2O_3 züchten. Die Starttem-

peraturen lagen immer bei 1045°C , die Abkühlraten zwischen $4,5$ und $4,8\text{ K/d}$. Der Impfkristall wurde mit 24 U/min rotiert. Alle gezüchteten Kristalle hatten eine Kantenlänge von mind. 9 mm und waren von klarer gelb-grüner Farbe. Mit dem Auge waren keine Einschlüsse erkennbar. Die Untersuchungen zur strukturellen Perfektion zeigten, dass die Kristalle von sehr guter Qualität sind.

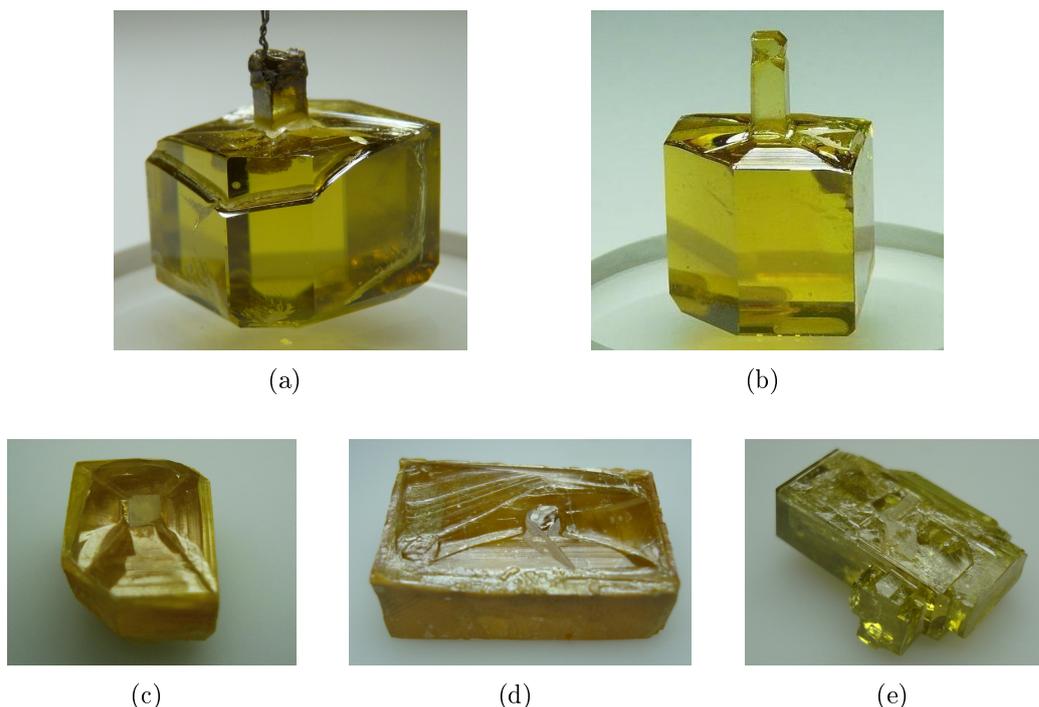


Abbildung 37: Gezüchtete $\text{Bi}_2\text{Ga}_4\text{O}_9$ -Kristalle: (a, b) beste Kristallresultate im Rahmen dieser Arbeit, Kristall O2 und O4; (c) Kristall O3 und (d, e) Kristalle O5 und O6, mit Züchtungsrichtung parallel zum Normalvektor der (110)-Fläche.

7.3 Dotiertes Bismutgallat $\text{Bi}_2\text{Ga}_4\text{O}_9:\text{Sr}$

7.3.1 Kristallzüchtung

Wie erwartet (siehe Kapitel 5.3.2) konnten nur, im Verhältnis zu den undotierten Kristallen, recht kleine Kristalle gezüchtet werden. Die maximale

Kantenlänge betrug 7 mm. Die Kristalle waren von oranger, statt gelb-grüner Farbe. Des Weiteren waren sie auch etwas trübe, was an Lösungsmiteinschlüssen liegt. Diese waren unter dem Binokular deutlich erkennbar (siehe Abb. 38(c)). Bei einer zweiten Versuchsreihe mit weniger SrO (1 Mol.-%) in der Züchtungsschmelze war der Kristall (O17) größer, klarer und grüner als die Kristalle mit mehr (2 Mol.-%) SrO in der Schmelze. Dieser Kristall war den undotierten Bismutgallat-Kristallen ähnlicher. Es könnte auch daran liegen, dass dieser Kristall bei einer Starttemperatur von 1000°C gezüchtet wurde, wobei nach Gesing [82] kein Strontium eingebaut werden dürfte.

7.3.2 Basiseigenschaften

Wie auch bei den undotierten Bismutgallat-Kristallen wurden von allen gezüchteten dotierten Bismutgallat-Kristallen die Dichte ermittelt (siehe Tabelle 10). Zur besseren Übersicht sind, in dieser und weiteren Tabellen, die Kristalle, die aus unterschiedlichen Schmelzlösungen gezüchtet wurden, durch eine gestrichelte Linie getrennt.

Tabelle 10: Dichtebestimmung der dotierten $\text{Bi}_2\text{Ga}_4\text{O}_9$ -Kristalle.

Kristall-Nr.	Dichte [g/cm ³]
O10	7,385(7)
O11	7,331(1)
O12	7,323(3)
O17	7,195(2)
$\varnothing \text{Bi}_2\text{Ga}_4\text{O}_9$	7,210(7)

7.3.3 Kristallographische Eigenschaften

Wie bereits in Kapitel 7.2.3 erwähnt, wurden auf einer gewachsenen (001)-Fläche von einem Calcium dotierten Kristall (V2) Rockingkurven gemessen. Über die gesamte Fläche schwankt die Halbwertsbreite (FWHM) der

Rockingkurve im Bereich von $39,9\text{-}59,2''$. Der Mittelwert liegt bei $51,5''$. Zum Vergleich mit anderen Substanzen siehe Tabelle 9. Die Schwankungen der Halbwertsbreiten sind im Vergleich zur undotierten, polierten Fläche etwas höher, aber immer noch in einem sehr engen Bereich. Auch hier kann also von einer hohen strukturellen Perfektion und einer schwach ausgeprägten Mosaikstruktur ausgegangen werden.

7.3.4 Thermische Eigenschaften

Wie bei den undotierten Bismutgallat-Kristallen, wurde auch von einem dotierten Bismutgallat-Kristall (Kristall O12) mit der DSC die Schmelztemperatur bestimmt. Sie liegt bei $1082,5^\circ\text{C}$ und damit nur minimal unter der des undotierten Bismutgallats.

7.3.5 Elektrische Eigenschaften

Aus dem Kristall O10 wurde ein $9 \times 7 \times 0,9 \text{ mm}^3$ großes (110)-Plättchen heraus gesägt, an dem die elektrische Leitfähigkeit bestimmt wurde. Wie bei dem undotierten Bismutgallat wurde auch hier die Messung dreimal wiederholt. Es ist eine elektrische Leitfähigkeit von $2,78 \cdot 10^{-9} \text{ S/m}$ gemessen worden.

Eine Messung der Ionenleitfähigkeit eines dotierten Bismutgallat-Kristalls konnte nicht durchgeführt werden, da die gezüchteten Kristalle für den Versuchsaufbau zu klein waren.

7.3.6 Fazit: dotiertes Bismutgallat und Vergleich mit undotiertem Bismutgallat

Die Untersuchung der Kristalle auf den Strontium-Gehalt mittels EDX ergab, dass innerhalb der Nachweisgrenze von 1% kein Strontium eingebaut wurde. Eine Strontium-Messung mittels Laser-Ablation ICP MS an dem Kristall der zweiten Versuchsreihe ergab einen Einbau von nur 80-100 ppm Strontium in

den Kristall. Dies legt die Vermutung nahe, dass das *lone pair* des Bismuts die Bismutmetalloxid-Struktur stabilisiert.

Im Vergleich zu dem undotierten Bismutgallat fällt auf, dass die mit Strontium dotierten Bismutgallat-Kristalle eine höhere Dichte besitzen. Dies liegt höchstwahrscheinlich an den Bi_2O_3 -Lösungsmittleinschlüssen in den dotierten Kristallen. Der Kristall O17 ist etwas leichter als ein reiner Bismutgallat-Kristall, weil doch etwas Bismut durch Strontium ersetzt wurde.

Die Rockingkurven der dotierten und undotierten Kristalle liegen im selben Bereich, so dass hier keine Unterschiede feststellbar sind. Die Messungen der elektrischen Leitfähigkeiten zeigen, dass die dotierte Probe im Vergleich zur undotierten Probe, wie erwartet, eine höhere Leitfähigkeit hat. Die dotierte Probe weist eine zehnmal höhere elektrische Leitfähigkeit auf.

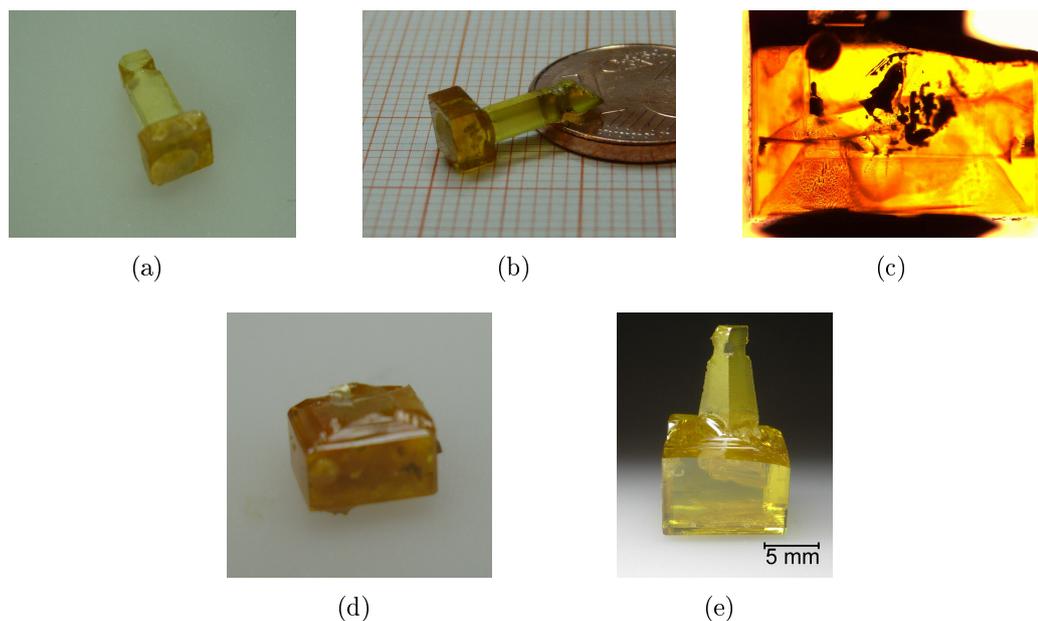


Abbildung 38: Gezüchtete dotierte $\text{Bi}_2\text{Ga}_4\text{O}_9$ -Kristalle: (a) Kristall O10; (b) Kristall O11; (c) Kristall O11, unter dem Binokular, Durchlicht mit sichtbaren Lösungsmittleinschlüssen; (d) Kristall O12 und (e) Kristall O17, mit weniger Strontium in der Züchtungsschmelze.

7.4 Bismutaluminat $\text{Bi}_2\text{Al}_4\text{O}_9$

Anhand des Phasendiagramms wurde erwartet, dass Bismutaluminat-Kristalle nur sehr schlecht gezüchtet werden können. Ein weiteres Hindernis war es, dass die $\text{Bi}_2\text{Al}_4\text{O}_9$ -Kristalle nicht an den isotypen $\text{Bi}_2\text{Ga}_4\text{O}_9$ -Impfkristall anwachsen wollten. Außer kleinen (max. 4 mm Kantenlänge) polykristallinen Aggregaten und Schmelzüberzügen über dem Impfkristall gab es keinerlei Erfolge zu verzeichnen. Um den Zugang zu dem Bismutaluminat zu erleichtern, wurde der Weg über die Bismut-Gallium-Aluminium-Mischkristall-Reihe gewählt.

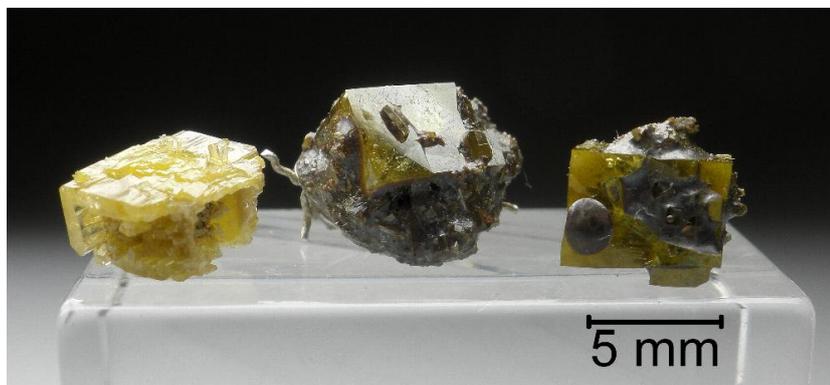
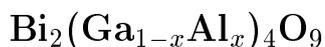


Abbildung 39: Gezüchtete $\text{Bi}_2\text{Al}_4\text{O}_9$ -Kristalle: links: polykristallines Aggregat, mitte: deutlicher Schmelzüberzug über Impfkristall und rechts: größter $\text{Bi}_2\text{Al}_4\text{O}_9$ -Kristall im Rahmen dieser Arbeit, mit wenig Schmelzüberzug.

7.5 Bismut-Gallium-Aluminium-Mischkristalle



7.5.1 Kristallzüchtung

Die Proben der Versuchsreihe 14 (siehe Tabelle 4) wurden, wie in Kapitel 5.4 beschrieben, in kleinen Tiegeln eingeschmolzen. Anhand des Kristallisationsverhaltens der verschiedenen Zusammensetzungen wurden für die Züchtung der Bismut-Gallium-Aluminium-Mischkristalle zwei unterschiedliche Schmelzlösungen hergestellt. Die Schmelzlösung 1 hatte eine Zusammen-

setzung von 80,7 Mol.-% Bi_2O_3 , 17,5 Mol.-% Ga_2O_3 und 1,8 Mol.-% Al_2O_3 , die Schmelzlösung 2 hatte eine Zusammensetzung von 84,5 Mol.-% Bi_2O_3 , 12,5 Mol.-% Ga_2O_3 und 3 Mol.-% Al_2O_3 . Aus der Schmelzlösung 1 wurden insgesamt drei Kristalle (O7 - O9) gezüchtet (siehe Abb. 44(a)-44(c)). Die Kristalle wurden, bedingt durch Optimierung der Züchtungsparameter (Starttemperatur, Abkühlrate und Rotation), immer größer. Aus der Schmelzlösung 2 wurden vier Kristalle (O13 - O16) gezüchtet (siehe Abb. 44(d)-44(g)). Diese waren aber kleiner als die Kristalle aus der Schmelzlösung 1. Des Weiteren wiesen sie auch polykristalline Fremdindividuen und Bi_2O_3 -Schmelzüberschüsse auf.

7.5.2 Basiseigenschaften

7.5.2.1 Dichtemessungen Von den Bismut-Gallium-Aluminium-Mischkristallen wurde jeweils die Dichte bestimmt. Es ist ersichtlich, dass die Kristalle aus der Schmelze 1 mit wenig Aluminium eine geringere als reines $\text{Bi}_2\text{Ga}_4\text{O}_9$ besitzen, aber auch eine höhere Dichte aufweisen, als Kristalle aus der Aluminium-reicheren Schmelze 2. Anhand der Dichte sollte mit einer Quasi-VEGARD'schen Regel auf den Aluminiumgehalt des Kristalls geschlossen werden.

Tabelle 11: Dichtebestimmung der $\text{Bi}_2(\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x)_4\text{O}_9$ -Kristalle.

Kristall	Dichte [g/cm ³]	röntgenographische Dichte [g/cm ³]	Unterschied [%]
O7	7,199(8)	6,996	2,90
O8	7,071(11)	7,079	-0,11
O9	7,117(1)	7,152	0,49
O13	6,735(9)	6,779	0,67
O14	7,046(12)	7,077	0,44
O15	6,881(2)	6,916	0,51
O16	7,12(4)	6,484	-9,77
$\varnothing \text{Bi}_2\text{Ga}_4\text{O}_9$	7,210(7)	7,205	-0,07

Ebenso wurde auch der Verteilungskoeffizient k

$$k = \frac{\frac{X(\text{Al}_2\text{O}_3)_{\text{Kristall}}}{X(\text{Al}_2\text{O}_3)_{\text{Kristall}} + X(\text{Ga}_2\text{O}_3)_{\text{Kristall}}}}{\frac{X(\text{Al}_2\text{O}_3)_{\text{Schmelze}}}{X(\text{Al}_2\text{O}_3)_{\text{Schmelze}} + X(\text{Ga}_2\text{O}_3)_{\text{Schmelze}}}} \quad (11)$$

bestimmt. Er gibt das Aluminium/Gallium-Verhältnis im Kristall zu dem Aluminium/Gallium-Verhältnis in der Schmelze an. Das Aluminium/Gallium-Verhältnis der Schmelze wurde aus der entsprechenden Einwaagen von Ga_2O_3 bzw. Al_2O_3 berechnet. Das Aluminium/Gallium-Verhältnis der Kristalle wurde durch die Ergebnisse der Elektronenstrahlmikrosonde bestimmt (siehe Kapitel 7.5.2.2). Der Verteilungskoeffizient k ist größer als 1, das bedeutet, dass Al_2O_3 bevorzugt in den Kristall geht. Bei der Schmelze 1 liegt k zwischen 1,7 und 2,0. Bei der Schmelze 2 nur zwischen 1,3 und 1,4.

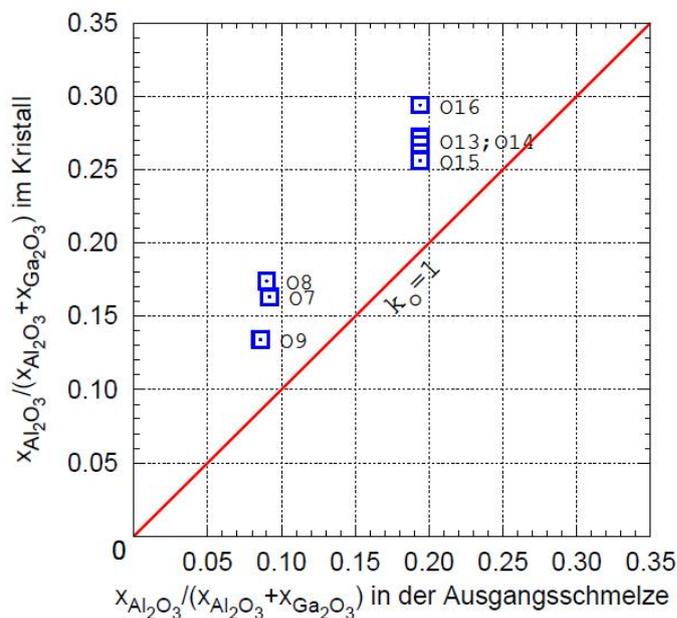


Abbildung 40: Darstellung des Al/Ga-Verhältnisses in der Schmelze zu dem im Kristall.

7.5.2.2 Elektronenstrahlmikrosonde Neben der Dichte wurde von allen Bismut-Gallium-Aluminium-Mischkristallen eine Elementanalyse mit EPMA durchgeführt. Sie gibt Aufschluss über die genaue Zusammensetzung und dem entsprechend auch den Aluminiumgehalt der Mischkristalle.

Tabelle 12: Elementanalyse der $\text{Bi}_2(\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x)_4\text{O}_9$ -Kristalle mittels EPMA.

Kristall	Bi_2O_3 -Gehalt [Gew.-%]	Ga_2O_3 -Gehalt [Gew.-%]	Al_2O_3 -Gehalt [Gew.-%]	chem. Formel
O7	57,06(4)	40,18(7)	4,26(1)	$\text{Bi}_{1,94}(\text{Ga}_{3,40}\text{Al}_{0,66})\text{O}_9$
O8	57,82(3)	37,76(2)	4,32(1)	$\text{Bi}_{2,02}(\text{Ga}_{3,29}\text{Al}_{0,69})\text{O}_9$
O9	56,89(3)	40,33(9)	3,40(1)	$\text{Bi}_{1,98}(\text{Ga}_{3,48}\text{Al}_{0,54})\text{O}_9$
O13	56,01(3)	37,20(9)	7,38(2)	$\text{Bi}_{1,85}(\text{Ga}_{3,04}\text{Al}_{1,11})\text{O}_9$
O14	58,21(2)	31,35(1)	6,38(1)	$\text{Bi}_{2,12}(\text{Ga}_{2,83}\text{Al}_{1,05})\text{O}_9$
O15	57,30(4)	35,23(3)	6,60(1)	$\text{Bi}_{1,96}(\text{Ga}_{3,00}\text{Al}_{1,04})\text{O}_9$
O16	53,61(7)	39,94(14)	9,05(11)	$\text{Bi}_{1,65}(\text{Ga}_{3,07}\text{Al}_{1,27})\text{O}_9$

7.5.3 Kristallographische Eigenschaften

7.5.3.1 Strukturbestimmung Von allen Mischkristallen wurde die Metrik bestimmt. Wie bei der Dichte wurde auch hier mit der VEGARD'schen Regel auf den Aluminiumgehalt des Kristalls geschlossen. Wie aus Abbildung 43 ersichtlich ist, ist die VEGARD'sche Regel erfüllt. Die Metrik der Mischkristalle liegt also zwischen den reinen Endgliedern $\text{Bi}_2\text{Ga}_4\text{O}_9$ und Bismutaluminat. Bei dem Kristall O7 wurde zusätzlich noch die Struktur (siehe Abb. 41) bestimmt. Die dazugehörigen Atompositionen sind in Tabelle 13 wiedergegeben. Die Atomposition M(1) wird zu 63,32% von Gallium und zu 36,68% von Aluminium besetzt. Das Gallium/Aluminium-Verhältnis für die Atomposition M(2) ist 74,68/25,32. Der Fehler liegt jeweils bei 1,7%. Das Aluminium hat also keinen bevorzugten Platz. Es ersetzt das Gallium statistisch. Die Gitterkonstanten und Bindungslängen des Mischkristalls O7 sind, in Relation zur Formel $\text{Bi}_2(\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x)_4\text{O}_9$, im Bereich von $x = 0,17$ bis $x = 0,21$. Die Elementanalyse mit EPMA ergab für O7 ein $x = 0,16$. Bei der Kristallstruk-

turbestimmung wurde ebenfalls festgestellt, dass sich der R-Wert verbessert, wenn Bismut durch etwas Aluminium (ca. 8%) ersetzt wird. Der R-Wert gibt an wie gut die Kristallstruktur gelöst ist. Die chemische Formel nach der Kristallstrukturbestimmung ist $(\text{Bi}_{1,84}, \text{Al}_{0,16})(\text{Ga}_{1,25}\text{Al}_{0,75})(\text{Ga}_{1,47}\text{Al}_{0,53})\text{O}_9$.

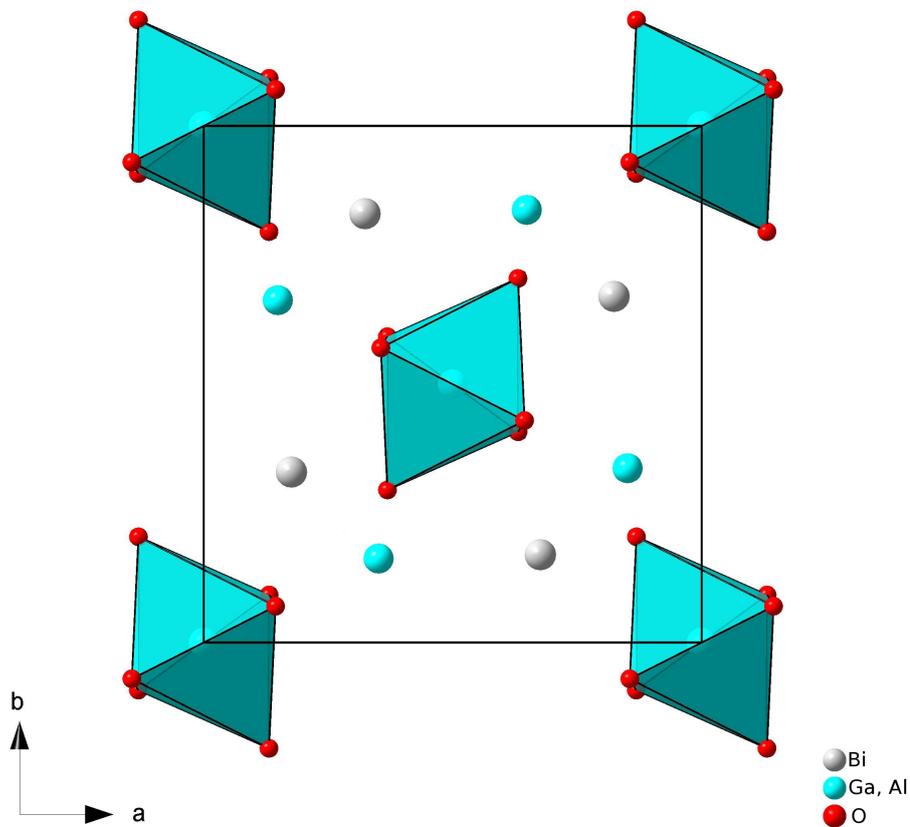


Abbildung 41: Struktur von $\text{Bi}_2(\text{Ga}, \text{Al})_4\text{O}_9$.

Tabelle 13: Vergleich der Atompositionen von Bismutgallat, Bismutaluminat mit dem Bismut-Gallium-Aluminium-Mischkristall O7.

Atom		Bismutgallat [38]	Bismutaluminat [39]	Kristall O7
Bi	x	0,1742	0,1704(4)	0,1761(6)
	y	0,1710	0,1668(3)	0,3300(1)
	z	0,0	0,0	0,0
M(1)	x	0,0	0,5	0,0
	y	0,5	0,0	0,0
	z	0,256	0,257(5)	0,2586(2)
M(2)	x	0,353	0,347(3)	0,3512(2)
	y	0,340	0,339(3)	0,1626(2)
	z	0,0	0,5	0,5
O(1)	x	0,0	0,0	0,0
	y	0,0	0,0	0,0
	z	0,5	0,5	0,5
O(2)	x	0,395	0,380(6)	0,3690(7)
	y	0,215	0,201(5)	0,2953(7)
	z	0,248	0,251(7)	0,2434(10)
O(3)	x	0,145	0,140(7)	0,1313(10)
	y	0,436	0,433(7)	0,0921(9)
	z	0,0	0,5	0,5
O(4)	x	0,142	0,143(8)	0,1443(10)
	y	0,429	0,426(7)	0,0703(10)
	z	0,5	0,0	0,0

Tabelle 14: Metrik der Bismut-Gallium-Aluminium-Mischkristalle.

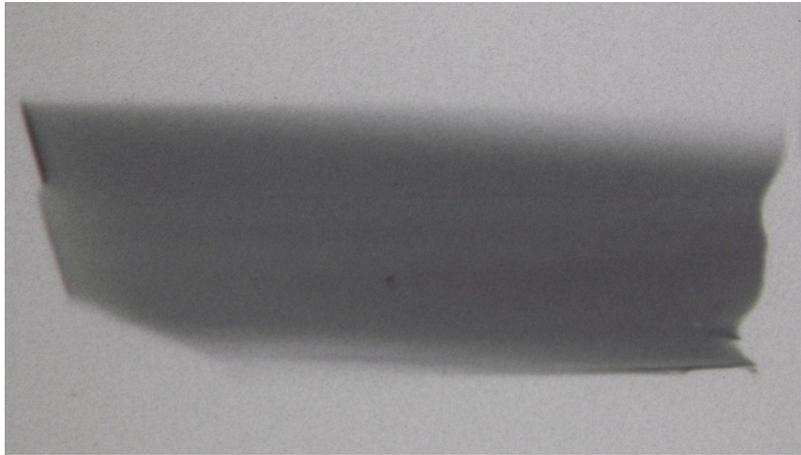
Kristall	a_1 [Å]	a_2 [Å]	a_3 [Å]
O7	7,90	8,26	5,85
O8	7,90	8,26	5,86
O9	7,87	8,23	5,84
O13	7,88	8,23	5,83
O14	7,91	8,25	5,84
O15	7,90	8,24	5,84
O16	7,87	8,23	5,84
$\text{Bi}_2\text{Ga}_4\text{O}_9$ [41]	7,934	8,301	5,903
$\text{Bi}_2\text{Al}_4\text{O}_9$ [39]	7,712	8,112	5,708

Tabelle 15: Daten zur Strukturbestimmung.

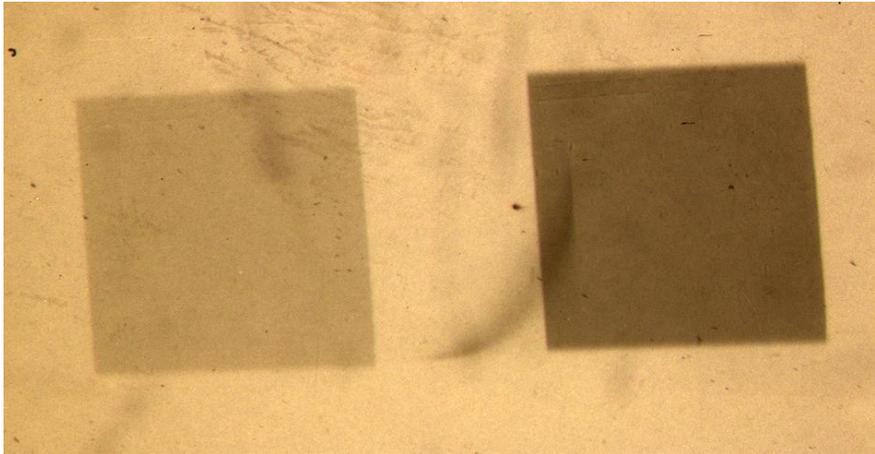
Kristallographische Daten	Verfeinerung
$\text{Bi}_2(\text{Ga},\text{Al})_4\text{O}_9$	$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0,0299$
$M_g = 854,33 \text{ g/cm}^3$	$wR(F^2) = 0,085$
Orthorhombisch, Pbam	$S = 0,848$
$a_1 = 7,8977 \text{ Å}$	634 Reflexe
$a_2 = 8,2627 \text{ Å}$	48 Parameter
$a_3 = 5,8569 \text{ Å}$	$\Delta\rho_{max} = 0,73 \text{ e Å}^{-3}$
$V = 382,2 \text{ Å}^3$	$\Delta\rho_{min} = -0,95 \text{ e Å}^{-3}$
$Z = 2$	
Mo $K\alpha$ -Strahlung	
$\mu = 59,87 \text{ mm}^{-1}$	
$T = 292 \text{ K}$	
<hr/>	
Datensammlung	
Enraf-Nonius CAD-4/MACH3 Diffraktometer	
Absorptionskorrektur: ψ -Scan	
7819 gemessene Reflexe	
634 unabhängige Reflexe	
526 Reflexe $I > 2\sigma(I)$	
$R_{int} = 0,1749$	

7.5.3.2 Strukturelle Perfektion Sowohl die LANG-Topographie, als auch die Synchrotron-Topographie wurden an der angewachsenen (110)-Platte des Kristalls O9 (siehe Abb. 44c) durchgeführt. Aufgrund der hohen Absorption des Bismuts konnte nur die Oberfläche bzw. der oberflächennahen Bereich analysiert werden. Beide Topographie-Methoden zeigten, dass der Kristall im untersuchten Bereich praktisch frei von Versetzungen oder Verzerrungen ist (siehe Abb. 7.5.3.2). Die Topogramme wurden unter einem Mikroskop mit 50-facher Vergrößerung aufgenommen. Das Synchrotron-Topogramm (siehe Abb. 42(b)) zeigt nur 2 Reflexe der ganzen LAUE-Aufnahme.

Nach der Synchrotron-Topographie sind Brennflecke von dem hochenergetischen Röntgenstrahl auf der Kristallplatte vorhanden. Brennflecke entstehen, wenn Oberflächenreaktionen mit der Luft stattfinden. Ebenso ist es vorstellbar, dass durch die hohe Strahlendosis, verbunden mit einer lokalen Erwärmung der Probe bis zu 60 °C, Punktdefekte generiert werden können [110].



(a)



(b)

Abbildung 42: (a) LANG-Topogramm und (b) Ausschnitt aus dem Synchrotron-Topogramm des Kristalls O9.

7.5.4 Sonstiges

Eine weitere Besonderheit der Kristallzucht, neben der Sanduhrstruktur von Kristall V7 (siehe Kapitel 7.2.6), betraf den Kristall O9 (siehe Abb. 44(c)). Nach anfänglichem, normalem Wachstum ((001)-Kopffläche und Seitenflächen vom Typ {110}) bildete sich nun eine (010)-Platte ($7,4 \times 1,4 \times 7,0 \text{ mm}^3$) aus.

Bei der Kristallzüchtung aus wässrigen Lösungen ist bekannt, dass Konzentrationsunterschiede der Lösung sich auf den Habitus des Kristalls auswirken können. So wächst zum Beispiel Halit normalerweise würfelförmig, durch den geringen Zusatz von Harnstoff aber wachsen Halit-Oktaeder. Dass allerdings in diesem Fall Konzentrationsunterschiede für das veränderte Wachstum verantwortlich sind, ist zweifelhaft. Der Grund für das veränderte Wachstum dürften also andere (z.B. thermodynamische) Ursachen haben.

7.5.5 Fazit: Bismut-Gallium-Aluminium-Mischkristall

Bei der Kristallzüchtung der Bismut-Gallium-Aluminium-Mischkristalle stellt man fest, dass mit zunehmendem Al_2O_3 -Gehalt der Schmelze, das Volumen der Kristalle geringer wird.

Beim Vergleich der röntgenographischen Dichte (siehe Gl. 5) mit der Dichte, bestimmt mit dem Auftriebsverfahren (siehe Kap. 6.1.1), fällt kein großer Unterschied auf. Der Kristall O7 hat einen etwas größeren Unterschied, was daran liegen könnte, dass an diesen Kristallen bei der Dichtebestimmung mittels Auftriebsverfahren noch Bi_2O_3 -Schmelzreste anhafteten. Beim Kristall O16 verhält es sich anderes herum, hier ist die röntgenographische Dichte deutlich zu gering. Dies liegt daran, dass bei der Elektronenstrahlmikrosonde-Analyse (siehe Tab. 12) überraschend wenig Bi_2O_3 gemessen wurde und deshalb das Molgewicht sehr klein ist. Warum dies der Fall ist, müsste in weiteren Analysen heraus gefunden werden. Da neben wenig Bi_2O_3 auch viel Al_2O_3 gemessen wurde, ist es gut vorstellbar, dass wie die Kristallstrukturbestimmung von O7 gezeigt hat, Aluminium auch auf den Bismut-Platz geht.

Die VEGARD'schen Regeln (siehe Abb. 43) sind vor allem für die Gitterkonstanten gut erfüllt. Die Dichte erfüllt die VEGARD'sche Regel nicht, daher kann also nicht von der Dichte auf den Aluminium-Gehalt geschlossen werden. Die eigentliche VEGARD'sche Regel beschreibt auch nur die lineare Abhängigkeit der Gitterkonstanten eines Mischkristalls ([111] und [112]).

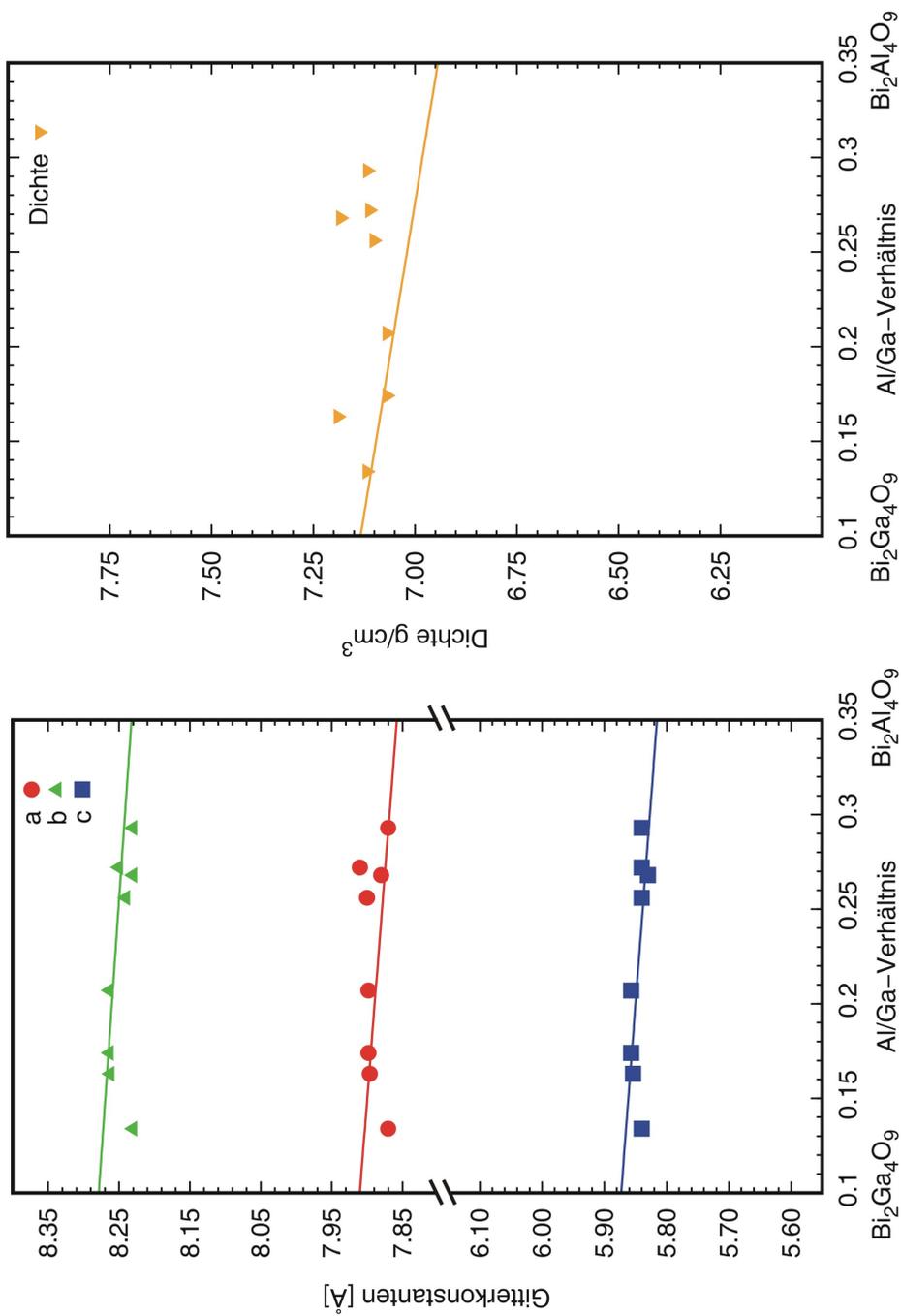


Abbildung 43: Quasi-VEGARD'sche Regel von Dichte und Gitterkonstanten der Bismut-Gallium-Aluminium-Mischkristalle.

Tabelle 16: Eigenschaften der gezüchteten Bismut-Gallium-Aluminium-Mischkristall-Kristalle.

Kristall-Nr.	Zusammensetzung [Mol.-%]	Al_2O_3 Einwaage [Gew.-%]	Al_2O_3 Kristall [Gew.-%]	k (siehe Gl. 11)
O7	$\text{Bi}_{80,7}\text{Ga}_{17,5}\text{Al}_{1,8}$	0,4	4,26	1,770
O8	$\text{Bi}_{80,7}\text{Ga}_{17,5}\text{Al}_{1,8}$	0,4	4,32	1,937
O9	$\text{Bi}_{80,7}\text{Ga}_{17,5}\text{Al}_{1,8}$	0,4	3,40	1,562
O13	$\text{Bi}_{84,5}\text{Ga}_{12,5}\text{Al}_3$	0,73	7,38	1,378
O14	$\text{Bi}_{84,5}\text{Ga}_{12,5}\text{Al}_3$	0,73	6,36	1,404
O15	$\text{Bi}_{84,5}\text{Ga}_{12,5}\text{Al}_3$	0,73	6,60	1,321
O16	$\text{Bi}_{84,5}\text{Ga}_{12,5}\text{Al}_3$	0,73	9,05	1,517

Kristall-Nr.	chem. Formel	Metrik [Å]	Dichte [g/cm ³]	röntgenographische Dichte [g/cm ³]	Unterschied [%]
O7	$\text{Bi}_{1,94}(\text{Ga}_{0,86}\text{Al}_{0,14})_4\text{O}_9$	$a_1=7,90; a_2=8,26; a_3=5,85$	7,199	6,996	-2,90
O8	$\text{Bi}_{2,02}(\text{Ga}_{0,83}\text{Al}_{0,17})_4\text{O}_9$	$a_1=7,90; a_2=8,26; a_3=5,86$	7,071	7,079	0,11
O9	$\text{Bi}_{1,97}(\text{Ga}_{0,87}\text{Al}_{0,13})_4\text{O}_9$	$a_1=7,87; a_2=8,23; a_3=5,84$	7,117	7,152	0,49
O13	$\text{Bi}_{1,85}(\text{Ga}_{0,73}\text{Al}_{0,27})_4\text{O}_9$	$a_1=7,88; a_2=8,23; a_3=5,83$	6,734	6,779	0,67
O14	$\text{Bi}_{2,11}(\text{Ga}_{0,73}\text{Al}_{0,27})_4\text{O}_9$	$a_1=7,91; a_2=8,25; a_3=5,84$	7,046	7,077	0,44
O15	$\text{Bi}_{1,96}(\text{Ga}_{0,74}\text{Al}_{0,26})_4\text{O}_9$	$a_1=7,90; a_2=8,24; a_3=5,84$	6,881	6,916	0,51
O16	$\text{Bi}_{1,67}(\text{Ga}_{0,71}\text{Al}_{0,29})_4\text{O}_9$	$a_1=7,87; a_2=8,23; a_3=5,84$	7,118	6,484	-9,77

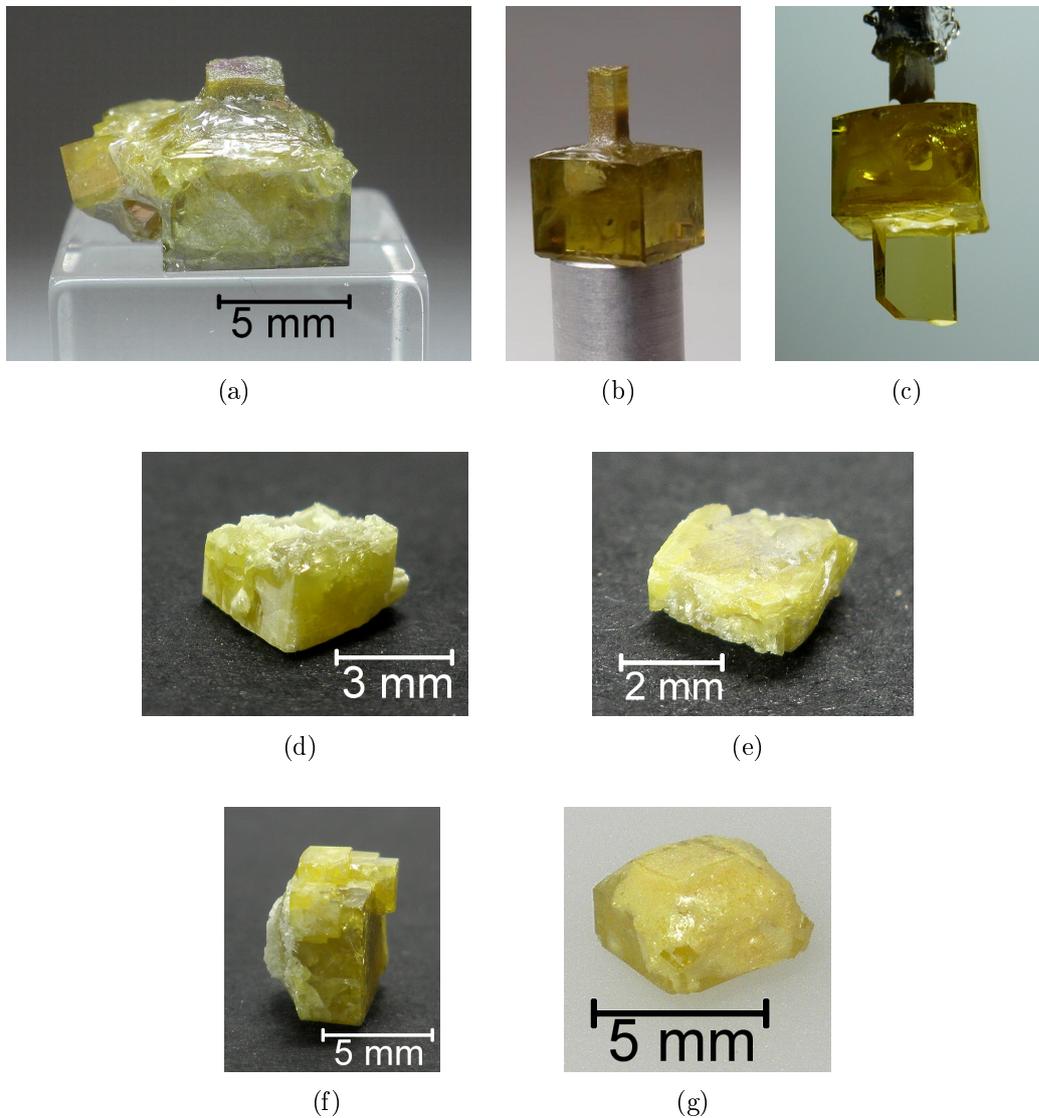


Abbildung 44: Gezüchtete $\text{Bi}_2(\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x)_4\text{O}_9$ -Kristalle: (a) Kristall O7, mit großen polykristallinen Anwachsungen; (b) Kristall O8; (c) Kristall O9, mit angewachsener Platte; (d) Kristall O13, mit polykristallinen Anwachsungen; (e) Kristall O14, mit polykristallinen Anwachsungen; (f) Kristall O15 und (g) Kristall O16, mit deutlichem Schmelzüberzug. Die Kristalle (a)-(c) sind aus der Schmelzlösung 1 mit 1,8 Mol.-% Al_2O_3 und die Kristalle (d)-(g) sind aus der Schmelzlösung 2 mit 3 Mol.-% Al_2O_3 gezüchtet.

7.6 Kleintiegelversuche mit Seltenen Erden

Wie in Kapitel 5.4 beschrieben wurden Kleintiegelversuche mit Seltenen Erden durchgeführt. Ziel dieser Versuche ist die Dotierung des Bismutgallats mit Seltenen Erden. Die selektierten Kristallite der verschiedenen Kleintiegelversuche unterscheiden sich sowohl in Farbe, Größe als auch Anzahl. Eine genaue Aufstellung ist in Tabelle 17 zu finden. Anhand der EDX-Analyse konnten keine Seltenen Erden in der $\text{Bi}_2\text{Ga}_4\text{O}_9$ -Struktur nachgewiesen werden. Die Nachweisweisgrenze der EDX-Analyse liegt bei 1%. Dieses Ergebnis deutet nochmals darauf hin, dass das *lone pair* des Bismut stabilisierend auf die Bismutmetalloxid-Struktur wirkt.

Tabelle 17: Kriställchen der Kleintiegelversuche.

Seltene Erde	Farbe	Kantenlänge [mm]	Anzahl
Erbium	orange	2-4	6
Erbium	orange	0,2-1,5	~ 30
Gadolinum	gelb-orange	3-4	2
Gadolinum	gelb-orange	0,2-1	~ 30
Gadolinum	gelb-orange	<0,1	~ 100
Lanthan	gelb	2-5	8
Lanthan	gelb	0,3-1	~ 40
Lanthan	gelb	<0,1	~ 100
Neodym	gelb-grün	0,5-3	~ 60
Neodym	grau	1-3	15
Samarium	gelb-grün	0,5-2	2
Samarium	orange	1	1
Samarium	grau	3-6	~ 120
Ytterbium	gelb	0,2-1,2	~ 80

8 Diskussion

Das Ziel dieser Arbeit war die Einkristallzüchtung von Bismutmetalloxiden (Bi_2M_4O_9 mit $M = \text{Ga}, \text{Al}, (\text{Ga}, \text{Al})$), sowie deren Dotierung mit Strontium. Diese Arbeit entstand im Rahmen des DFG-Verbundprojektes PAK 279 „Temperaturabhängige Struktur-Eigenschafts-Beziehungen mullitähnlicher Bi_2M_4O_9 Verbindungen“. Eine der Hauptaufgaben des Projektes war der Vergleich der physikalischen Eigenschaften der keramischen, polykristallinen Proben mit denen der Einkristalle. In der Literatur [2] wird über Sr-dotierte Keramiken berichtet, die eine erhöhte Sauerstoff-Ionenleitfähigkeit zeigen. Dadurch hätten diese Materialien gute Voraussetzungen für den Einsatz in Festkörperbrennstoffzellen bieten können.

Die Bismutmetalloxide kristallisieren in der Raumgruppe $P6_{3bm}$ ($a_1 = 7,929 \text{ \AA}$, $a_2 = 8,295 \text{ \AA}$ und $a_3 = 5,893 \text{ \AA}$ für $\text{Bi}_2\text{Ga}_4\text{O}_9$). Sie haben eine mullitähnliche Struktur, d.h. kantenverknüpfte $[\text{MO}_6]$ -Oktaederketten, welche wechselseitig durch $[\text{M}_2\text{O}_7]$ -Gruppen aus eckenverknüpfte $[\text{MO}_4]$ -Tetraeder bzw. durch $[\text{BiO}_6]$ -Gruppen miteinander verknüpft sind.

Aufgrund des inkongruenten Schmelzens der Materialgruppe kommt die Top Seeded Solution Growth (TSSG) Methode zum Einsatz. Dazu war es notwendig eine TSSG-Kristallzüchtungsanlage aufzubauen. Einkristalle in $\langle \text{cm}^3 \rangle$ -Dimension wurden mit der Orientierung $\parallel [001]$ aus Schmelzeinsätzen in Platintiegeln von ca. 100 ml gezüchtet. Je nach Zusammensetzung lagen die Starttemperaturen zwischen 1045 und 860 °C, die Abkühlungsraten im Bereich von 2-7,5 K/d.

Grundlage für die Kristallzüchtung, insbesondere für die Züchtung aus Lösungen, ist die genaue Kenntnis der Phasendiagramme. Für die Materialsysteme $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3$ und $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3$ lagen Phasendiagramme russischer Autoren ([43] und [46]) vor. Mittels DSC wurde das System $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3$ überprüft. Es zeigte sich, dass die Literaturangaben hinsichtlich der Lage der Eutektikalen und Peritektikalen bis auf eine Differenz von 15 °C korrekt waren. Auch die wichtige Lage des peritektischen Punktes stimmt nahezu überein. Des

Weiteren zeigte die thermische Analyse für reines $\text{Bi}_2\text{Ga}_4\text{O}_9$ einen inkongruenten Schmelzpunkt von $1082,9^\circ\text{C}$, für $\text{Bi}_2\text{Ga}_4\text{O}_9:\text{Sr}$ $1082,5^\circ\text{C}$. Diese Werte liegen 3°C über dem Literaturwert.

Aus einer Schmelzlösung der Zusammensetzung 75 Mol.-% Bi_2O_3 und 25 Mol.-% Ga_2O_3 konnten einschlussfreie, transparente Kristalle mit einer maximalen Kantenlänge von bis zu 17 mm gezüchtet werden. Insgesamt wurden fünf $\text{Bi}_2\text{Ga}_4\text{O}_9$ -Einkristalle gezüchtet. Die Kristalle wiesen neben den dominierend (001)-Flächen noch weitere Flächen vom Typ $\{110\}$ auf. Aufgrund der sehr geringen Löslichkeit von $\text{Bi}_2\text{Al}_4\text{O}_9$ in Bi_2O_3 sind nur kleine $\text{Bi}_2\text{Al}_4\text{O}_9$ -Einkristalle erhalten worden (Kantenlänge max. 4 mm). Deshalb wurden Bismut-Gallium-Aluminium-Mischkristalle mit verschiedenen Schmelzzusammensetzungen gezüchtet. So sollte der Zugang zum System $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ erleichtert werden. Für die Züchtung der Bismut-Gallium-Aluminium-Mischkristalle wurden zwei unterschiedliche Schmelzlösungen hergestellt. Die Schmelzlösung 1 hatte eine Zusammensetzung von 80,7 Mol.-% Bi_2O_3 , 17,5 Mol.-% Ga_2O_3 und 1,8 Mol.-% Al_2O_3 , die Schmelzlösung 2 hatte eine Zusammensetzung von 84,5 Mol.-% Bi_2O_3 , 12,5 Mol.-% Ga_2O_3 und 3 Mol.-% Al_2O_3 . Aus der Schmelzlösung 1 wurden drei Kristalle gezüchtet und aus der Schmelzlösung 2 vier. Dotierte $\text{Bi}_2\text{Ga}_4\text{O}_9$ -Kristalle wurden auch aus zwei unterschiedliche Schmelzlösungen gezüchtet. Die Schmelzlösungen hatten einen SrO-Gehalt von 1 bzw. 2 Mol.-% SrO. Die gezüchteten $\text{Bi}_2\text{Ga}_4\text{O}_9:\text{Sr}$ -Kristalle waren recht klein (max. Kantenlänge 7 mm). Hier wurden aus der Schmelzlösung 1 drei Kristalle gezüchtet und aus der Schmelzlösung 2 nur einer.

Im Gegensatz zu Zha et al. [2], die behaupteten bis zu 20% Strontium in eine $\text{Bi}_2\text{Al}_4\text{O}_9$ -Keramik eingebaut haben, war der Einbau von Strontium in die Einkristalle auf nur ca. 100 ppm beschränkt. Gesing et al. [52] konnten im Rahmen dieses Verpundprojektes den hohen Strontiumeinbau in die Keramiken auch nicht bestätigen.

Die gezüchteten Kristalle wurden auf ihre kristallographischen Eigenschaften und hin untersucht. So wurden die verschiedensten Messungen zur strukturellen Perfektion durchgeführt. In Zusammenarbeit mit der Albert-Ludwigs-

Universität Freiburg und dem Institut für Synchrotronstrahlung der Angströmquelle Karlsruhe (ANKA) am KIT (Karlsruher Institut für Technologie) wurde die Synchrotron-Topographie realisiert. Die Messungen der LANG-Topographie erfolgte in Zusammenarbeit mit RWTH Aachen. In der Kristallographie im Institut für Geowissenschaften an Albert-Ludwigs-Universität wurden auf einer polierten (110)-Fläche eines undotierten $\text{Bi}_2\text{Ga}_4\text{O}_9$ -Kristalls ein *rocking curve mapping* durchgeführt. Über die gesamte Fläche des Kristalls schwankt die Halbwertsbreite (FWHM) der Rockingkurve im Bereich von $47,9$ - $59,5''$. Der Mittelwert liegt bei $50,9''$. Zum Vergleich wurden Rockingkurven auch auf einer gewachsenen, also unpolierten, Fläche eines dotierten Kristalls gemessen. Hier schwankt die Halbwertsbreite (FWHM) der Rockingkurve im Bereich von $39,9$ - $59,2''$. Der Mittelwert liegt bei $51,5''$. Die Schwankungen der beiden Halbwertsbreiten liegen also in einem sehr engen Bereich. Die geringen Halbwertsbreiten sind ein Indiz für die Homogenität der Kristalle. Sie haben eine hohe strukturelle Perfektion und eine schwach ausgeprägt Mosaikstruktur, d.h. sie sind versetzungsarm.

Die Messungen der Synchrotron- und der LANG-Topographie an einem Bismut-Gallium-Aluminium-Mischkristall zeigen in beide Topogramme, dass der untersuchte Kristall eine hohe strukturelle Perfektion hat und im oberflächennahen Bereich praktisch frei von Versetzungen oder Verzerrungen ist.

In Zusammenarbeit mit dem ISE Fraunhofer Institut in Freiburg wurden die elektrischen Leitfähigkeiten gemessen. Sie zeigen, dass die dotierte Probe im Vergleich zur undotierten Probe, wie erwartet, eine höhere Leitfähigkeit hat. Die dotierte Probe weist eine zehnmal höhere elektrische Leitfähigkeit auf.

Es war nur eine sehr geringe Strontium-Dotierung der Kristalle möglich, diese führte jedoch schon zu einer zehnmal höheren Leitfähigkeit gegenüber den undotierten Kristallen. Die Ergebnisse zeigen jedoch, dass die erhoffte hohe Ionenleitfähigkeit nicht erreicht wird. Verbundprojektpartner [52], die dotierte Keramiken herstellten, erreichten auch nicht die in der Literatur [2] angegebene Werte für die Ionenleitfähigkeit.

Bei der Kristallzüchtung der Bismut-Gallium-Aluminium-Mischkristalle

stellt man fest, dass mit abnehmendem Al_2O_3 -Gehalt in der Schmelze, die Kristalle größer werden. Es konnte außerdem gezeigt werden, dass die Gitterkonstanten von $\text{Bi}_2(\text{Ga},\text{Al})_4\text{O}_9$ ein VEGARD'sches Verhalten erfüllen. Eine Röntgenstrukturanalyse ergab, dass das Aluminium keinen bevorzugten Platz in der Struktur einnimmt. Es ersetzt das Gallium willkürlich. Des Weiteren wurde festgestellt, dass das Aluminium/Gallium-Verhältnis im Kristall größer ist als das Aluminium/Gallium-Verhältnis in der Schmelze. Der Verteilungskoeffizient liegt zwischen 1,3 und 2.

Die Materialgruppe erfüllte zwar nicht die Erwartungen, dennoch konnte im Rahmen dieser Arbeit gezeigt werden, dass mit der TSSG-Methode Einkristalle von hoher struktureller Perfektion aus inkongruenten schmelzenden Schmelzlösungen gezüchtet werden können.

9 Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Bi_2M_4O_9 - ($M = \text{Ga}, \text{Al}, (\text{Ga},\text{Al})$) und Strontium dotierte $\text{Bi}_2\text{Ga}_4\text{O}_9$ -Einkristalle gezüchtet. Die Bismutmetalloxide haben eine mullitähnliche Struktur und kristallisieren in der Raumgruppe $P6_{3bm}$ ($a_1 = 7,929 \text{ \AA}$, $a_2 = 8,295 \text{ \AA}$ und $a_3 = 5,893 \text{ \AA}$ für $\text{Bi}_2\text{Ga}_4\text{O}_9$).

Aufgrund des inkongruenten Schmelzens bei 1083°C kam die Top Seeded Solution Growth (TSSG) Methode zum Einsatz. Einkristalle in $\langle \text{cm}^3 \rangle$ -Dimension wurden mit der Orientierung $\parallel [001]$ aus Schmelzlösungen von ca. 100 ml gezüchtet.

Der Nachweis der strukturelle Perfektion erfolgte auf ausgewählten (110)- und (001)-Flächen mit einem *rocking curve mapping*. Der Mittelwert der Halbwertsbreiten (FWHM) liegt bei $50,9''$. Synchrotron- und LANG-Topographien bestätigen diese Perfektion. In diesen Topogrammen waren keinerlei Versetzungen erkennbar.

In Abhängigkeit von der Zusammensetzung, insbesondere auch durch die Dotierung mit Strontium, sollten diese Phasen eine relativ hohe Sauerstoff-Ionenleitfähigkeit zeigen. Dadurch hätten diese Materialien gute Voraussetzungen für den Einsatz in Festkörperbrennstoffzellen bieten können.

Es war nur eine sehr geringe Strontium-Dotierung der Kristalle möglich, diese führte jedoch schon zu einer zehnmal höheren Leitfähigkeit gegenüber den undotierten Kristallen. Die Ergebnisse zeigen jedoch, dass die erhoffte hohe Ionenleitfähigkeit nicht erreicht wird. Verbundprojektspartner [52], die dotierte Keramiken herstellten, erreichten auch nicht die in der Literatur [2] angegebene Werte für die Ionenleitfähigkeit.

Die Materialgruppe erfüllte zwar nicht die Erwartungen, dennoch konnte im Rahmen dieser Arbeit gezeigt werden, dass mit der TSSG-Methode Einkristalle von hoher struktureller Perfektion aus inkongruenten schmelzenden Schmelzlösungen gezüchtet werden können.

10 Abstract

The topic of the doctoral thesis is the single crystal growth and characterization of pure and strontium doped bismuth metal oxides (Bi_2M_4O_9 ($M = \text{Ga}, \text{Al}$)). This materials group of bismuth metal oxides has a mullite-type structure and crystallizes in the space group $P6_3/m$ with the lattice parameters $a_1 = 7.929 \text{ \AA}$, $a_2 = 8.295 \text{ \AA}$ und $a_3 = 5.893 \text{ \AA}$ for $\text{Bi}_2\text{Ga}_4\text{O}_9$.

Caused by the incongruent melting behaviour the Top Seeded Solution Growth (TSSG) technique was selected as a suitable growth method for all members of this group. Single crystals with $\langle \text{cm}^3 \rangle$ dimension could be grown from non-stoichiometric melts, mainly with a [001] seed orientation. Generally, the growth both of $\text{Bi}_2\text{Ga}_4\text{O}_9$ (pure and Sr doped) and $\text{Bi}_2\text{Al}_4\text{O}_9$ was started slightly below the corresponding peritectic temperatures of 1083°C .

Light yellowish colored transparent and inclusion-free crystals of pure $\text{Bi}_2\text{Ga}_4\text{O}_9$ could be obtained with dimensions up to 17 mm from a 100 ml solution charge. The nearly isometric grown crystals have dominant (001) and {110} faces. Because of the very low solubility of $\text{Bi}_2\text{Al}_4\text{O}_9$ in Bi_2O_3 the dimension of $\text{Bi}_2\text{Al}_4\text{O}_9$ crystals is strongly limited in the range of 4 mm. For this reason the growth attempts were extended to some mixed compositions of $\text{Bi}_2(\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x)_4\text{O}_9$ ($x \approx 0.13$ and 0.29).

In contrast to other in some papers observed results on ceramic samples only a very low amount of strontium in the range of about 100 ppm could be incorporated into the mullite-type structure. Although the Strontium doped $\text{Bi}_2\text{Ga}_4\text{O}_9$ single crystals have only such low Sr level the measurements of electric and ionic conductivity showed, that the conductivity is a factor of ten higher than in undoped crystals ($2.47 \cdot 10^{-10} \text{ S/m}$ to $2.78 \cdot 10^{-9} \text{ S/m}$). However, these values do not qualify single crystals of $\text{Bi}_2\text{Ga}_4\text{O}_9:\text{Sr}$ and $\text{Bi}_2\text{Al}_4\text{O}_9:\text{Sr}$ for any application as an ionic conductor. Several X-rays methods were used for characterization of the structural crystal quality. On selected (110) and (001) as-grown surfaces rocking curve mappings were made for the investigation of the mosaic structure and homogeneity. Also the white beam LAUE X-ray topography, executed at the Synchrotron - Light Source ANKA (Karlsruhe), and the LANG-topography, executed at the RWTH Aachen, were applied. All methods demonstrated a very high structural quality of the crystals. The investigated sample areas are nearly dislocation-free and any low-angle grain boundaries could not be detected.

The material group does not exceed the expectations, but it was shown that it is possible to grow single crystals with a high structural perfection from an incongruent melting solution by the TSSG method.

11 Literatur

- [1] J. Schreuer, M. Burianek, M. Mühlberg, B. Winkler, D. J. Wilson und H. Schneider - *Crystal growth and elastic properties of orthorhombic $Bi_2Ga_4O_9$* - Journal Of Physics: Condensed Matter 18 (2006) 10977-10988
- [2] S. Zha, J. Cheng, Y. Lui und G. Meng - *Electrical properties of pure and Sr-doped $Bi_2Al_4O_9$ ceramics* - Solid State Ionics 156 (2003) 197-200
- [3] N. L. Bowen, J. W. Greig und E. G. Zies - *Mullite, a silicate of alumina* - Journal Of Washington Academic Science 14 (1924) 183-191
- [4] R. Angel und C. Prewitt - *Crystal structure of mullite: A re-examination of the average structure* - American Mineralogist 71 (1986) 1476-1482
- [5] K. H. Strunz und E. H. Nickel - *Strunz Mineralogical Tables* - Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung, Stuttgart (2001)
- [6] R. V. Gaines, H. C. Skinner, E. E. Foord, B. Mason und A. Rosenzweig - *Dana's New Mineralogy: The System of Mineralogy of James Dwight Dana and Edward Salisbury Dana, 8th edition* - Wiley-Interscience (1997)
- [7] A. Clark - *Hey's Chemical Index of Minerals, 3rd edition* - Chapman & Hall, London (1993)
- [8] C. F. C. Mohs - *Die Charaktere der Klassen, Ordnungen, Geschlechter und Arten, oder die Charakteristik des naturhistorischen Mineral-Systemes* - Arnoldischen Buchhandlung, Dresden (1820)
- [9] R. W. G. Wyckoff, J. W. Greig und N. L. Bowen - *The X-Ray diffraction patterns of Mullite and of Sillimanite* - American Journal of Science 211 (1926) 459-472

-
- [10] S. Durovic - *A Statistical Model For The Crystal Structure Of Mullite* - Soviet Physics - Crystallography 7 (1962) 271-278
- [11] D. Balzar und H. Ledbetter - *Crystal structure and compressibility of 3:2 mullite* - American Mineralogist 78 (1993) 1192-1196
- [12] W. Guse und H. Saalfeld - *Das diffuse Beugungsbild von Mullit, $2Al_2O_3 \cdot SiO_2$* - Zeitschrift für Kristallographie 143 (1925) 177-187
- [13] H. Saalfeld und W. Guse - *Structure refinement of 3:2-mullite ($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$)* - Neues Jahrbuch für Mineralogie - Monatshefte (1981) 145-150
- [14] W. H. Taylor - *The structure of sillimanit and mullite* - Zeitschrift für Kristallographie 68 (1928) 503-521
- [15] S. Durovic - *Die Kristallstruktur der Mullitmischkristallreihe und ihre Beziehung zur Struktur des Sillimanits* - Berichte der deutschen keramischen Gesellschaft 40 (1958) 287-293
- [16] S. O. Agrell und J. V. Smith - *Cell Dimensions, Solid Solution, Polymorphism, and Identification of Mullite and Sillimanite* - Journal of the American Ceramic Society 43 (1960) 69-76
- [17] R. Sadanaga, M. Tokonami und Y. Takéuchi - *The structure of mullite, $2Al_2O_3 \cdot SiO_2$, and relationship with the structures of sillimanite and andalusite* - Acta Crystallographica 15 (1962) 65-68
- [18] E. S. Shepard, G. A. Rankin und F. E. Wright - *The Binary Systems of Alumina with Silica, Lime and Magnesia* - American Journal of Science 178 (1909) 293-333
- [19] N. L. Bowen und J. W. Greig - *The System $Al_2O_3 \cdot SiO_2$* - Journal of the American Ceramic Society 7 (1924) 238-254
- [20] W. H. Bauer, I. Gordon und C. H. Moore - *Flame Fusion Synthesis of Mullite Single Crystals* - Journal of the American Ceramic Society 33 (1950) 140-143

-
- [21] N. A. Toropov und F. Y. Galakhov - *New Data for the System $Al_2O_3 \cdot SiO_2$* - Doklady Akademii Nauk SSSR 78 (1951) 299-302
- [22] S. Aramaki und R. Roy - *Revised Phase Diagram for the System $Al_2O_3 \cdot SiO_2$* - Journal of the American Ceramic Society 45 (1962) 229-242
- [23] E. C. Shears und W. A. Archibald - *Aluminosilicate Refractories* - Iron and Steel 27 (1954) 26-30 und 61-66
- [24] J.H. Welsh - *A New Interpretation of the Mullite Problem* - Nature 186 (1960) 545-546
- [25] R. F. Davis und J. A. Pask - *Diffusion and Reaction Studies in the System $Al_2O_3 \cdot SiO_2$* - Journal of the American Ceramic Society 55 (1972) 525-531
- [26] I. A. Aksay und J. A. Pask - *Stable and Metastable Equilibria in the System $SiO_2 \cdot Al_2O_3$* - Journal of the American Ceramic Society 58 (1975) 507-512
- [27] S. H. Risbud und J. A. Pask - *Calculated Thermodynamic Data and Metastable Immiscibility in the System $SiO_2 \cdot Al_2O_3$* - Journal of the American Ceramic Society 60 (1977) 418-424
- [28] F. J. Klug, S. Prochazka und R. H. Doremus - *Alumina-Silica Phase Diagramm in the Mullite Region* - Journal of the American Ceramic Society 70 (1987) 750-759
- [29] H. Schneider und S. Komarneni - *Mullite* - Wiley-VCH Verlag, Weinheim (2005)
- [30] G. Trömel, K.-H. Obst, K. Konopicky, H. Bauer und I. Patzak - *Untersuchungen im System $SiO_2 \cdot Al_2O_3$* - Berichte der deutschen keramischen Gesellschaft 34 (1957) 397-402
- [31] W. Kollenberg - *Technische Keramik* - Vulkan Verlag, Essen (2009)

- [32] R. Roy und E. F. Osborn - *Studies in the System Alumina-silica-water* - in: Problems of Clay and Laterite Genesis - American Institute of Mining and Metallurgical Engineers, New York (1952) 76-80
- [33] R. Roy und E. F. Osborn - *The System $Al_2O_3-SiO_2-H_2O$* - American Mineralogist 39 (1954) 853-885
- [34] H. Insely und R. H. Ewell - *Thermal Behavior of the Kaolin Minerals* - Journal of research of the National Bureau of Standards 14 (1935) 615-627
- [35] A. Neuhaus und W. Richartz - *Über die Einkristallzüchtung und Zustandsverhältnisse von Mullit* - Berichte der deutschen keramischen Gesellschaft 35 (1958) 108-116
- [36] A. Neuhaus und W. Richartz - *Absorptionsspektrum und Koordination allochromatisch durch Cr^{3+} gefärbter natürlicher und synthetischer Einkristalle und Kristallpulver* - Angewandte Chemie 70 (1958) 430-434
- [37] W. Guse und D. Mateika - *Growth of Mullite single crystals ($2 Al_2O_3 \cdot SiO_2$) by the Czochralski Method* - Journal of Crystal Growth 22 (1974) 237-240
- [38] Tutov und Markin - *The x-ray structural analysis of the antiferromagnetic $Bi_2Fe_4O_9$ and the isotypical combinations $Bi_2Ga_4O_9$ and $Bi_2Al_4O_9$* - Izvestiya Akademii Nauk SSSR Neorganicheskie Materialy 6 (1970) 2014-2017
- [39] N. Niizeki und M. Wachi - *Crystal structure of $Bi_2Mn_4O_{10}$, $Bi_2Al_4O_9$ and $Bi_2Fe_4O_9$* - Zeitschrift für Kristallographie 127 (1968) 173-187
- [40] A. G. Tutov, I. E. Myl'nikova, N. N. Parfenova, V. A. Bokov und S. A. Kizhaev - *New compounds in the system $Bi_2O_3-Me_2O_3$ (Fe^{3+} , Al^{3+} , Ga^{3+} , Mn^{3+})* - Soviet Physics - Solid State 6 (1964) 963-964
- [41] H. Müller-Buschbaum und D. Chales de Beaulieu - *Zur Besetzung von Oktaeder- und Tetraederpositionen in $Bi_2Ga_2Fe_2O_9$* - Zeitschrift für Naturforschung 33b (1978) 669-670

- [42] V. V. Volkov, A. V. Egorysheva, Y. F. Kargin, V. I. Solomonov, S. G. Mikhailov, S. I. Buzmakova, B. V. Shul'gin und V. M. Skorikov - *Synthesis and luminescent properties of $Bi_2Ga_4O_9$ single crystals* - Inorganic Materials 31 (1996) 406-409
- [43] G. M. Safronov, E. I. Speranskaya, V. N. Batog, G. D. Mitkina, P. M. Fedorov und T. F. Gubina - *The Bismuth Oxide - Gallium(III) Oxide Equilibrium Diagram* - Russian Journal of Inorganic Chemistry 16 (1971) 278-280
- [44] P. Eckerlin und J. Liebertz - *Darstellung und kristallographische Daten von $Bi_2Al_4O_9$ -Einkristallen* - Die Naturwissenschaften 52 (1965) 450
- [45] V. V. Volkov und A. V. Egorysheva - *Synthesis and growth of $Bi_2Al_4O_9$ self-activated scintillator crystals* - Inorganic Materials 31 (1995) 463-465
- [46] E. I. Speranskaya, V. M. Skorikov, G. M. Safronov und E. N. Gaidukov - *The System Bi_2O_3 - Al_2O_3* - Inorganic Materials 6 (1970) 1201-1202
- [47] T. Debnath und C. H. Rüscher - *Crystal structure of bismuth gallium aluminium oxide, $Bi_2(Ga_{1-x}Al_x)_4O_9$, $x = 0.4, 0.6, 0.8$* - Zeitschrift für Kristallographie - New Crystal Structures 225 (2010) 1-2
- [48] E. Clementi, D. L. Raimondi und W. P. Reinhardt - *Atomic Screening Constants from SCF Functions. II. Atoms with 37 to 86 Electrons* - Journal of Chemical Physics 47 (1967) 1300-1307
- [49] T. Debnath, C. H. Rüscher, P. Fielitz, S. Ohmann und G. Borchardt - *Series of compositions $Bi_2(M'_xM_{1-x})_4O_9$ (M'_x, M_{1-x} , = Al, Ga, Fe; $0 \leq x \leq 1$) with mullite-type crystal structure: Synthesis, characterization and $^{18}O/^{16}O$ exchange experiment* - Journal of Solid State Chemistry 183(2010)2582-2588
- [50] D. M. Giaquinta, G. C. Papaefthymiou, W. M. Davis und H. - C. zur Loye - *Synthesis, Structure, and Magnetic Properties of the Layered Bis-*

- muth Transition Metal Oxide Solid Solution $Bi_2Fe_{4-x}Ga_xO_9$* - Journal of Solid State Chemistry 99 (1992) 120-133
- [51] D. M. Giaquinta, G. C. Papaefthymiou und H. - C. zur Loye - *Structural and Magnetic Studies of $Bi_2Fe_{4-x}Al_xO_9$* - Journal of Solid State Chemistry 114 (1995) 199-205
- [52] T. M. Gesing, R. X. Fischer, M. Burianek, M. Mühlberg, T. Debnath, C. H. Rüschler, J. Ottinger, J.-C. Buhl und H. Schneider - *Synthesis and properties of mullite-type $(Bi_{1-x}Sr_x)_2(M_{1-y}^1M_y^2)_4O_{9-x}$ ($M = Al, Ga, Fe$)* - Journal of the European Ceramic Society 31 (2011) 3055-3062
- [53] C. Wagner und W. Schottky - *Theorie der geordneten Mischphasen* - Zeitschrift für physikalische Chemie 11B (1931) 163-210
- [54] W. Schottky - *Über den Mechanismus der Ionenbewegung in festen Elektrolyten* - Zeitschrift für physikalische Chemie 29B (1935) 335-355
- [55] J. Frenkel - *Über die Wärmebewegung in festen und flüssigen Körpern* - Zeitschrift für Physik 35 (1926) 652-669
- [56] N. N. Greenwood - *Ionkristalle, Gitterdefekte und Nichtstöchiometrische Verbindungen* - Verlag Chemie, Weinheim/Bergstraße (1973)
- [57] H. L. Tuller und P. K. Moon - *Fast Ion Conductors: Future Trends* - Materials Science and Engineering B1 (1988) 171 - 191
- [58] I. Abrahams, A. J. Bush, G. E. Hawkes und T. Nunes - Structure and Oxide Ion Conductivity Mechanism in $Bi_2Al_4O_9$ by Combined X-Ray and High-Resolution Neutron Powder Diffraction and ^{27}Al Solid State NMR - Journal of Solid State Chemistry 147 (1999) 631-636
- [59] K.-T. Wilke und J. Bohm - *Kristallzüchtung* - Verlag Harri Deutsch, Frankfurt/Main (1988)
- [60] L. C. de Coppet - *Sur la temperature de cristallisation spontane de la solution sursaturbe de sulfate de soude* - Bulletin de la Société Chimique de Paris 17 (1872) 146-149

-
- [61] W. Ostwald - Studien über die Bildung und Umwandlung fester Körper - Zeitschrift für physikalische Chemie 22 (1897) 289-330
- [62] H. A. Miers und F. Isaac - *The refractive Indices of crystallising solutions, with especial reference to the passage from the metastable to the labile conditions* - Journal of the Chemical Society, Transactions 89 (1906) 413-454
- [63] H.-J. Bausch, J. Bohm und I. Kleber - *Einführung in die Kristallographie* - Verlag Technik GmbH, Berlin, 17.Auflage (1990)
- [64] W. Kossel - *Zur Theorie des Kristallwachstums* - Nachrichten der Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen, Math.-phys. Klasse (1927) 135-143
- [65] I. N. Stranski - *Zur Theorie des Kristallwachstums* - Zeitschrift für physikalische Chemie 186 (1928) 259-278
- [66] W. K. Burton und N. Cabrera - *Crystal growth and surface structure, Part I* - Discussions of the Faraday Society 5 (1949) 33-39
- [67] N. Cabrera und W. K. Burton - *Crystal growth and surface structure, Part II* - Discussions of the Faraday Society 5 (1949) 40-48
- [68] F. C. Frank - *The influence of dislocations on crystal growth* - Discussions of the Faraday Society 5 (1949) 48-54
- [69] K. Spangenberg - *Wachstum und Auflösung der Kristalle* - Handwörterbuch der Naturwissenschaften Band 10, Gustav Fischer Verlag, Jena (1934) 362-401
- [70] M. Mühlberg - *Vorlesungsskript: Methoden der Kristallzüchtung* - Universität zu Köln
- [71] A. Verneuil - *Production artificielle du rubis par fusion* - Comptes rendus de l'Académie des Sciences 135 (1902) 791-794

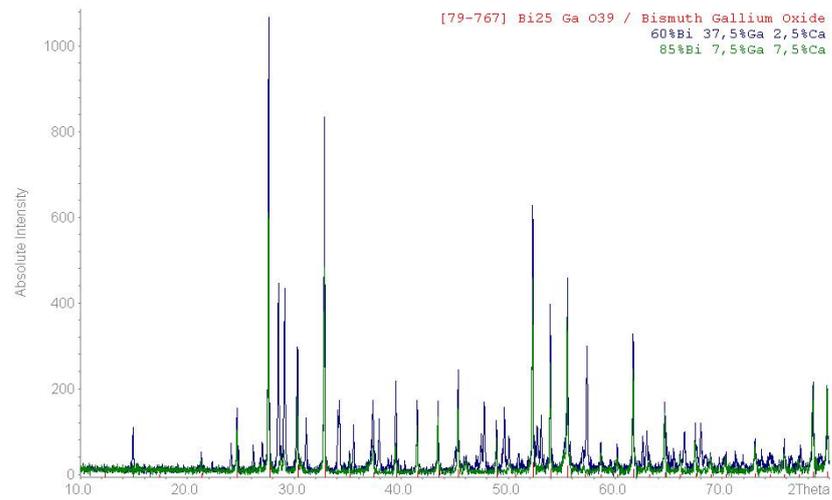
-
- [72] F. Stöber - *Künstliche Darstellung großer, fehlerfreier Kristalle* - Zeitschrift für Kristallographie 61 (1925) 299-314
- [73] P. W. Bridgman - *The compressibility of thirty metals as a function of pressure and temperature* - Proceedings of the American Academy of Arts and Sciences 68 (1932) 166-242
- [74] D. C. Stockbarger - *The production of large single crystals of lithium fluoride* - Review of Scientific Instruments 7 (1936) 133-136
- [75] P. L. Kapitza - *The study of the specific resistance of bismuth crystals and its change in strong magnetic fields and some allied problems* - Proceedings of the Royal Society of London A119 (1928) 358-442
- [76] P. H. Keck und M. J. E. Golay - *Crystallization of silicon from a floating liquid zone* - Physical Review 89 (1953) 1297
- [77] R. Nacken - *Kristallzuchtungsapparate* - Zeitschrift für Instrumentenkunde 36 (1916) 12-20
- [78] S. Kyropoulos - *Ein Verfahren zur Herstellung großer Kristalle* - Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie 154 (1926) 308-313
- [79] E. M. Levin, M. K. Reser und R. S. Roth - *Phase Diagrams for Ceramics, Vol. VI* - The American Ceramic Society, Columbus/Ohio (1987)
- [80] J. Czochralski - *Ein neues Verfahren zur Messung der Kristallisationsgeschwindigkeit der Metalle* - Zeitschrift für physikalische Chemie 92 (1918) 219-221
- [81] E. I. Speranskaya, V. M. Skorikov, E. Ya. Rode und V. A. Terekhova - *The phase diagram of the system bismuth oxide-ferric oxide* - Russian Chemical Bulletin, 14 (1965) 873-874
- [82] T. Gesing - *private Mitteilung*
- [83] Betriebsanleitung zum Satorius Dichtebestimmungsset YDK 01

-
- [84] R. L. Smith und G. E. Sandland - *Some notes on the use of a diamond pyramid for hardness testing* - Journal Of The Iron And Steel Institute 111 (1925) 285-304
- [85] J. A. Brinell - *Mémoire sur les épreuves à bille en acier* - Congrès International des Méthodes d'Essai des Matériaux de Construction, Paris 1900, tome 2 (1901) 83-94
- [86] W. C. Röntgen - *Über eine neue Art von Strahlen* - Sitzungsberichte der Physikalisch-Medizinische Gesellschaft zu Würzburg (1895) 132-141
- [87] W. L. Bragg - *The Diffraction of Short Electromagnetic Waves by a Crystal* - Proceedings of the Cambridge Philosophical Society, 17 (1913) 43-57
- [88] J. C. M. Brentano - *Focussing method of crystal powder analysis by X-rays* - Proceedings of the Physical Society of London 37 (1924) 184-193
- [89] Betriebsanleitung des Röntgen-Pulverdiffraktometriegerätes Philips PW 1800
- [90] W. Berg - *Über eine röntgenographische Methode zur Untersuchung von Gitterstörungen in Kristallen* - Die Naturwissenschaften 19 (1931) 391-396
- [91] C. S. Barrett - *A new microscope and its potentialities* - Transactions of the American Institute of Mining and Metallurgical Engineers 161 (1945) 15-64
- [92] A. R. Lang - *A method for the examination of crystal sections using penetrating characteristic X radiation* - Acta Metallurgica 5 (1957) 358-364
- [93] A. R. Lang - *Direct Observation of Individual Dislocations by X-Ray Diffraction* - Journal of applied Physics 29 (1958) 597-598
- [94] T. Tuomi, K. Naukkarinen und P. Rabe - *Use of synchrotron radiation in X-ray diffraction topography* - Physica Status Solidi A25 (1974) 93-106

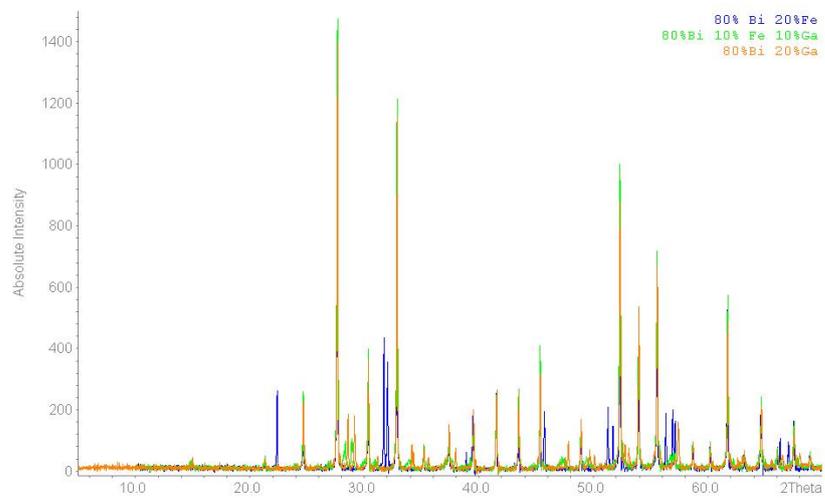
- [95] W. Friedrich, P. Knipping und M. T. F. v. Laue - *Interferenzerscheinungen bei Röntgenstrahlen* - Annalen der Physik 346 (1913) 971-988
- [96] H. O. Moser - *New synchrotron radiation facility ANKA at Karlsruhe* - Journal of Alloys and Compounds 328 (2001) 42-49
- [97] R. Simon und A. N. Danilewsky - *The experimental station for white beam X-ray topography at the synchrotron light source ANKA, Karlsruhe* - Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 199 (2003) 550-553
- [98] A. N. Danilewsky, R. Simon, A. Fauler, M. Fiederle und K. W. Benz - *White beam X-ray topography at the synchrotron light source ANKA, Research Centre Karlsruhe* - Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 199 (2003) 71-74
- [99] J. Tonn - *Hochauflösende Röntgendiffraktometrie an technisch wichtigen Halbleitern* - Diplomarbeit/Universität Freiburg (2008)
- [100] Betriebsanleitung der Mikroskopheizkammer TS-1500 von Linkam
- [101] P. Fielitz und G. Borchardt - *On the Accurate Measurement of Oxygen Self Diffusivities and Surface Exchange Coefficients in Oxides via SIMS Depth Profiling* - Solid State Ionics 144 (2001) 71-80
- [102] P. Fielitz, G. Borchardt, M. Schmücker und H. Schneider - *How to Measure Volume Diffusivities and Grain Boundary Diffusivities of Oxygen in Polycrystalline Oxides* - Solid State Ionics 160 (2003) 75-83
- [103] V.V. Volkov und A.V. Egorysheva - *Photoluminescence in fast-response $\text{Bi}_2\text{Al}_4\text{O}_9$ and $\text{Bi}_2\text{Ga}_4\text{O}_9$ oxide scintillators* - Optical Materials 5 (1996) 273-277
- [104] K. Herrmann - *Härteprüfung an Metallen und Kunststoffen: Grundlagen und Überblick zu modernen Verfahren* - Expert Verlag, Renningen (2007)

- [105] S. Kawado, S. Iida, S. Yamaguchi, S. Kimura, Y. Hirose, K. Kajiwara, Y. Chikaura und M. Umeno - *Synchrotron-radiation X-ray topography of surface strain in large-diameter silicon wafers* - Journal of Synchrotron Radiation 9 (2002) 166-168
- [106] H. Berger - *Röntgenographische Untersuchungen zur Kristallperfektion von GaAs-Einkristallen und Epitaxieschichten* - Kristall und Technik 7 (1972) 403-418
- [107] T. Pichler, M. Haluska, J. Winter, R. Winkler, B. Burger, M. Hulman und H. Kuzmany - *Fullerene Single Crystals: Structure and Electronic Properties* - Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures 4 (1996) 227-255
- [108] V. Soukhoveev, O. Kovalenkov, V. Ivantsov, A. Syrkin, A. Usikov, V. Maslennikov und V. Dmitriev - *Recent results on AlN growth by HVPE and fabrication of free standing AlN wafers* - Physica Status Solidi C3 (2006) 1653-1657
- [109] T. Li, H. M. Fan, J. M. Xue und J. Ding - *Synthesis of highly-textured ZnO films on different substrates by hydrothermal route* - Thin Solid Films 518 (2010) e114-e117
- [110] A. N. Danilewsky - *private Mitteilung*
- [111] L. Vegard und H. Schjelderup - *Die Konstitution der Mischkristalle* - Physikalische Zeitschrift 18 (1917) 93-96
- [112] L. Vegard - *Die Konstitution der Mischkristalle und die Raumfüllung der Atome* - Zeitschrift für Physik 5 (1921) 17-26

A Pulverdiagramme



(a)



(b)

Abbildung 45: (a) Reihe 2, (b) Reihe 3

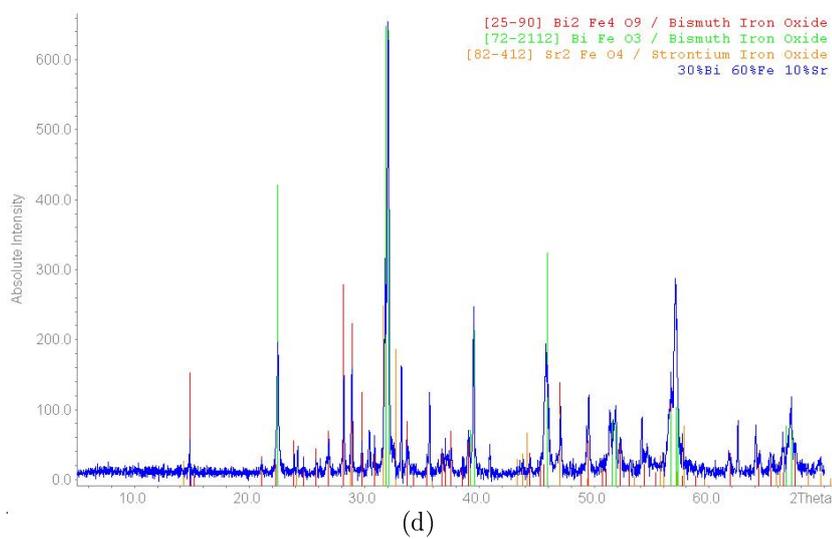
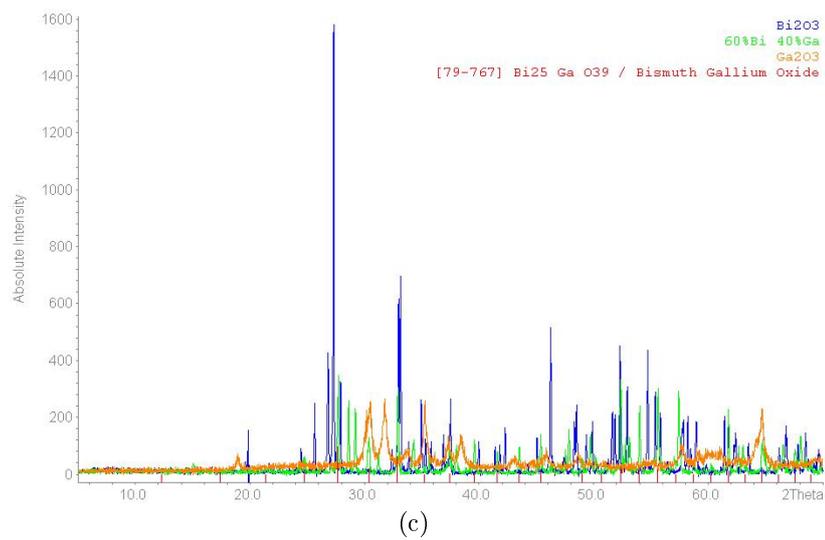


Abbildung 45: (c) Reihe 4, (d) Reihe 6.

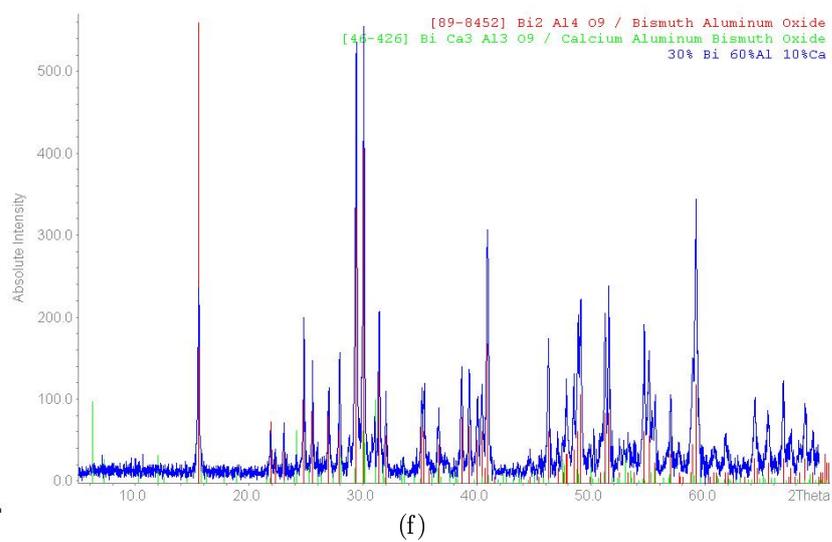
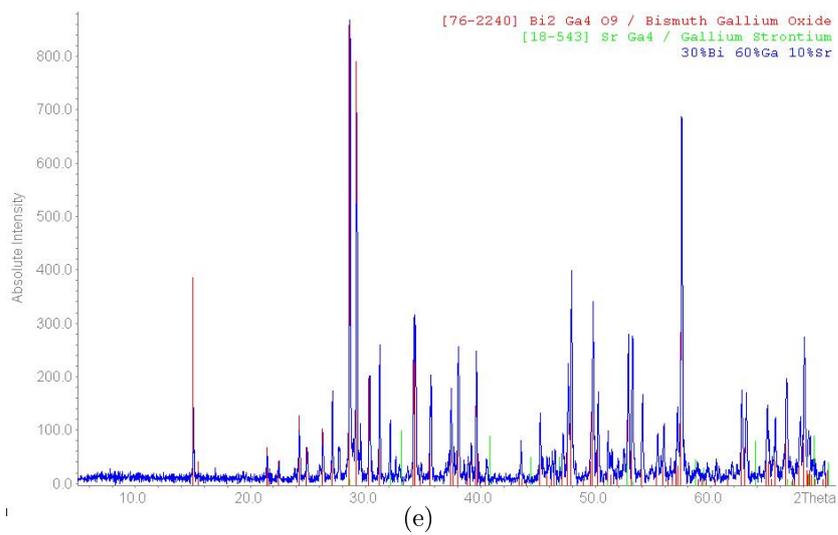


Abbildung 45: (e) Reihe 8, (f) Reihe 9.

Danksagung

Herr Prof. Dr. Manfred Mühlberg danke ich für die Auswahl des interessanten Themas, die erstklassige Betreuung während der gesamten Zeit, sowie seinen unzähligen Kontakten in ganz Deutschland, wo man noch welche Eigenschaften der Kristalle messen könnte. Durch diese Kontakte war es möglich, noch weitere Eigenschaften von Kristallen zu messen.

Herr Prof. Dr. Ladislav Bohatý danke ich für die Bereitschaft, die Zweitbegutachtung meiner Doktorarbeit zu übernehmen. Danke auch für die unzähligen Unterhaltungen über das schöne Hobby 'Mineralien sammeln'.

Herr Prof. Dr. Reiner Kleinschrodt danke ich für die vielen Analysen mit der Elektronenstrahlmikrosonde und die Bereitschaft, den Vorsitz bei meiner Disputation zu übernehmen.

Herr Dr. Peter Held danke ich für die Metrik- und Kristallstrukturbestimmungen, sowie die Übernahme des Beisitzes bei meiner Disputation.

Herr Dr. Manfred Burianek danke ich für Anleitungen und Hilfestellungen bei Problemen mit dem TSSG-Ofen und der Kristallzüchtung und die daraus resultierenden wunderbaren Stunden im Ofenraum. Ebenso bedanke ich mich für die von ihm aus Vorversuchen gezüchteten Kristallen an denen ich einige Messungen durchführen konnte.

Herr Prof. Dr. Hartmut Schneider danke ich für die Leitung des DFG-Projektes und das immerwährende Interesse an meiner Arbeit und den Nachfragen nach neuen Kristallen.

Herr Dr. Detlef Klimm danke ich für die Durchführung der DSC-Analysen und der Ermöglichung der Heitzischmikroskopie.

Herr Prof. Dr. Helmut Klapper danke ich für die Durchführung der LANG-Topographie.

Herr Dr. Andreas Danilewsky danke ich für die Ermöglichung der Durchführungen der Rockingkurven und der Synchrotrontopographie. In diesem

Zusammenhang geht auch ein 'Danke schön' an Justus Tonn und Jochen Wittge.

Herr Dr. Sven Ohmann danke ich für die Einführung in das komplexe Thema der Ionenleitfähigkeitsmessungen.

Herr Prof. Dr. Thorsten Gesing danke ich für die EDX-Untersuchen der dotierten Bismutgallat-Kristalle und den REE-Kristalliten.

Frau Dipl.-Min Rena Gradmann danke ich für die Messung der elektrischen Leitfähigkeiten.

Allen Mitarbeitern im Kristallographischen Institut danke ich für den freundschaftlichen und kollegialen Umgang und die angenehme Arbeitsatmosphäre. Ein besonderer Dank geht dabei an Gunther Pillunat für die Geduld mit einem Elektro-Laien, wenn mal wieder ein Ofen-Teil defekt ging. Dr. Markus Eßer danke ich für die Hilfe bei den VICKERS-Härtemessungen. Steffi Seidel danke ich für die Literaturbeschaffungen. Marion Möllering danke ich für organisatorisches und Bürokratiebewältigung.

Ein ganz großes Danke geht an meine Mitstreiter, ehemalige Mitstreiter, Leidensgenossen und Zimmerkollegen für das tolle, einzigartige Arbeitsklima und die vielen mal mehr, mal weniger gehaltvollen Unterhaltungen.

Michael Woll danke ich für die Erstellung von Strukturbilder und Diagrammen, die fachlichen Diskussionen und Korrekturlesen. Martin Schmittner danke ich für die tollen Kristallfotos und fürs ER sein. Thomas Seidler danke ich dafür, dass er meine Fußballbegeisterung teilte und wir mit seinem Fußballsach- und -fachverstand die Spieltage analysieren konnten. Dem Neuankömmling Matthias Ackermann danke ich dafür, dass er sich gut eingefügt hat. Euch allen wünsche ich weiterhin 'Viel Glück und Kopf hoch'.

Sebastian Albiez danke ich vor allem für seinen Humor, mit dem wir alles leichter ertragen haben. Es war 'sehr vernünftig'! Benjamin van der Wolf danke ich für lustige Reiseberichte aus ganz Europa und seinen 'nicht normalen' Begegnungen mit der Deutschen Bahn und deutschen Behörden. Dr.

Sven Jodlauk danke ich dafür, dass er es vorgemacht hat wie es richtig funktioniert.

Ein weiterer Dank geht an die mechanische Werkstatt um Roland Robl und seinen Vorgänger Manfred Scheid, sowie an Petro Garcia von der Schleifwerkstatt, die alle meine Wünsche schnell und zuverlässig erledigt haben.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich für die finanzielle Unterstützung des Projektes.

Allen Mitarbeitern im DFG-BiMO-Projekt danke ich für die gute Zusammenarbeit.

Meiner Familie danke ich für ihre Unterstützung und Hilfe.

Erklärung

Ich versichere, dass ich die von mir vorgelegte Dissertation selbstständig angefertigt, die benutzten Quellen und Hilfsmittel vollständig angegeben und die Stellen der Arbeit -einschließlich Tabellen, Karten und Abbildungen-, die anderen Werken im Wortlaut oder dem Sinn nach entnommen sind, in jedem Einzelfall als Entlehnung kenntlich gemacht habe; dass diese Dissertation noch keiner anderen Fakultät oder Universität zur Prüfung vorgelegen hat; dass sie - abgesehen von unten angegebenen Teilpublikationen - noch nicht veröffentlicht worden ist sowie, dass ich eine solche Veröffentlichung vor Abschluss des Promotionsverfahrens nicht vornehmen werde. Die Bestimmungen der Promotionsordnung sind mir bekannt. Die von mir vorgelegte Dissertation ist von Prof. Dr. M. Mühlberg betreut worden.

Teilpublikationen der vorliegenden Arbeit

- T. M. Gesing, R. X. Fischer, M. Burianek, M. Mühlberg, T. Debnath, C. H. Rüschler, J. Ottinger, J.-C. Buhl und H. Schneider - *Synthesis and properties of mullite-type $(Bi_{1-x}Sr_x)_2(M_{1-y}^1M_y^2)_4O_{9-x}$ ($M = Al, Ga, Fe$)* - Journal of the European Ceramic Society 31 (2011) 3055-3062
- J. Ottinger, M. Mühlberg, M. Burianek, M. Woll, H. Schneider, J. Tonn, A. Danilewsky und D. Klimm - *Single-crystal growth and characterization of mullite-type $Bi_2Me_4O_9$ ($Me = Ga, Al$)* - Acta Crystallographica A66 (2010) S163

Köln, April 2012

Jan Ottinger