

3

Kristallisation

Bisher wurden der atomistische Aufbau von Festkörpern behandelt. Offen blieb jedoch die Frage, wie man dahin gelangt. Diese Frage soll in diesem Kapitel geklärt werden.

Festkörper, gleich welcher Art, entstehen aus Schmelzen, in Sonderfällen gehen sie auch aus Reaktionen anderer Festkörper hervor. Zunächst wird eine **treibende Kraft** benötigt - und zwar in allen Fällen. Denn nur wenn der Zustand des Festkörpers energetisch günstiger als sein Ausgangszustand ist, wird er sich bilden. In der Regel ist die treibende Kraft durch eine Temperaturerniedrigung begründet. Eine von außen angelegte geringere Temperatur zwingt die Schmelze diese anzunehmen, bis sich das System im thermodynamischen Gleichgewicht mit der Umgebung befindet. Darüberhinaus ist es genauso möglich aufgrund der Änderung anderer Potentiale, wie zum Beispiel des äußeren Drucks, einer angelegten Spannung oder eines veränderten chemischen Potentials (und andere mehr) das System in ein neues Gleichgewicht zu überführen. Zur Bildung eines Festkörpers muß dann noch eine Grenze überschritten werden, die ihn entstehen läßt. Dies ist im Fall einer Temperaturerniedrigung die Schmelztemperatur. Man spricht von thermodynamischer **Überschreitung**.

Bei gegebenen äußeren Bedingungen ist immer der Zustand stabil, der das geringste thermodynamische Potential besitzt. Im Fall, da die Temperatur und der Druck gegeben sind muß die freie Enthalpie den geringsten Wert einnehmen. Da Phasendiagramme (s. nächstes Kapitel) stets Gleichgewichtsbedingungen kennzeichnen, die bei konstantem Druck und bei konstanter Temperatur beobachtet werden, ist die freie Enthalpie G von besonderer Bedeutung.

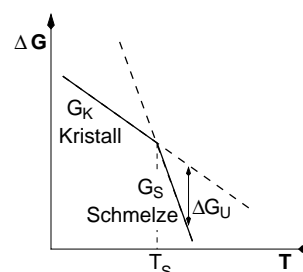
Zur Erinnerung:

freie Energie	$F = U - TS$	isotherme Prozesse
Enthalpie	$H = U + pV$	isobare Prozesse
freie Enthalpie	$G = U - TS + pV$	isotherme und isobare Prozesse
großkanonisches Potential	$\Phi = U - TS - \mu N$	isotherme Prozesse mit konstanter Teilchenzahl

Hierin ist: U - innere Energie; T - Temperatur; S - Entropie; p - Druck; V - Volumen; μ - chemisches Potential; N - Teilchenzahl

Am Schmelzpunkt müssen demnach die freien Enthalpien von Schmelze und Kristall gleich sein ($G_S = G_K$). Wird zunächst von einer linearen Änderung der freien Enthalpie ausgegangen, so erhält man qualitativ den nebenstehenden Verlauf. Oberhalb der Schmelztemperatur T_S hat die Schmelze die geringere freie Enthalpie und die Phase befindet sich im thermodynamischen Gleichgewicht; unterhalb von T_S befindet sich der Kristall im thermodynamischen Gleichgewicht.

Kühlt man eine Schmelze unter die Schmelztemperatur ab, so resultiert dies in einer treibenden Kraft, die eine Kristallisation der Schmelze fordert. Diese treibende Kraft ist negativ oberhalb von T_S und erst unterhalb von T_S positiv. Diese treibende Kraft ist proportional zu der Differenz der beiden freien Enthalpie Kurven, die mit größer werdender Entfernung zur Schmelztemperatur größer wird.



$$\Delta G_U = G_S - G_K$$

3.1 Keimbildung

Wird eine Schmelze unter die Schmelztemperatur abgekühlt, so stellt sich nicht spontan der feste Zustand ein. Dies liegt daran, daß sich ein fester Keim, also ein kleines Volumen mit kristalliner Anordnung von endlicher Größe durch thermische Fluktuationen bilden muß. Solche Fluktuationen kommen aufgrund thermisch verursachter Atombewegungen immer vor. Oberhalb der Schmelztemperatur ist der Keim grundsätzlich instabil, das heißt er löst sich schneller auf, als er wachsen kann. Bei Temperaturen unterhalb des Schmelzpunktes gibt es zwar eine treibende Kraft, die ein Wachstum des Keimes fordert. Da es aber auch bei diesen Temperaturen thermische Fluktuationen gibt, kommt es auch zu Auflösprozessen, die den Keim verkleinern. Es gibt noch einen weiteren Beitrag, der einen Keim wieder aufzulösen versucht. Die Oberfläche eines Keimes liefert immer einen positiven Beitrag zur spezifischen Energie eines Objektes (γ). Bildet man einen Keim, so gewinnt man Volumenenergie aufgrund der Tatsache, daß das Volumen des Keimes eine geringere freie Enthalpie aufweist, als die umgebene Schmelze. Zum anderen muß Oberflächenenergie aufgewendet werden. Ein kleiner Keim kann in erster Näherung als rund betrachtet werden. Damit gilt für einen kugelförmigen Keim:

$$\Delta G_K = -\frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_U + 4\pi r^2 \gamma \quad (3.1)$$

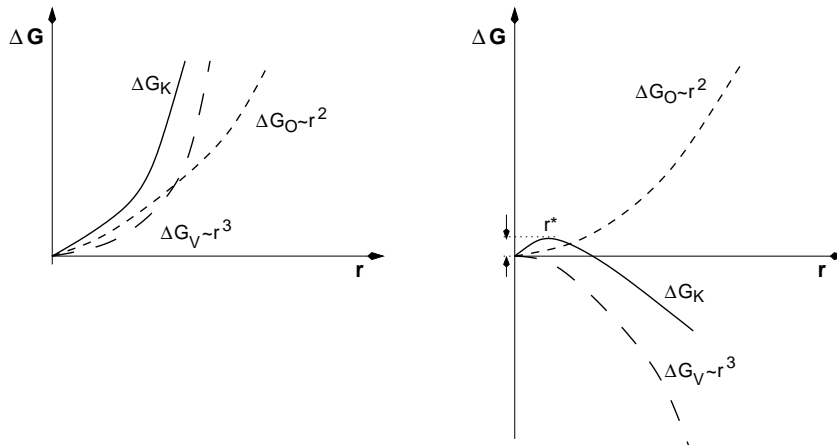


Abbildung 3.1: Freie Enthalpie und deren Oberflächen und Volumenanteil eines idealen kugelförmigen Keims für $T > T_S$ (links) und $T < T_S$ (rechts).

Für $T > T_S$ ist $\Delta G_U < 0 \rightarrow \Delta G_K$ ist immer positiv. Jeder Keim zerfällt daher unter Energiegewinn. Für $T < T_S$ nimmt die freie Enthalpie eines Keimes erst ab einem kritischen Radius ab. Um diesen Wert zu bestimmen, wird das Maximum der freien Enthalpie bestimmt (Ableitung).

$$\frac{d(\Delta G_K)}{dr} = 0 \quad (3.2)$$

$$-4\pi r^2 \Delta G_U + 8\pi r \gamma = 0 \quad (3.3)$$

$$8\pi \gamma = 4\pi r \Delta G_U \quad (3.4)$$

$$\frac{2\gamma}{\Delta G_U} = r = r^* \quad (3.5)$$

Im Maximum der freien Enthalpie sind die chemischen Potentiale im Keim und in der umgebenen Phase gleich. Allerdings ist das Gleichgewicht labil, da sowohl eine Vergrößerung, als auch eine Verkleinerung des Keims eine Verringerung der freien Enthalpie des Systems bewirken. Erst größere Keime haben im Vergleich mit ihrer Umgebung (Grenzfläche) eine positive Energiebilanz und wachsen weiter.

Jeder Keim muß diesen Potentialwall überwinden. Man nennt dies auch Keimbildungsarbeit, sie entspricht einer Aktivierungsenergie für die Keimbildung, die durch thermische Fluktuationen aufgebracht werden muß. Damit hängen die ΔG_K und r^* Werte empfindlich von der Überschreitung ab. Sie sind für

kleine Überschreitungen unendlich groß und verringern sich mit zunehmender Temperaturerniedrigung unterhalb des Schmelzpunktes.

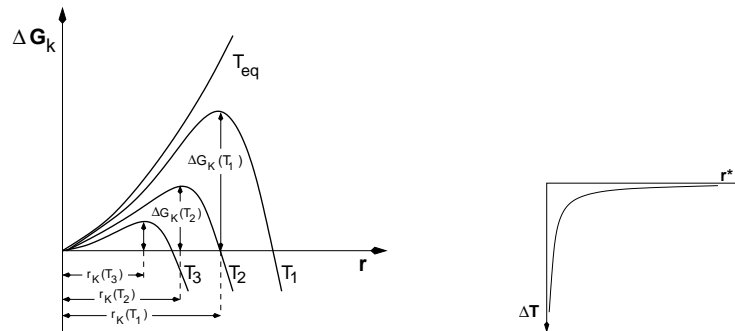


Abbildung 3.2: Freie Enthalpie eines Keimes in Abhängigkeit von der Temperatur $T_3 < T_2 < T_1 < T_S$ (links). Kritischer Keimradius in Abhängigkeit von der Unterkühlung (rechts).

Da die Keimbildung durch thermische Fluktuationen erfolgt kann man eine Keimbildungsgeschwindigkeit definieren:

$$\dot{N} \propto \exp \left[\frac{\Delta G}{kT} \right] \tag{3.6}$$

Da G stark von der Temperatur abhängt machen sich kleine Unterkühlungen in starken Änderungen von \dot{N} bemerkbar.

Es wird zwischen **homogener Keimbildung** und heterogener Keimbildung unterschieden. Homogene Keimbildung findet in der Schmelze nach den eben beschriebenen Abläufen statt. Im Fall der **heterogenen Keimbildung** kann ein Teil der Oberfläche des Keimes durch die Tiegelwand, oder durch Schwebeteilchen in der Schmelze bereitgestellt werden. Hierdurch verringert sich die zur Keimbildung notwendigerweise aufzubringende Oberflächenenergie und der Keim kann leichter wachsen, als dies im homogenen Fall der Fall wäre. Es gilt:

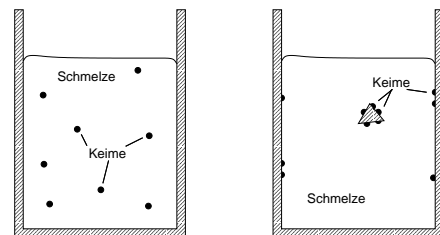
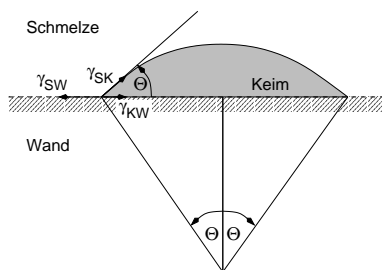


Abbildung 3.3: Schemata der homogenen (links) und heterogenen Keimbildung (rechts).

$$\Delta G_{\text{het}} = f \Delta G_{\text{hom}} \quad ; \quad f \leq 1 \tag{3.7}$$

Beispielsweise gilt für die Keimbildung an einer glatten Wand:

$$f = \frac{1}{4} (2 + \cos \Theta) (1 - \cos \Theta)^2$$



Θ - Benetzungswinkel. Ist dieser sehr gross geht $f \rightarrow 1$, was bedeutet, daß der Tropfen so gut wie nicht benetzt. Es liegt der Fall der homogenen Keimbildung vor. Ist der Winkel sehr klein, wird die gesamte Wand bekeimt $f \rightarrow 0$. Ist der Winkel gerade $\theta = 90^\circ$ so wird $\cos \Theta = 0$ und $f = 1/2$. In diesem Fall ist die Gestalt des Keimes an der Wand gerade eine Halbkugel. Im Vergleich zu einem homogenen Keim muß nur die Hälfte an Oberflächenenergie aufgebracht werden.

Wenn bei der Kristallisation von spontaner Keimbildung ausgegangen wird kommt es bei der Einkristallzüchtung zu einer Reihe von Problemen. Zunächst muß eine relativ große Überschreitung hergestellt werden, die Keimbildung setzt dann aber sehr vehement und mit einer unerwünscht großen Anzahl von

Keimen ein, die nicht schnell genug zurückgenommen werden kann. Die Schmelze kristallisiert an vielen Stellen gleichzeitig. Eine Möglichkeit, dies Problem in den Griff zu bekommen, besteht darin, die Schmelze nur an einem Punkt zu unterkühlen. Bei der *Czochalski*-Methode wird ein kalter Keimkristall in die Schmelze eingetaucht, an dem die Kristallisation erfolgt. Dieser Keim wird langsam wieder aus der Schmelze hinausgezogen; an ihm wächst der Kristall. Durch den Einsatz eines solchen Impfkristalls kann die spontane Keimbildung in der Schmelze unterdrückt werden. Durch den Impfkristall kann auch die Wachstumsrichtung und -kinetik vorgegeben werden. Allerdings muß dafür Sorge getragen werden, daß der Impfkristall nicht beim Eintauchen in die Schmelze aufgelöst wird. Wenn es möglich ist verwendet man daher gerne isostrukturelle Kristalle mit höheren Schmelzpunkten. Eine andere Möglichkeit besteht in der Auslese der wachsenden Keime. Dies kann am wirkungsvollsten durch eine Verjüngung des für die wachsenden Kristalle zu Verfügung stehenden Querschnitts erfolgen.

3.2 Kristallwachstum

Nach der Bildung eines stabilen Keimes wächst dieser durch die Anlagerung weiterer Bausteine weiter. Da die Energie der Oberfläche des wachsenden Kristalls von der Kristallographischen Richtung abhängt, versucht das System seine Energie so gering wie möglich zu halten, indem die Oberfläche mit höherer Energie so gering wie möglich gehalten wird.

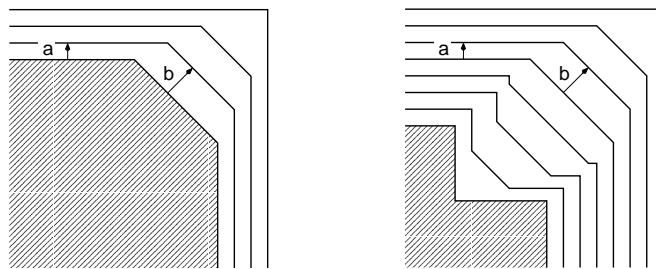


Abbildung 3.4: Kristallwachstum auf einer Fläche geringer Energie; sie wird schneller bedeckt, als der Kristall in andere Richtungen (z.B. senkrecht dazu) wachsen kann.

Die Oberfläche wird von den langsam wachsenden Ebenen gebildet, denn die schnell wachsenden Ebenen verschwinden im Laufe der Zeit.

Das wohl bekannteste Modell für das Kristallwachstum stammt von *Kossel* und *Stranski*. Nach diesem Modell gibt es für die Bausteine (Atome / Moleküle) an den Oberflächen eines Kristalls verschiedene Positionen, die durch unterschiedliche Bindungsenergien gekennzeichnet sind.

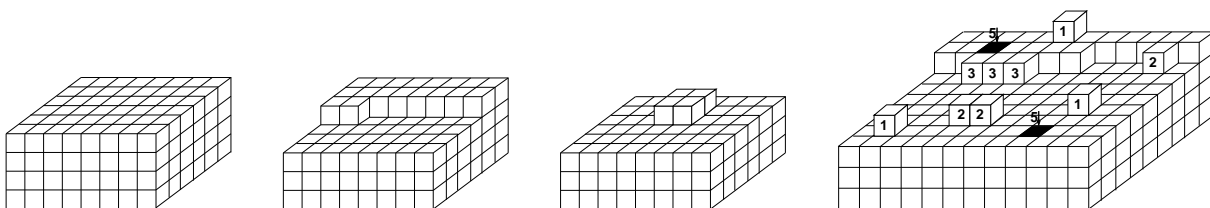
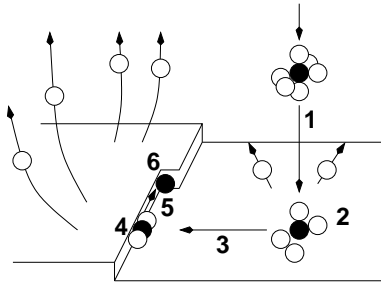


Abbildung 3.5: Zum Modell von Kossel und Stranski: Verschiedene Stadien des Flächenwachstums einer Oberfläche (von links nach rechts: vollständige Fläche - Wachstum von Rand - Wachstum von Nukleationszentren auf der Oberfläche) sowie verschiedene Lagen auf der Oberfläche eines Kristalls gekennzeichnet durch ihre Bindungsenergien.

Die Abtrennarbeit, die aufgewendet werden muß, um einen Baustein aus dem Kristallverbund abzutrennen, hängt empfindlich von seiner Position ab, was sich aus Unterschieden in der Anzahl und Anordnung der Nachbarn für die einzelnen Positionen erklärt. Von Besonderer Bedeutung ist hierbei die **Halbkristalllage**. Beim Aufbau eines Kristalls werden fast alle Bausteine über solche Halbkristalllagen angelagert. Der Energiegewinn beim Anlagern eines Bausteines in ein Loch ist größer als der Gewinn bei der

Anlagerung auf einer Fläche. Hierdurch wird der Kristall im thermodynamischen Gleichgewicht von einer kleinen Anzahl bestimmter Flächen $\{hkl\}$ begrenzt, die atomar glatt sind.

Dieses Modell gilt streng genommen nur bei $T = 0$, ohne thermische Fluktuationen, da die Entropie nicht berücksichtigt wurde. Bei endlichen Temperaturen kommt es zu einer atomaren Aufräuhung der Oberfläche. Dieser Sachverhalt ist auch schon in Modellen beschrieben, führt aber an dieser Stelle zu weit.



Der Einbau von Bausteinen in den Kristall läuft nach folgenden Schritten ab:

1. Transport der Bausteine zur Phasengrenze (durch Konvektion / Volumendiffusion).
2. Absorption auf einer atomar glatten Terrasse (evtl. mit 1. Desolvation beteiligter Atome).
3. Transport zur Stufe (Oberflächendiffusion).
4. Anlagerung an einer Stufe (mit 2. Desolvation).
5. Transport entlang der Stufe (Stufendiffusion) zu Halbkristallage.
6. Einbau in die Stufe (mit 3. Desolvation).

Desolvation=Umwandlung des Zustandes der molekularen Bausteine

ZUM NACHDENKEN:

- Was ist der Unterschied zwischen homogener und heterogener Keimbildung?
- Durch welche Flächen wird ein wachsender Kristall begrenzt und warum?

3.2.1 Einfluß der Erstarrungswärme

Die Gestalt der Körner in einer erstarrenden Schmelze wird im Wesentlichen durch die Abfuhr der Erstarrungswärme bestimmt. Diese kann entweder durch den wachsenden Kristall, oder durch die Schmelze abgeführt werden. Erfolgt die Wärmeabfuhr durch den Kristall, so ist der Temperaturgradient im Kristall größer, als in der Schmelze. Wächst dann ein Kristall an der Erstarrungsfront vor, so gerät er in ein Gebiet höherer Temperatur und bildet sich zurück. Auf diese Weise bleibt die Front eben und stabil.

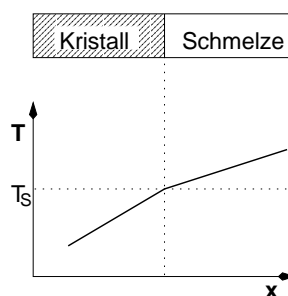


Abbildung 3.6: Temperaturverlauf an der Erstarrungsfront eines Kristalls bei Wärmeabfuhr durch den Kristall.

Wird die Wärme jedoch durch die Schmelze abgeführt, was der Fall ist, wenn die Schmelze bei der Erstarrung stark unterkühlt ist, so weist die Schmelze eine niedrigere Temperatur auf, als der Kristall. Man erhält eine Temperaturverlauf, wie er qualitativ in Abbildung 3.7 gezeigt ist.

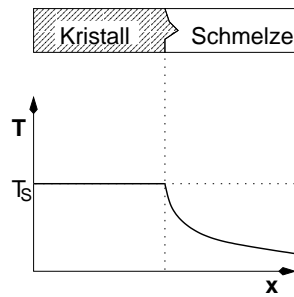


Abbildung 3.7: Temperaturverlauf an der Erstarungsfront eines Kristalls bei Wärmeabfuhr durch die Schmelze.

Wächst in diesem Regime der Kristall über die Front hinaus, so wächst er sehr schnell weiter, da an ihm die kalte Schmelze kristallisiert. Es bilden sich lange und dünne Kristalle, die sich häufig in andere Richtungen weiter verzweigen. Diese Gebilde heißen Dendriten. In diesem Fall bewegt sich die Erstarungsfront uneben und nicht stabil.

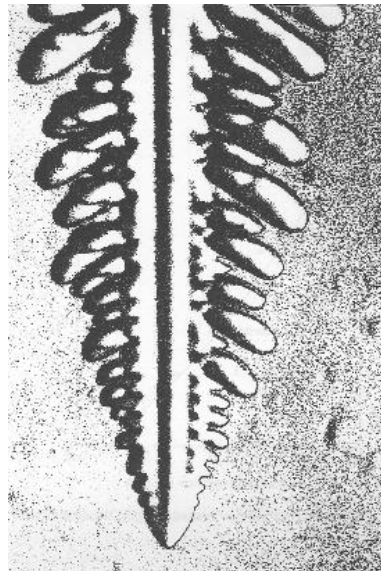


Abbildung 3.8: Strukturbildung eines wachsenden Dendriten (T. Wilke)

Einfluß von Fremdatomen

Fremdatome neigen bei der Erstarrung dazu, sich in der Schmelze anzureichern. Hierdurch wird die Erstarrungstemperatur weiter abgesenkt. In Legierungen besteht in der Regel ein endlicher Temperaturbereich, in dem Schmelze und Kristall nebeneinander im Gleichgewicht stehen. Auf diesen Sachverhalt wird im Zusammenhang mit den Phasendiagrammen im nächsten Kapitel eingegangen.

3.3 Erstarrung von Legierungen

Da es neben der Kenntnis über die Existenz und das Aussehen von Phasendiagrammen wichtig ist, diese auch lesen zu können, werden nun noch einige besondere Punkte bei der Erstarrung von mehrkomponentigen Schmelzen herausgestellt und danach im Detail auf die Phasendiagramme eingegangen. Da in Legierungen die Schmelze und eine feste Phase durch ein Homogenitätsgebiet, in dem beide Phasen nebeneinander vorliegen, getrennt sind ist es wichtig zu verstehen, wie die Kristallisation einer festen Phase von Statten geht.