

Metallphysik II

- Statistische Thermodynamik, Segregation
- Grenzflächen und Oberflächen

Thermodynamik und Statistische

Thermodynamik (Mechanik)

Die Thermodynamik liefert uns die **Verbindung** zwischen den verschiedenen Größen, (meist über partielle Differentialgleichungen) liefert aber keine Information über **Werte** für diese Größen und macht auch nicht den Versuch, die Beziehung auf ein **molekulares Modell** oder eine **molekulare Interpretation** zurückzuführen. Dieses ist die Stärke und die Schwäche der Thermodynamik zugleich.

Die statistische Thermodynamik geht von der Existenz von Atomen und Molekülen aus, um die thermodynamischen Größen aus atomarer bzw. molekularer Sicht zu berechnen und zu interpretieren.

Denken wir z.B. an komplizierte biologische Systeme, so ist es unmöglich, diese durch eine molekulare Theorie zu beschreiben, wohl aber gelten die thermodynamischen Beziehungen exakt. Grundsätzlich bleibt festzustellen, daß die Thermodynamik und die statistische Thermodynamik die gleichen Systeme beschreiben, wobei die Thermodynamik keine Angaben zur Konstitution der Materie benötigt,

Thermodynamik und Statistische Thermodynamik (Mechanik)

Gleichgewicht!

Thermodynamik:

Alle Systeme sind unendlich ausgedehnt

Thermodynam. Potentiale, makroskopische und phänomenologische Gesetze

im Festkörper kann man (fast immer) den pV-Term vernachlässigen (Energie \approx Enthalpie)

Statistische Thermodynamik: makroskopisches System wird vom atomaren bzw. molekularen Standpunkt aus betrachtet.

Ensembles und Erhaltungsgrößen:

a) microcanonical: abgeschlossenes System, $E = \text{const}$

b) canonical: dasselbe System im Glgew. mit Temperaturbad (Energieschwankungen!), $T = \text{const}$, $\mathbf{F} = \mathbf{U} - \mathbf{TS}$ minimiert (konst. T,V)

c) grand canonical: NICHT abgeschlossenes System mit Temperaturbad, chemisches Potential $\mu_i = (\partial \mathbf{F} / \partial \mathbf{N}_i)_{T,V,N_k}$ konstant

Ableitung der Formel für die Entropie des idealen Gases

$$\underline{S = k \ln \mathbb{N}} \quad \text{(Boltzmann - Formel)}$$

Gitter: N Punkte, davon $n = c N$ besetzt.

Anzahl der möglichen Konfigurationen: $\mathbb{N} = N! / [n! (N-n)!]$,

N! wird für große N durch die Näherungsformel von Stirling approximiert:

$$N! = (N/e)^N, \text{ damit wird } \ln \mathbb{N} = N \ln N - n \ln n - (N-n) \ln (N-n).$$

Rechnet man pro Teilchen: $1/N \ln \mathbb{N} = -[c \ln c + (1-c) \ln (1-c)]$

Entropie (pro Teilchen) : $S = k \ln \mathbb{N} = -k [c \ln c + (1-c) \ln (1-c)]$

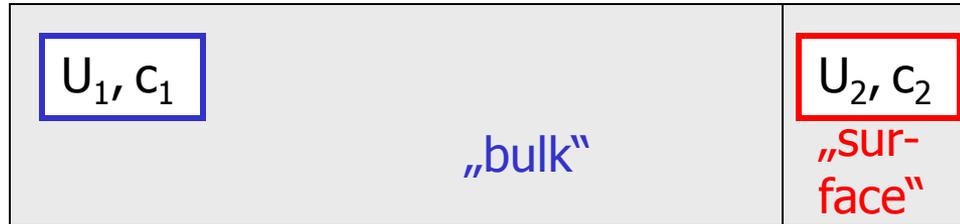
Löcher sind auch „Teilchen“ mit $c(\text{Loch}) = 1 - c(\text{Atom})$, daher:

Bei mehreren Teilchenarten: $S_i = -k c_i \ln c_i$

Öfter gebraucht: $\partial S_i / \partial c_i = -k \ln [c_i / (1-c_i)]$

Daher kommt der „Boltzmannfaktor“ – siehe umseitig!

Anwendung: Segregation an Grenzflächen



Ein Volumen ist in zwei miteinander verbundene Teilvolumen unterteilt, in denen auf die Teilchen die Potentiale U_1 bzw U_2 wirken. Es ist zu erwarten, dass so auch die Konzentrationen in (1) und (2), c_1 und c_2 , verschieden sind.

Zwei Möglichkeiten der Behandlung:

a) **Gesamtes System ist ein canonical ensemble**, man minimiert $F_{\text{ges}}(c_1, c_2)$

reichlich kompliziert, weil die (an sich völlig irrelevanten) Teilvolumen eingeführt werden müssen.

b) **Jedes Teilvolumen i für sich ist ein grand canonical ensemble**, und hat $F = U - TS$

$$F_i = c_i U_i + kT [c_i \ln c_i + (1-c_i) \ln (1-c_i)] , \text{ daher } \mu_i = \partial F_i / \partial c_i = U_i + kT \ln [c_i / (1-c_i)]$$

($i = 1, 2$ bezeichnet hier die Teilvolumina)

es muß $\partial F_1 / \partial n_1 = \partial F_2 / \partial n_2$, d.h. $\mu_1 = \mu_2$ (chem. Potential) sein. Daher gilt:

$$\frac{c_1}{1 - c_1} e^{\frac{U_1}{kT}} = \frac{c_2}{1 - c_2} e^{\frac{U_2}{kT}}$$

oder

$$\frac{c_2}{1 - c_2} = \frac{c_1}{1 - c_1} e^{\frac{U_1 - U_2}{kT}}$$

Das ist die bekannte Langmuir-McLean-Formel für die Segregation von Spurenelementen an z.B. Grenzflächen: c_2 ist dann die Grenzflächenkonzentration c_s , c_1 die bulk-Konzentration c_b , und $U_1 - U_2$ die Grenzflächensegregationsenergie $-\Delta H_s$.

$$\frac{c_s}{1 - c_s} = \frac{c_b}{1 - c_b} e^{\frac{-\Delta H_s}{kT}}$$

Ähnliche Formel gilt für Adsorption (Gleichgewicht Gas – Oberflächenbedeckung, Langmuir - Adsorptionsisotherme): Bulkkonzentration c_b wird ersetzt durch Gasdruck:

$$\frac{c_s}{1 - c_s} = \frac{p}{p_0} e^{\frac{-\Delta H_{ads}}{kT}}$$

wobei p_0 eine komplizierte Funktion (u.a.) von T ist.

Ursachen für „Anziehung“ von Fremdatomen nahe Grenzflächen: **Wegfall eines Teils der Fehlpasungsenergie im bulk, „Schermoduleffekt“ oder Verringerung der spez. Freien Oberflächenenergie, elektronische „Fehlpassung“.**

Langmuir-McLean gilt nicht immer! Problem: Wechselwirkende Atome

Analogie zur Austauschwechselwirkungsenergie beim Ferro-Magnetismus!

Berechnung der inneren Energie muss WW der Atome berücksichtigen:

Atome A,B : Wechselwirkungsenergien u_{AA} , u_{AB} , u_{BB} , dazu chem. Potential u_A , u_B .

Beachte: u_{AA} , u_{AB} , u_{BB} , u_A , u_B haben negative Werte, die mit zunehmender Bindungsstärke noch größere negative Werte annehmen!

Wir führen die Größe $w_{AB} = 2u_{AB} - u_{AA} - u_{BB}$ ein, die Differenz zwischen AB Bindungen und AA bzw BB Bindungen angibt. (oft auch als $w_{AB} = u_{AB} - 1/2 (u_{AA} + u_{BB})$ definiert)

Terminologie:

$w_{AB} > 0$: AA und BB -Paare energetisch bevorzugt, „**segregierende**“ Legierung, („unmischbar“, Bsp: Cu-Ag), zerfällt letztlich in Bereiche mit A bzw. B-Atomen

$w_{AB} < 0$: AB und BA -Paare energetisch bevorzugt, „**ordnende**“ Legierung (zum Bsp. β -Messing, Cu-Au), kann Überstrukturen bilden

Wechselwirkung zwischen Atomsorten A und B kann zu Ordnungsphänomenen führen:

Korrelation $K(i,j)$ (Wahrscheinlichkeit, auf Plätzen i und j z.B. A-Atome zu finden) fällt mit Distanz r zwischen i und j ab, häufig wie $K(i,j) = a/r^n \cdot e^{-r/\lambda}$,

λ = Korrelationslänge

worin λ : endlich: kurzreichweitige Ordnung (Nahordnung) = short range order = SRO

λ : unendlich: langreichweitige Ordnung (Fernordnung) = long range order = LRO

Dazwischen (wo $\lambda \rightarrow \infty$) liegt ein Phasenübergang.

Problem: Berechnung der Entropie!

1-dimensionale Kette:

Exakt lösbar, auch mit Potentialen U_1, U_2 , aber KEIN Phasenübergang. Jeder Fehler (Atom an falscher Position) zerstört die LRO

2-dimensionale Gitter:

Exakt nur ohne Potentiale (50:50 Legierung) → Onsager-Lösung (**magnet. Analogie!**), Phasenübergang 1. Ord.
Mit Potentialen (abweichend von 50:50 Legierung) keine exakte Lösung bekannt, Phasenübergang 2. Ordnung.

3-dimensionale Gitter:

KEINE exakte Lösung bekannt.

NÄHERUNGSLÖSUNGEN

1) Strictly regular solution: behält Entropieterm der idealen Lösung, **gut für schwache Wechselwirkung**

2) Mean-Field Näherung = Bragg-Williams: SRO = LRO

3) Bethe-Näherung = Quasichemische Näherung QCA

betrachtet Paare als Quasiteilchen, Paarwahrscheinlichkeiten aus "Massenwirkungsgesetz" :

$$\frac{c_{AA} c_{BB}}{c_{AB} c_{BA}} = e^{w_{AB} / kT}$$

4) Monte Carlo-Verfahren: numerische Simulation mit Gewichtung der Übergangswahrscheinlichkeiten.

Bezeichnet man mit c_b die bulk-Konzentration und mit c_s die Grenzflächenkonzentration, folgt für Grenzflächensegregation für schwache Wechselwirkung:

$$\frac{c_s}{1 - c_s} = \frac{c_b}{1 - c_b} e^{\frac{-\Delta H_s + z w_{AB} c_s}{kT}}$$

„Fowler-Guggenheim-Isotherme“
 = „erweiterte Langmuir-McLean Isotherme“

Bei idealem Verhalten ist $w_{AB} = 0$ und wir kommen zurück zur Langmuir-McLean Isotherme

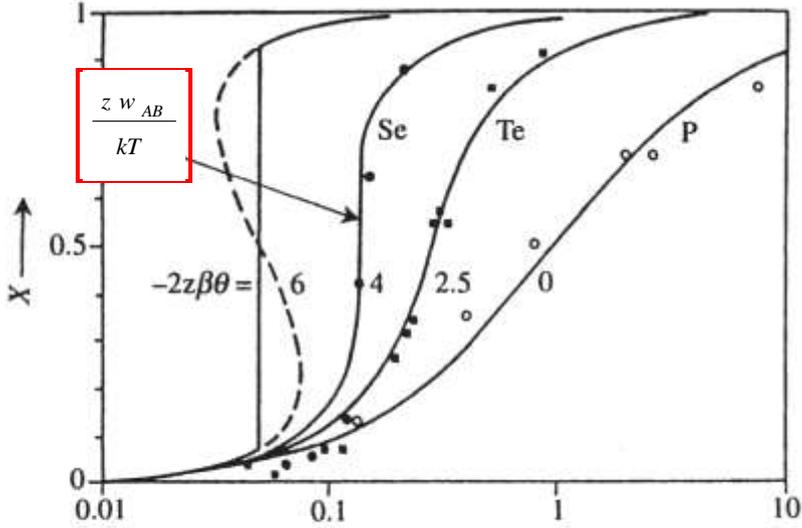
Adsorption:

$$\frac{c_s}{1 - c_s} = \frac{p}{p_0} e^{\frac{-\Delta H_{ads} + z w_{AB} c_s}{kT}}$$

auch als „Frumkin“-Isotherme bekannt

Bei strictly regular solution ist w_{AB} (kritisch) = Einsatz der LRO unter günstigsten Bedingungen bei $w_{AB} = 2 kT$.

Experimentelle Daten, die Langmuir-McLean (0) und Fowler-Guggenheim (2,5 und 4) Korngrenzsegregation in krz Fe zeigen.



Quelle: Interfaces in Crystalline Materials, AP Sutton and RW Baluffi, Oxford Univ Press 1996

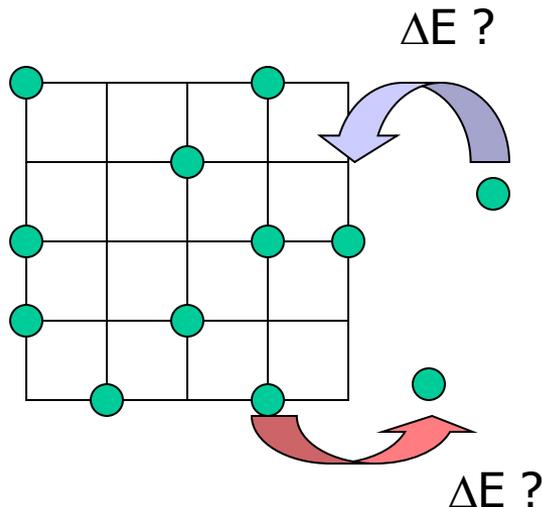
$$\frac{c_b}{1 - c_b} e^{\frac{-\Delta H_s}{kT}}$$

Monte - Carlo - Verfahren

Simulationstechnik durch Zufallsentscheide.

Auf einem Gitter werden zum Anfang Atome deponiert, dann wird nach einem bestimmten Schema ein Platz nach dem anderen abgefragt:

Wie würde sich die Energie ändern (ΔE), wenn der Zustand an dem Platz umgekehrt wird (besetzt \leftrightarrow unbesetzt, Atom $A \leftrightarrow B$). Wenn $\Delta E \leq 0$: wird die Änderung jedenfalls durchgeführt, wenn $\Delta E > 0$, dann mit der Wahrscheinlichkeit $e^{-\Delta E/kT}$ (Metropolis-Algorithmus). Nach einer Anzahl von solchen „flips“ ist das Gitter im thermodynamischen Gleichgewicht, dann wird eine (große) Zahl von „flips“ durchgeführt, in festen Abständen werden relevante Daten der Atomkonfiguration gespeichert (Teilchenzahl, Zahl der Nachbarn, ...) und am Ende gemittelt.



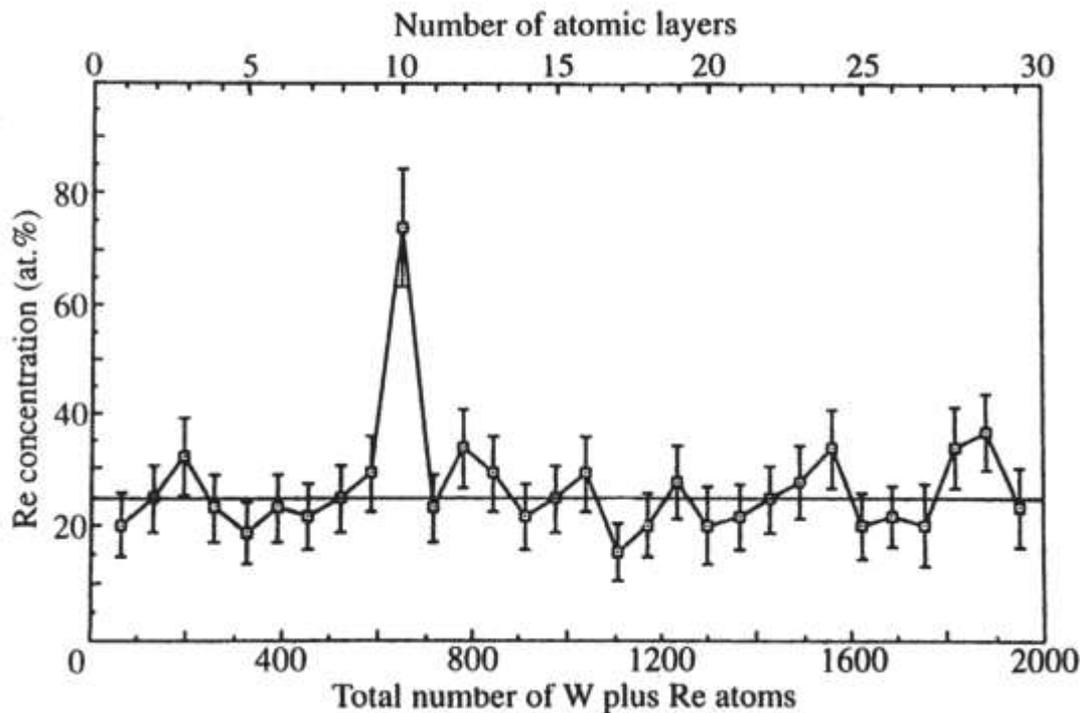
Einige spezifische M-C Probleme sind:

- 1) Gitter - Größe - Randbedingungen
- 2) Anfangsbedingungen (Ausgangszustand): leer, random, geordnet ..
- 3) Zufalls - Generator: unkorrelierte, gleichverteilte Zahlen

...

Experimentelle Messung von Korngrenzsegregation

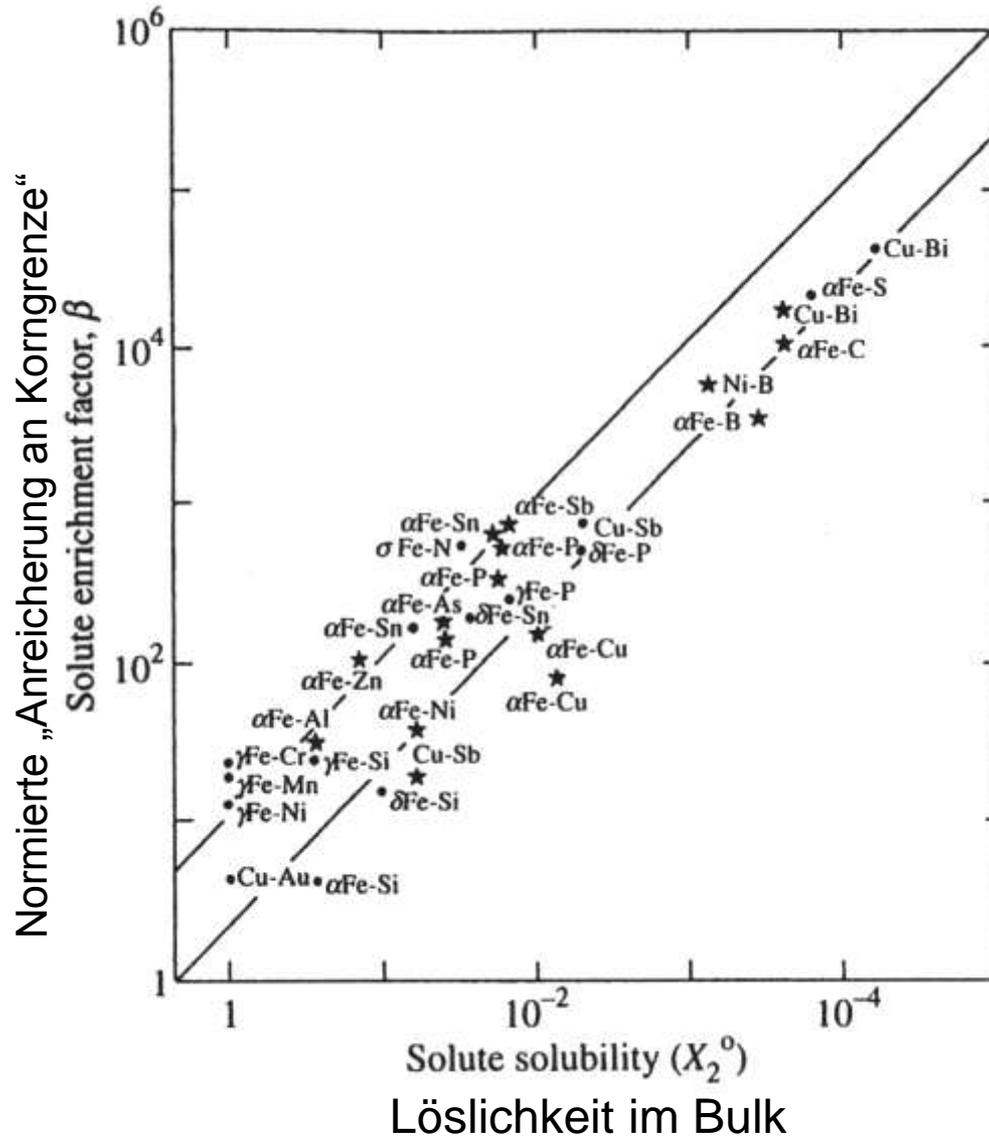
Atomsondenmessung an W-Re Legierung



Messung der Konzentration erlaubt Bestimmung der Segregationsenthalpie

$$\frac{c_s}{1 - c_s} = \frac{c_b}{1 - c_b} e^{\frac{-\Delta H_s}{kT}}$$

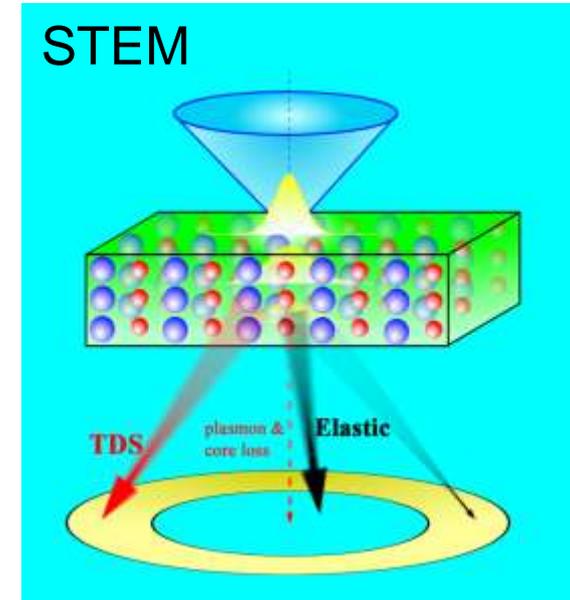
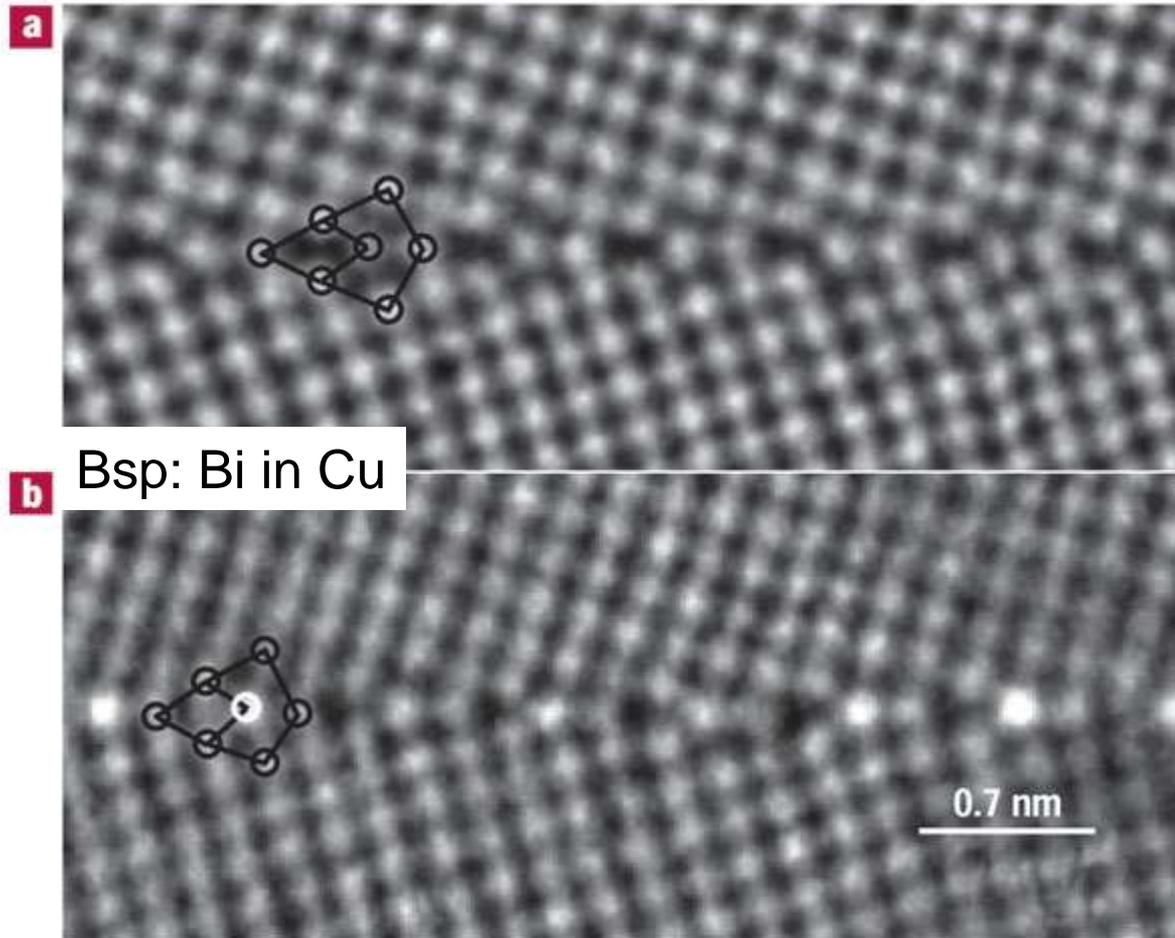
Experimentelle Messung von Korngrenzsegregation



Offensichtlich besteht ein enger Zusammenhang zwischen Bulk-Löslichkeit und Segregations-Anreicherung !

Meßmethoden für Segregation

Z-Kontrast STEM Aufnahme einer symmetrischen 36.8° $\langle 001 \rangle$ Kippkorngrenze



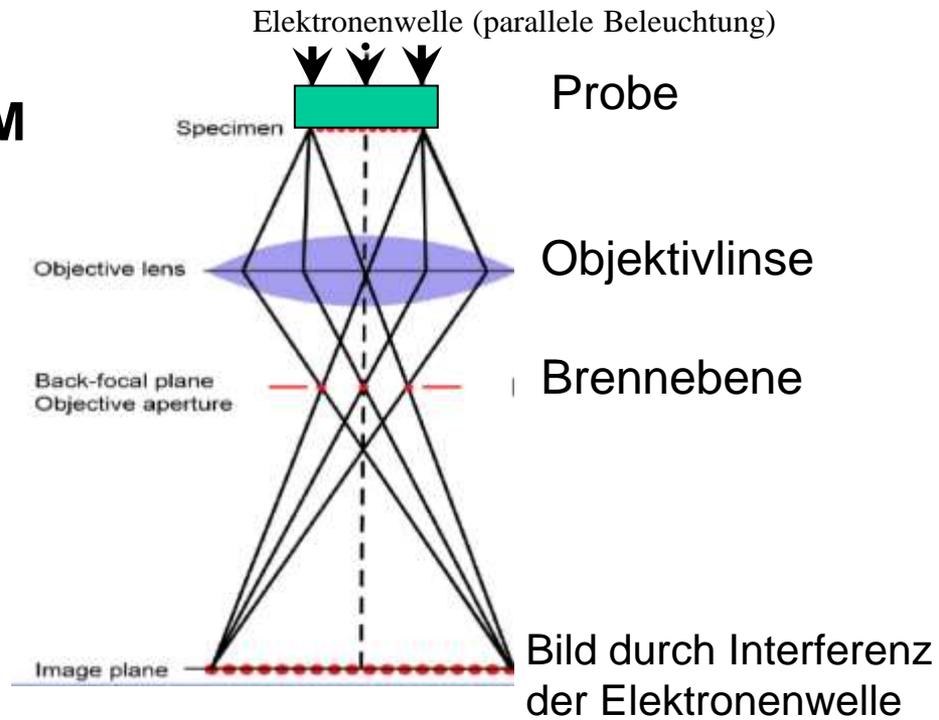
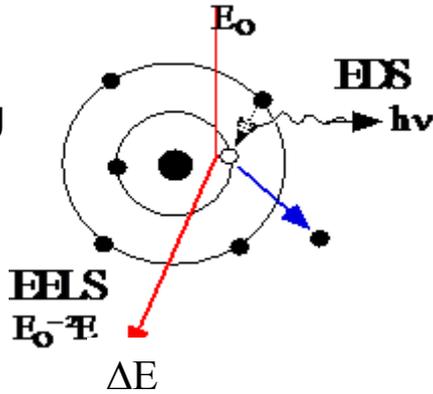
Ursache der Segregation:
-Fehlpassung Bi-Cu?
-Elektronische Struktur?

a, Reines Cu. **b**, Bi-dotiertes Cu. Beide Korngrenzen besitzen eine periodische Korngrenzstruktur. Die Bi-Plätze sind durch helleren Kontrast sichtbar.

Meßmethoden für Segregation

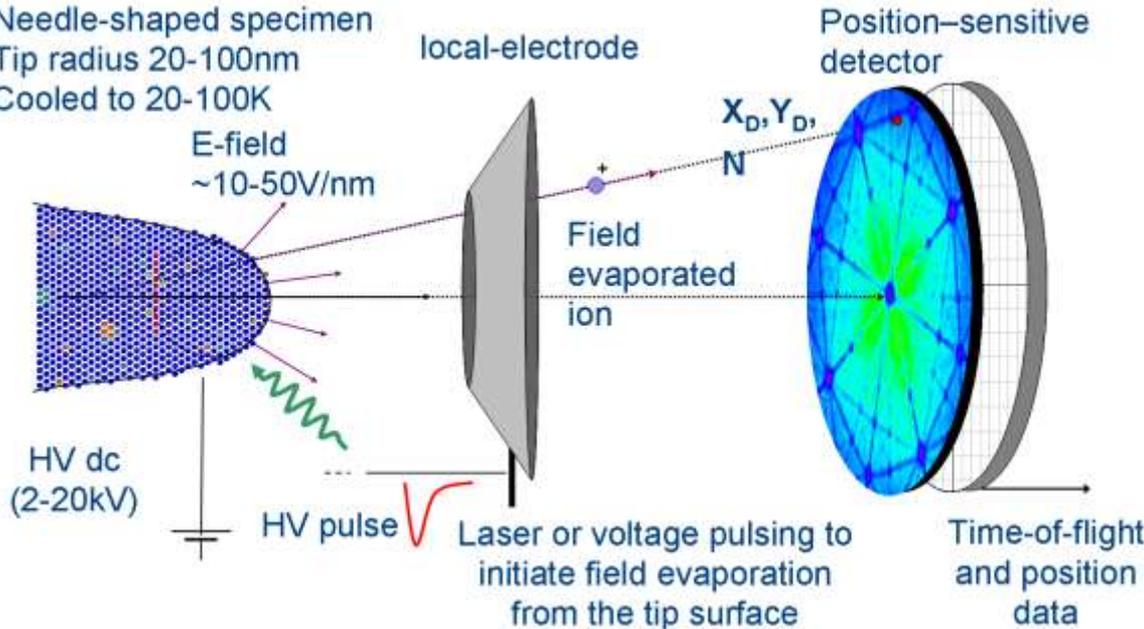
Analytische und hochauflösende TEM

Messung der Zusammensetzung und der elektronische Struktur möglich



Atomsondenmessungen

Needle-shaped specimen
Tip radius 20-100nm
Cooled to 20-100K

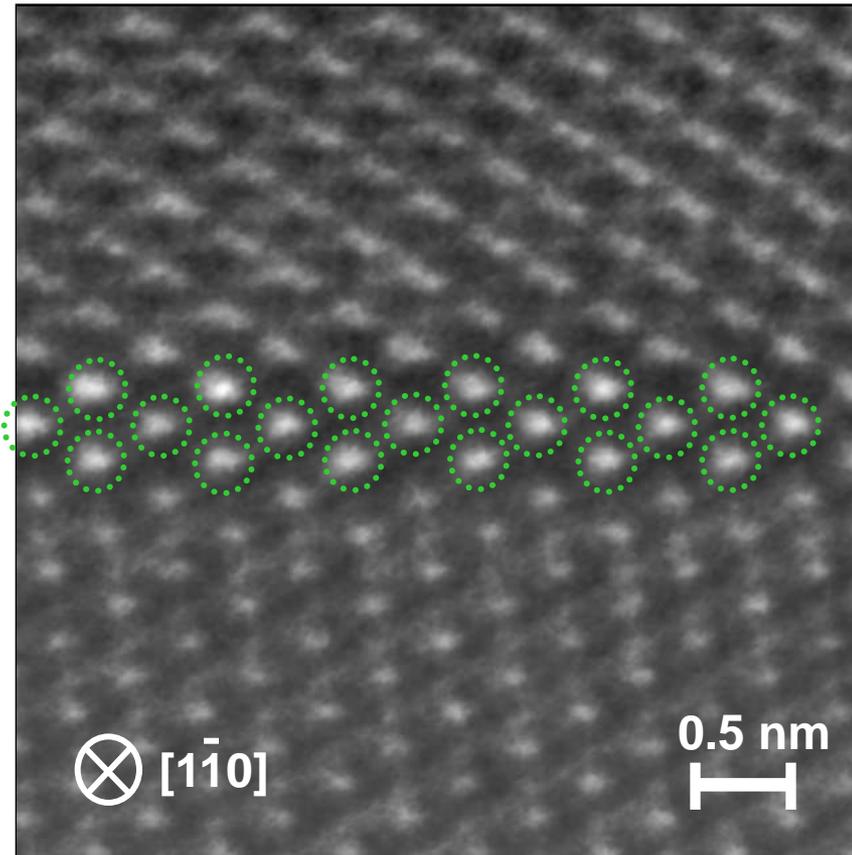


Messung der chemischen Konzentration mit hoher Genauigkeit. 3-D Rekonstruktion

**Weitere Methoden:
AES, XPS**

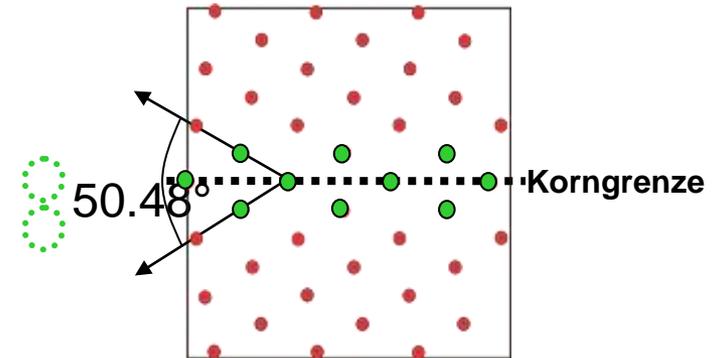
Atomare Struktur

Hochauflösende TEM



3 Monolagen Ga

Ab initio Model $\Sigma 11(11\bar{3})[110]$



• **Al Atome**
• **Ga Atome**

Wieso geht Ga an die Korngrenze???

Reduzierung der Energie von Großwinkelkorngrenzen

Häufige Konsequenz von Grenzflächensegregation: Versprödung

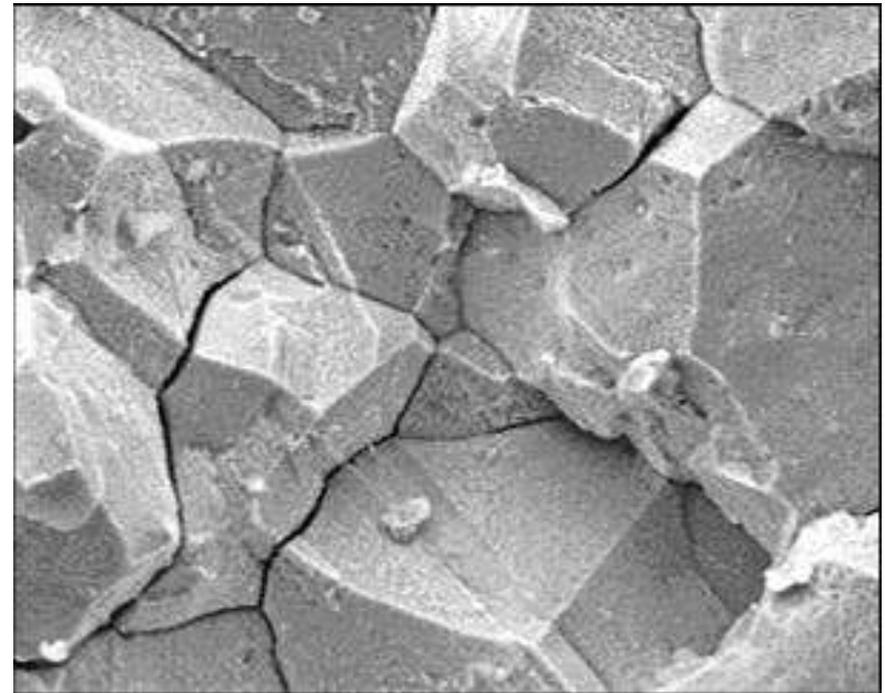
T-abhängiger Spröd-Duktil Übergang



Quelle: www-g.eng.cam.ac.uk

Materialauswahl!

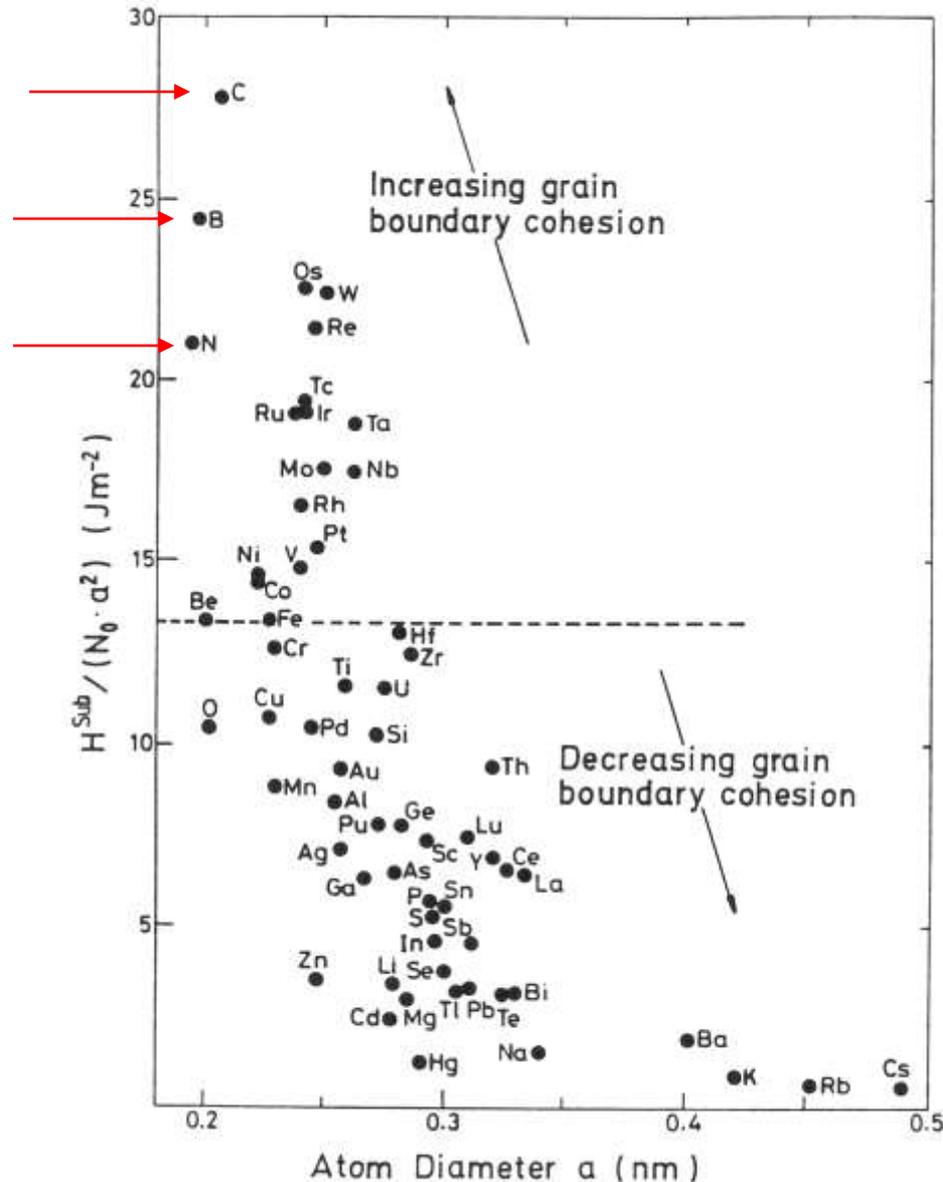
Versprödung durch Wasserstoff



Quelle: nist.gov

Verunreinigungen!

Nicht jede Segregation von Fremdatomen an Grenzflächen führt zu Versprödung ! Verstärkung der Korngrenze durch Segregation möglich



Bsp: Fe

Oberflächen und Grenzflächen

Thermodynamik: $F_S = U_S - T S_S$ ist reversible Arbeit zur Erzeugung neuer Ober- (Grenz-)fläche. Ist im Fall von Gleichgewicht identisch mit der Oberflächenspannung, bei Nicht-GG kommt ein Spannungsterm dazu. Daher muss bei Messungen ein reversibler Gleichgewichtszustand erreicht sein!

Freie Energie von Oberflächen und Grenzflächen: stets positiv, sonst würde der Festkörper zerfallen!

Freie Oberflächenenergie und Oberflächenspannung

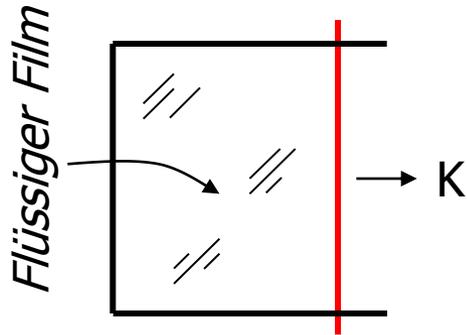
„Exzess“ Freie Energie im Vergleich zum Bulk durch „Einbau“ einer Oberfläche

$$F = F_0 + A\gamma$$

(bzw. $G = G_0 + A\gamma$)

F_0 ist die Freie Energie des Systems unter der Annahme, dass alles Material die Bulk-Eigenschaften aufweist.

γ ist die Exzess (Überschuß) Freie Energie bedingt durch das Material an der OF. Entspricht der Arbeit, die geleistet werden muss um OF zu erzeugen



Flüssiger Film auf Drahtrahmen würde die bewegliche Drahtstange (rot) zurückziehen. Kraft F muss wirken, dass die Stange am gleichen Ort bleibt,

$$K \text{ [N/m]} = g \text{ [J/m}^2\text{]}$$

Da aber im Festkörper sich g mit A ändern kann, ist dort obige Gleichung nur näherungsweise erfüllt und eigentlich gilt:

$$K = g + A \, dg/dA$$

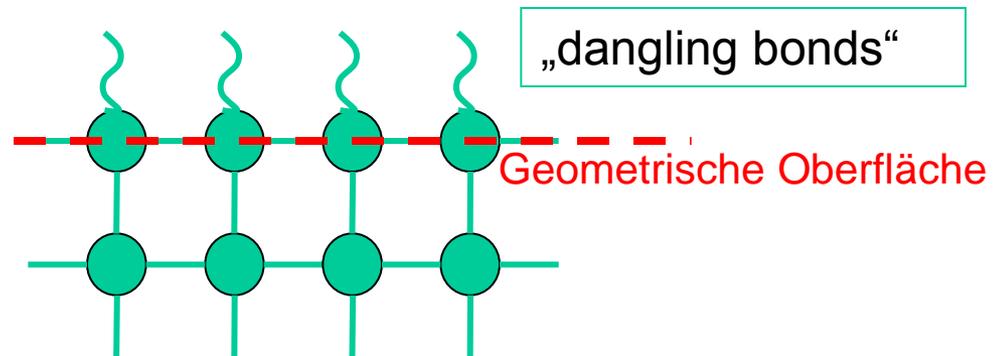
Beschreibung von Oberflächen

1) „dangling bonds“

Broken Bond = Dangling Bond Modell
(unabgesättigte Bindungen)

Besonders für Valenzkristalle geeignet.

Aus Sublimationswärme und Gitterstruktur -> Energie pro Bindung -> Abzählen der „dangling“ bonds -> Oberflächenenergie. Gibt wegen Entropie nur bei $T=0$ die Freie Oberflächenenergie, Entropie der Oberfläche anders als im Kristallinneren!



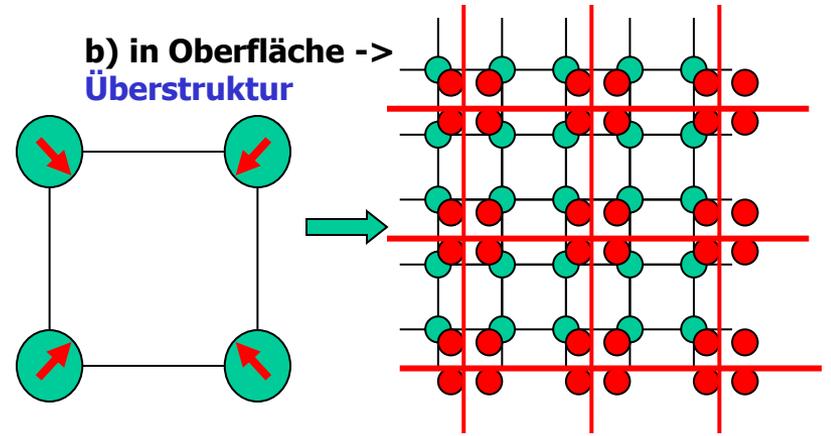
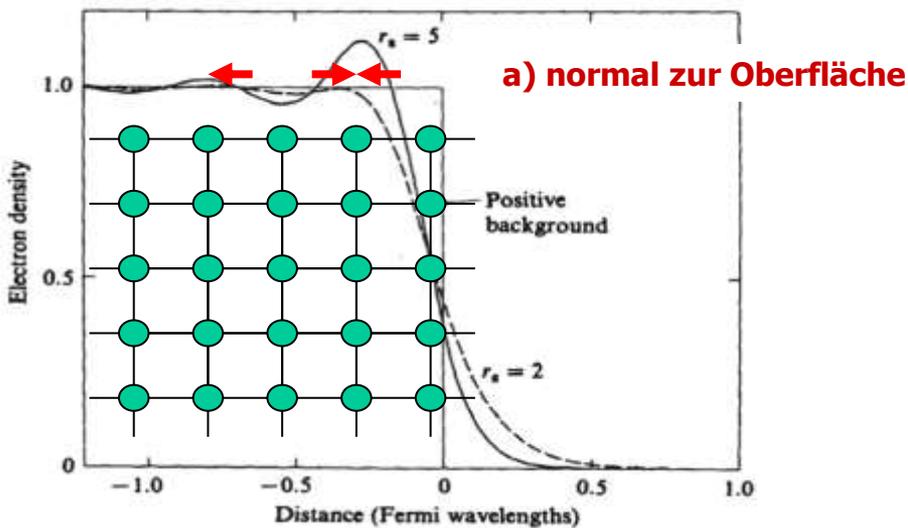
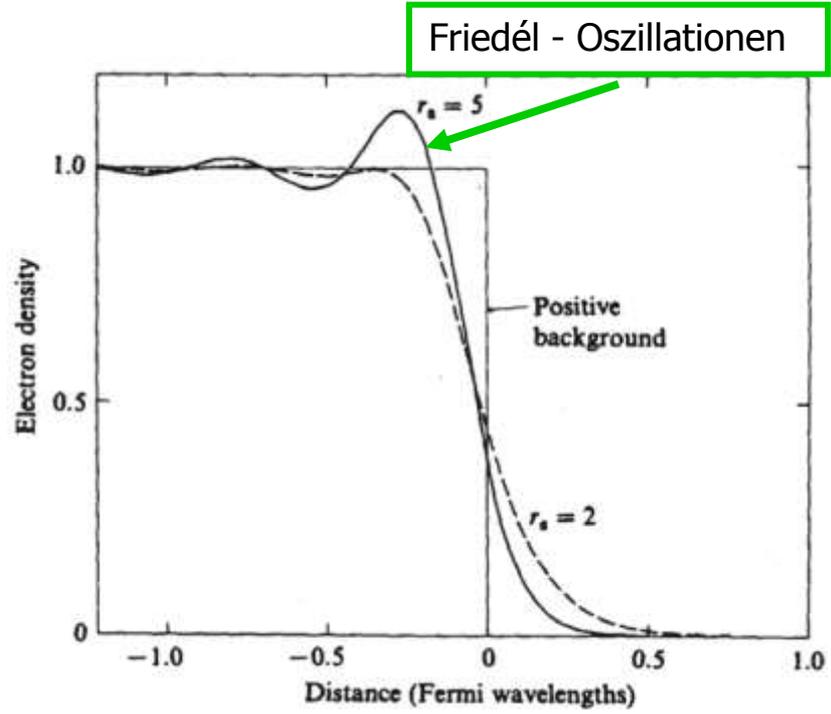
2) Madelung – Summation

Bei Ionenkristallen wird der anziehende Teil der Selbstenergie durch Summation über e-statische Potentiale berechnet, analog für Halbkristall -> Differenz führt zu Oberflächenenergie.

3) Metallkristall

Wegen nichtlokaler Bindung kein broken bond model möglich.
 Ausserhalb der äussersten Ebene von Atomrümpfen fällt Elektronendichte nicht sprunghaft auf Null ab (Tunneleffekt!)

Hinzu kommt häufig Oberflächen-Rekonstruktion oder – Relaxation, d.h. wegen der gestörten Symmetrie sitzen Atome oft nicht mehr exakt auf den Gitterplätzen.



Friedel Oszillationen: aktuelle Forschung bei superharten „Nanokompositen“

PRL 102, 015503 (2009)

PHYSICAL REVIEW LETTERS

week ending
9 JANUARY 2009

Friedel Oscillations are Limiting the Strength of Superhard Nanocomposites and Heterostructures

R. F. Zhang,¹ A. S. Argon,² and S. Veprek^{1,*}

Simulation !

PHYSICAL REVIEW B 82, 060103(R) (2010)

Unveiling the atomic and electronic structure of the VN/MgO interface

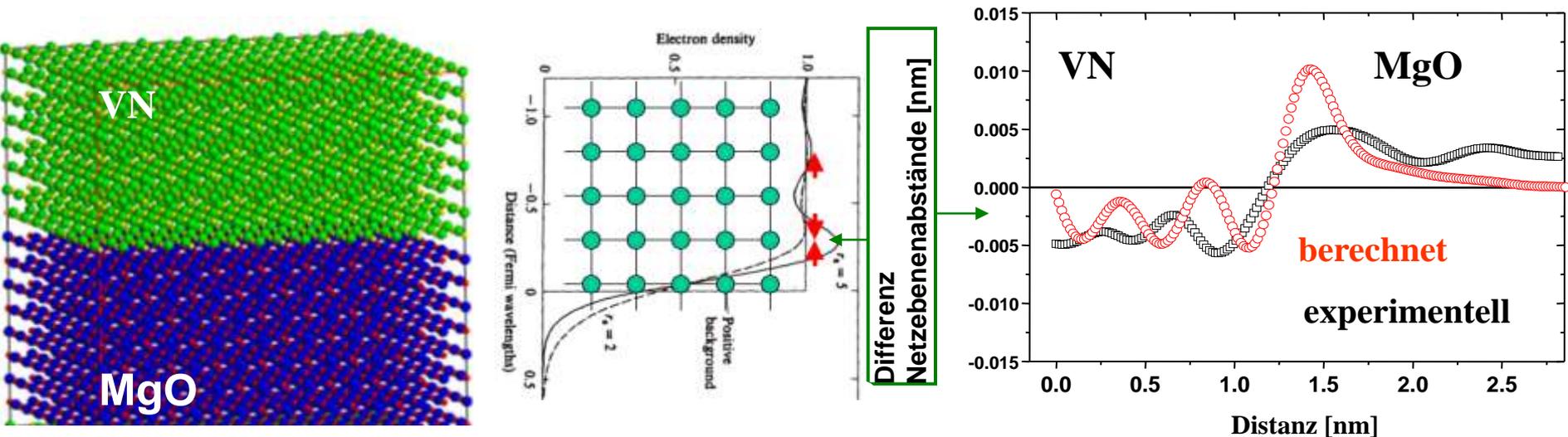
Zaoli Zhang,¹ B. Rashkova,¹ G. Dehm,^{1,2} P. Lazar,³ J. Redinger,³ and R. Podloucky⁴

¹Erich Schmid Institute of Materials Science, Austrian Academy of Sciences, Leoben, Austria

²Department Materials Physics, University of Leoben, Leoben, Austria

³Institute of Applied Physics, Vienna University of Technology, Vienna, Austria

⁴Department of Physical Chemistry, Vienna University, Vienna, Austria



Oberflächenrekonstruktion (bei Metallen vorwiegend bei Edelmetallen wie Ir, Pt, Au)

(111) Au Oberfläche
Fischgräten-Rekonstruktion
(Herringbone structure)

Rastertunnelmikroskop
(STM) Aufnahme

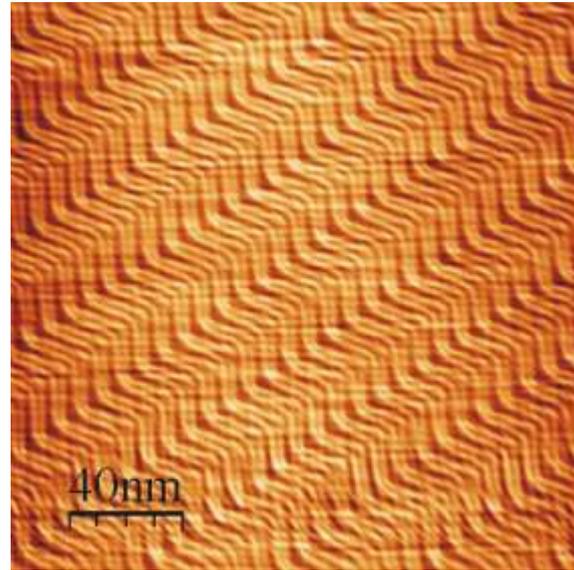
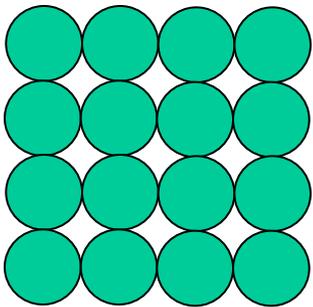


Bild: <http://icryst.com>

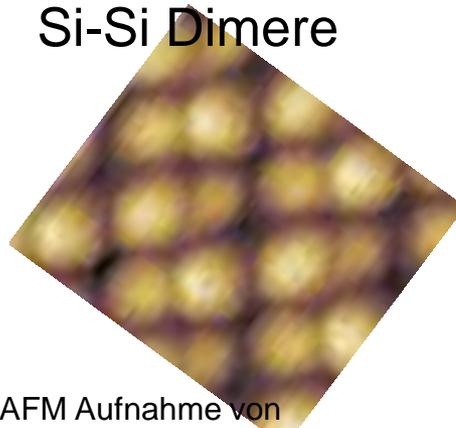
Bei Halbleitern tritt häufig eine Oberflächenrekonstruktion auf

Starres Modell
der (100) Si OF



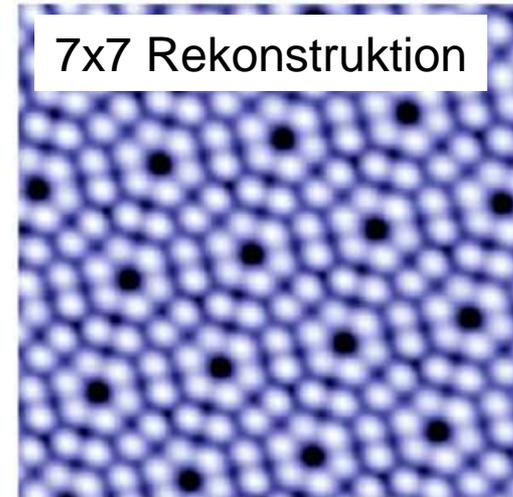
Rekonstruktionen der Si (100) Oberfläche

2x1 Rekonstruktion
Si-Si Dimere



AFM Aufnahme von
<http://www.omicron.de>

7x7 Rekonstruktion

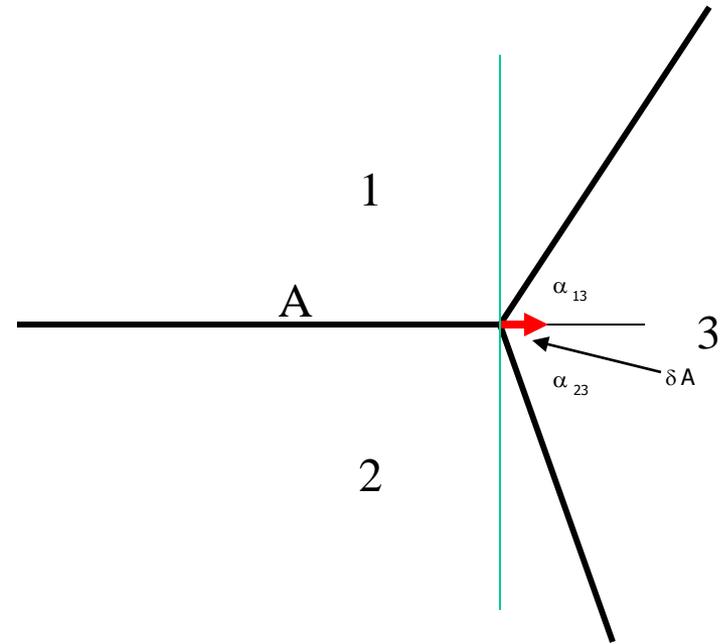


STM Aufnahme von <http://azonano.com>

Messung von Grenzflächenenergien

a) Relativmessung:

Winkelmessung an Kanten,
wo drei Bereiche (Körner oder Phasen)
aneinandergrenzen (analog zur klassischen
Bestimmung der Oberflächenspannung von
Flüssigkeiten mit Tröpfchen).



1. Gleichgewichtsbedingung:

$$F_{12} \delta A = F_{13} \delta A \cos \alpha_{13} + F_{23} \delta A \cos \alpha_{23} \quad \longrightarrow \quad F_{12} = F_{13} \cos \alpha_{13} + F_{23} \cos \alpha_{23}$$

2. Gleichgewichtsbedingung:

$$F_{13} \sin \alpha_{13} = F_{23} \sin \alpha_{23}$$

Wenn also eine freie Grenzflächenenergie gegeben ist (F_{12}), kann man die beiden anderen bestimmen:

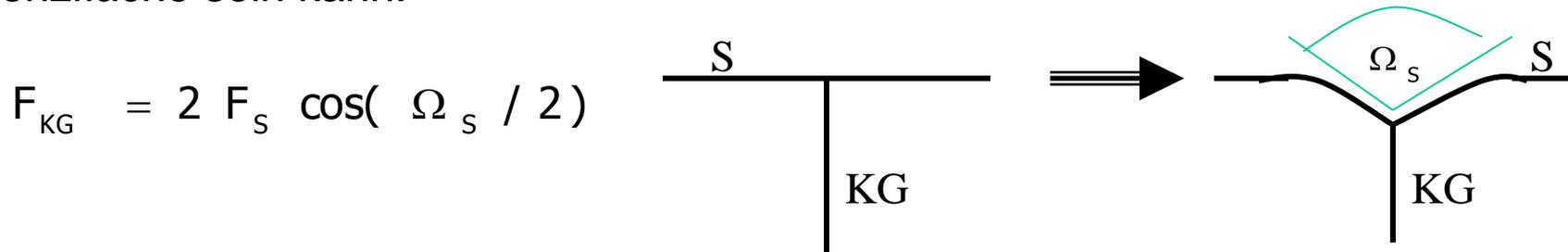
$$F_{13} = \frac{F_{12}}{\cos \alpha_{13} + \sin \alpha_{13} \cot \alpha_{23}}$$

$$F_{23} = \frac{F_{12}}{\cos \alpha_{23} + \sin \alpha_{23} \cot \alpha_{13}}$$

Bei Anwendung der Methode auf Korngrenzen in metallografischen Schliffen ist zu beachten, dass der Schliff die Knotenlinie nicht rechtwinklig schneiden muss (verzerrt Winkel), und dass KG selten im thermodynam. GIGew. sind (Pinning durch Ausscheidungen etc).

Konsequenz: Thermisches Ätzen:

Bei Wärmebehandlung treten an den Austrittslinien von Korn (und Phasen)Grenzen an der Oberfläche Ätzfurchen auf, weil eine ebene Oberfläche nicht im Gleichgewicht mit einer (vereinfacht dazu senkrecht angenommenen) Grenzfläche sein kann.



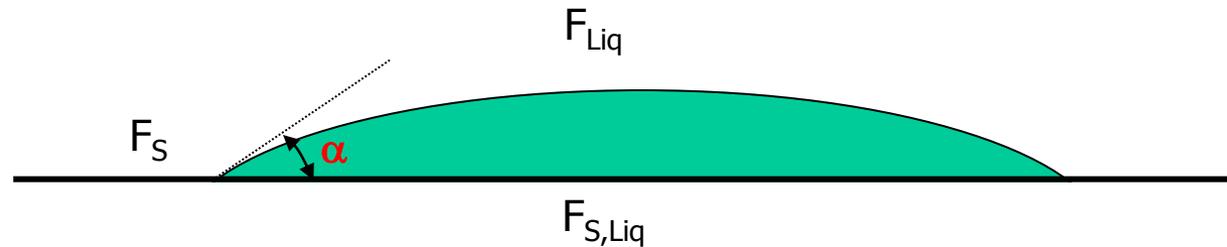
Zahlenbeispiel: Cu @925°C: $F_S = 1.78 \text{ J/m}^2$, $F_{KG} = 0.625 \text{ J/m}^2 \rightarrow \Omega_S = 159.8^\circ$

„Benetzungsmethode“

Wo keine andere Methode möglich: Tropfen von bekannter Flüssigkeit auf Festkörperoberfläche, Messung des Benetzungswinkels α .

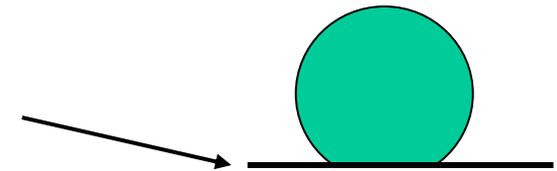
Problem: 1 Gleichung, α kann gemessen werden und 2 F-Werte müssen bekannt sein um den 3. (z.B. GF Energie, OF Energie Substrat, OF Energie Tropfen) bestimmen zu können.

$$F_S = F_{S,Liq} + F_{Liq} \cos \alpha$$



Problem bei Messungen: „Allgegenwärtiger“ Wasserfilm auf fast allen Oberflächen

Spezialfall „Superhydrophobe“ Oberfläche: hat sehr grosse Grenzflächenenergie zu Wasser.



„Lotuseffekt“

b) Absolutmessung: „Zero Creep Methode“

Eine Probe (Draht, dünne Folie) unter Zugspannung kriecht (Verlängerung), gleichzeitig versucht sie, die gesamte (freie) Oberflächenenergie zu minimieren (ideal: Kugel) -> Verkürzung. Im Gleichgewicht gilt für einen mit einer Gewichtskraft G_0 belasteten Draht (Eigengewicht vernachlässigbar):

$$G_0 \delta l = F_s \delta A = F_s d \pi \delta l \implies G_0 = F_s d \pi$$

$$F_s = \frac{G_0}{2r\pi}$$

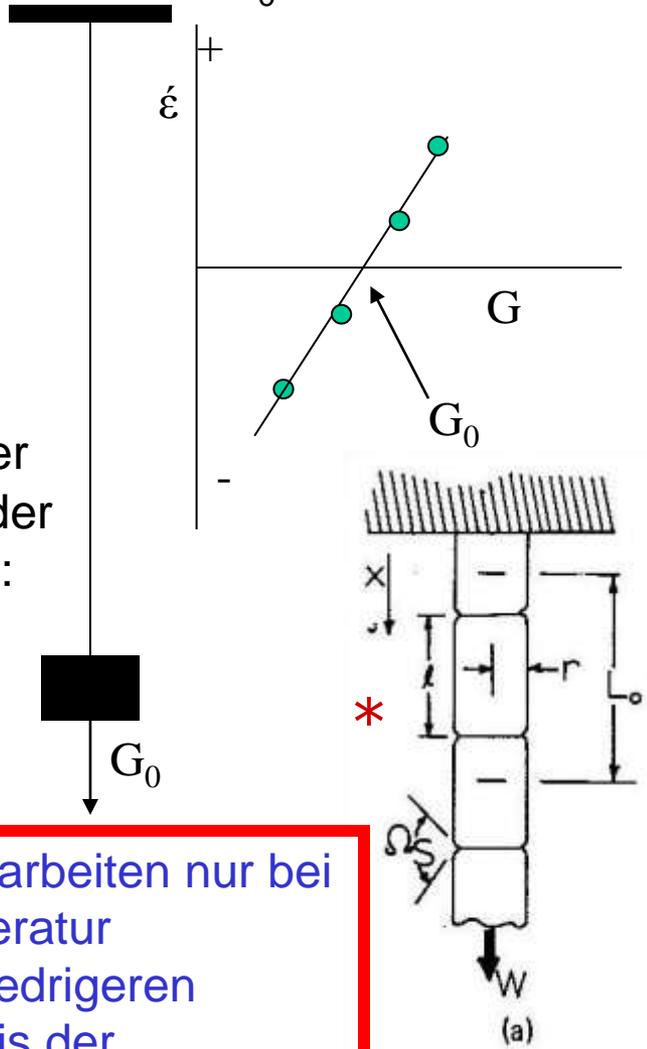
Bei polykristallinen dünnen Drähten bildet sich bei geeigneter Temperatur eine Bambusstruktur * aus, bei der eine Verlängerung des Drahtes auch eine Verkleinerung der KG-Fläche bewirkt. Mit dem Ätzwinkel Ω_s folgt F_s aus G_0 :

$$G_0 = \pi r \left[2F_s - F_{GB} \frac{r}{\ell} \right]$$

mit ℓ = Länge des Kornes

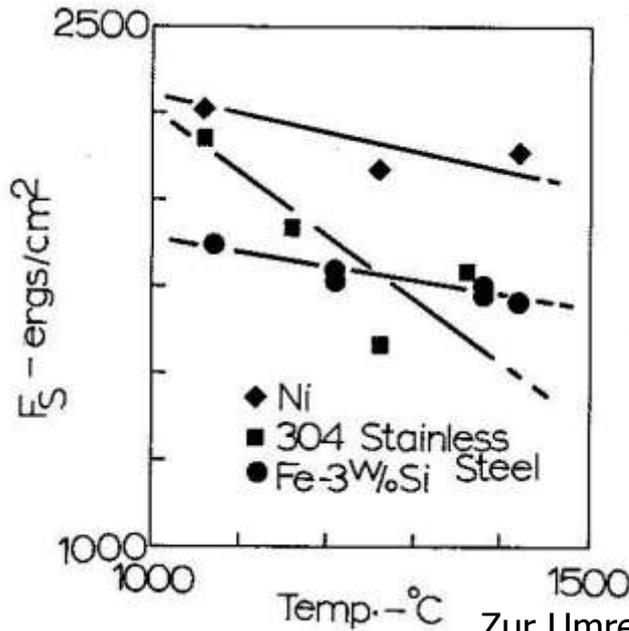
$$F_s = \frac{G_0}{2\pi r \left[1 - \frac{r}{\ell} \cos(\Omega_s / 2) \right]}$$

Alle absoluten Messmethoden arbeiten nur bei einer hinreichend hohen Temperatur (Diffusion!). Extrapolation zu niedrigeren Temperaturen erfordert Kenntnis der Oberflächenentropie S_s .

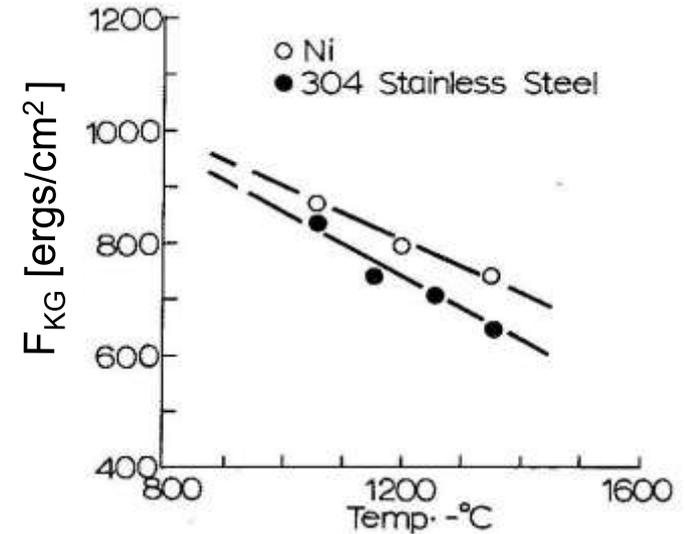


Temperaturabhängigkeit von F_S und F_{KG} :

Schwer zu messen, nur in engem Temperaturbereich unter T_S .



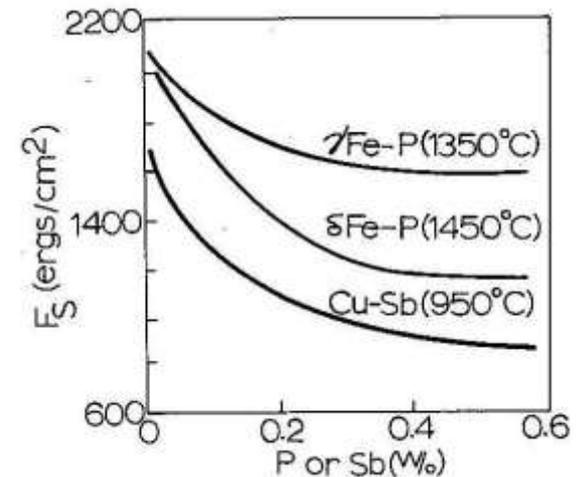
Zur Umrechnung: $1000 \text{ ergs/cm}^2 = 1 \text{ J/m}^2$



Abhängigkeit von F_S von Verunreinigungskonzentration

Ist durch die Grenzflächensegregation bestimmt (Langmuir – McLean – Isotherme)

Abhängigkeit der F_{KG} ähnlich -> hier: Versprödung



Grenzflächenenergien,

Größenordnung bei Metallen 1000 ... 2000 mJ/m² Oberfläche,
500 ... 1000 mJ/m² Korngrenze

Beispiele

Surface Free Energy of Solid Metals and Alloys

| Metal or Alloy | Surface Energy, F_S (ergs/cm ²) | Temperature (°C) | dF_S/dT (ergs/cm ² °C) |
|----------------|--|---------------------|--|
| Aluminum | 980 ^b | 450 | -0.40 |
| Al-84 a/o Cu | 1720 | 800 | - |
| Beryllium | ~2000 ^b | 700 | - |
| Bismuth | ~550 | 250 | - |
| Chromium | 2300 | 1400 | - |
| Cr-80 w/o Ni | 2160 | 1060 | - |
| Cr-35 w/o Re | ~2500 | 1800 | - |
| Cobalt | 1970 | 1354 | - |
| Copper | 1780 | 925 | -0.50 |
| Cu-16 a/o Al | 1720 | 800 | - |
| Cu-20 a/o Au | 1160 | 850 | - |
| Cu-40 a/o Au | 930 | 850 | - |
| Cu-60 a/o Au | 910 | 850 | - |
| Cu-80 a/o Au | 1140 | 850 | - |
| Cu-0.26 a/o Sb | 980 | 950 | - |
| Cu-0.57 a/o Sb | 950 | 950 | - |
| Cu-0.78 a/o Sb | 900 | 950 | - |
| Cu-60 w/o Ni | 1800 | 950 | - |
| Cu-30 w/o Zn | 1750 | 850 | - |
| Gold | 1400 | 1000 | -0.43 |
| Au-20 a/o Cu | 1140 | 850 | - |
| Au-40 a/o Cu | 910 | 850 | - |
| Au-60 a/o Cu | 930 | 850 | - |
| Au-80 a/o Cu | 1160 | 850 | - |

Grain Boundary Free Energy in Metals and Alloys

| Metal or Alloy | Grain Boundary Energy, γ_{gb} (ergs/cm ²) | Temperature (°C) | $d\gamma_{gb}/dT$ (ergs/cm ² °C) |
|-------------------------|---|---------------------|--|
| Aluminum | 324 | 450 | -0.12 |
| Chromium | 920 | 1400 | - |
| Cr-35 w/o Re | 750 | 1800 | - |
| Cobalt | 650 | 1354 | - |
| Copper | 625 | 925 | -0.10 |
| Cu-16 a/o Al | 550 | 800 | - |
| Cu-0.26 a/o Sb | 290 | 950 | - |
| Cu-0.57 a/o Sb | 280 | 950 | - |
| Cu-0.78 a/o Sb | 320 | 950 | - |
| Cu-60 w/o Ni | 550 | 950 | - |
| Cu-30 w/o Zn | 595 | 850 | - |
| Gold | 378 | 1000 | -0.10 |
| Au-20 a/o Cu | 320 | 850 | - |
| Au-40 a/o Cu | 310 | 850 | - |
| Au-60 a/o Cu | 390 | 850 | - |
| Au-80 a/o Cu | 430 | 850 | - |
| Iron (δ phase) | 468 | 1450 | -0.25 |
| Iron (γ phase) | 756 | 1350 | -1.0 |
| δ -Fe-0.05 w/o P | 200 | 1450 | - |
| δ -Fe-0.09 w/o P | 145 | 1450 | - |
| δ -Fe-0.36 w/o P | 100 | 1450 | - |
| γ -Fe-0.15 w/o P | 620 | 1350 | - |
| γ -Fe-0.27 w/o P | 600 | 1350 | - |

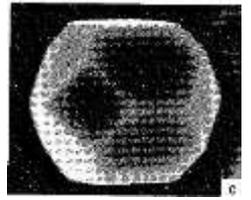
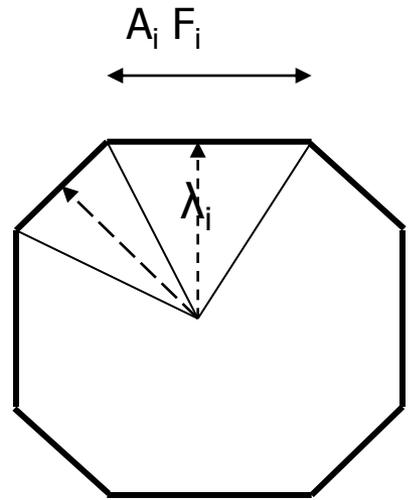
Facettierung – Wulff'sche Konstruktion

Ein nur unter dem Einfluss der Oberflächenenergie kristallisierender Festkörper nimmt eine Gestalt an, die durch das Minimum der (freien) Oberflächenenergie bestimmt ist.

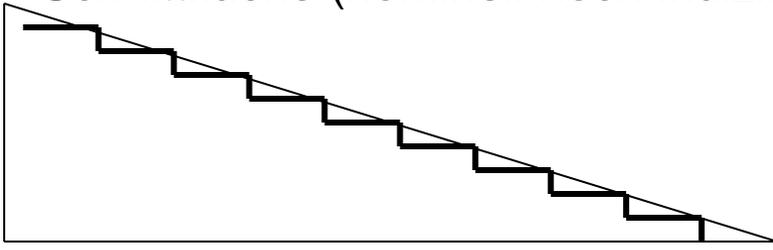
Sei Kristall ein reguläres Polyeder begrenzt von Flächen (i) = (hkl) mit jeweils freier Oberflächenenergie F_i und Abstand λ_i vom Zentrum, dann soll $\sum_i A_i F_i = \min$ werden.

$$\frac{F_i}{\lambda_i} = \text{const} = \frac{1}{2} K_w$$

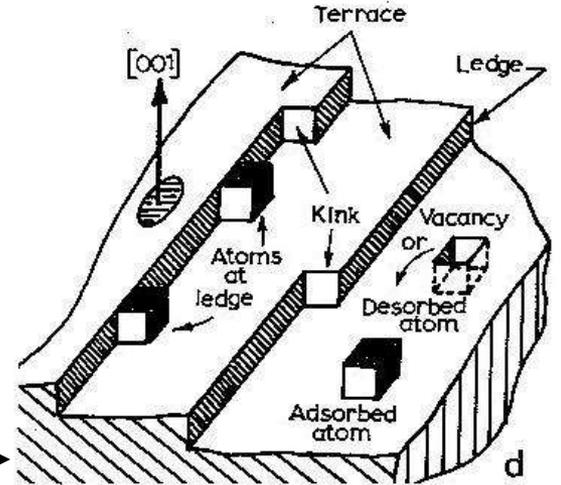
(K_w = Wulff'sche Konstante)



Praktische Konsequenz 1: Schneidet man einen Kristall einige Grade neben einer niedrig indizierten Ebene, dann bildet die Schnittfläche (nominell hoch indiziert) eine Treppenstruktur aus.

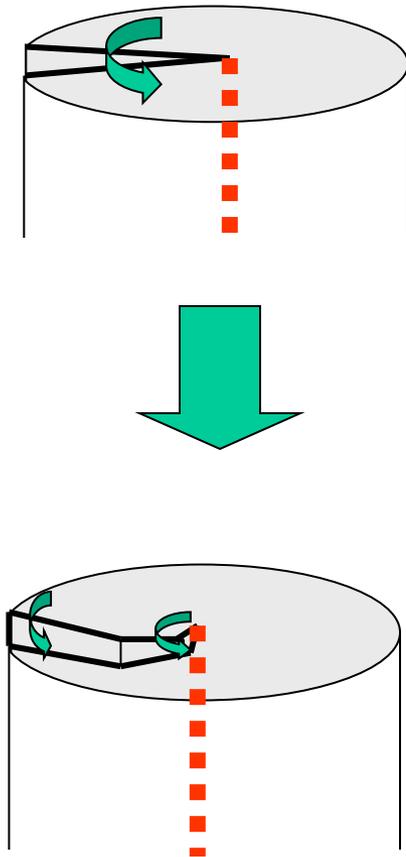


Praktische Konsequenz 2: Wachstum von Kristallen
Oberflächenstufen, Ecken gut für Anlagerung!

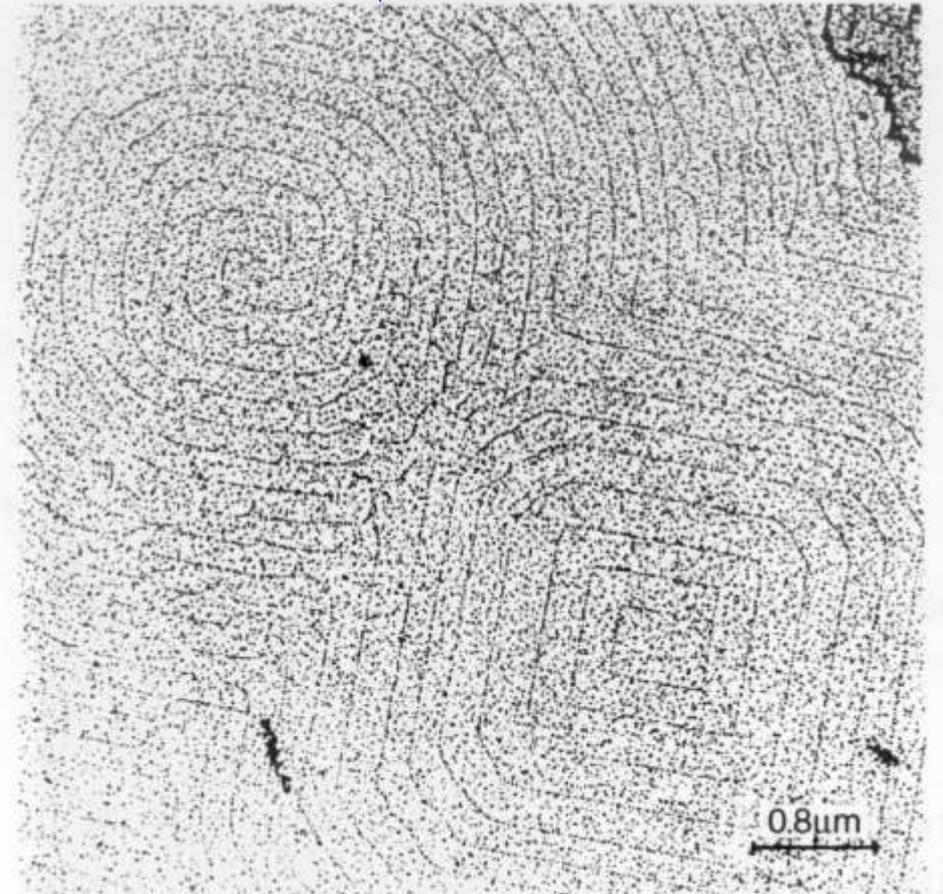


Konsequenz für das Kristallwachstum:

Hochindizierte Flächen wachsen aus dem Kristall heraus (grosses F_i -> grosses λ_i), niedrigindizierte Flächen wachsen aber sehr langsam. -> Bedeutung der Schraubenversetzungen für das Kristallwachstum: bilden unzerstörbare Stufen = Ansätze zum Wachstum.



Wachstumsspiralen um Schraubenversetzungen mit Goldbedampfung dekoriert



Anwendung: Energiekriterium für Schichtwachstum

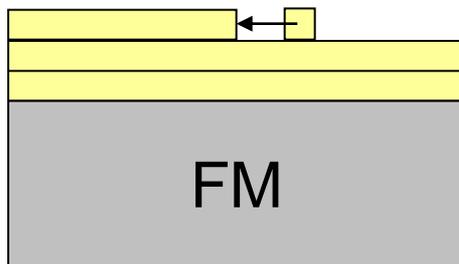
Einteilung drei Wachstumsmoden nach Bauer (1958):

- Frank-van der Merwe (FM): *Lagenwachstum*
- Volmer-Weber (VW): *Inselwachstum*
- Stransky-Krastanov (SK): *kombiniertes Lagen- und Inselwachstum, FM geht in VW über*

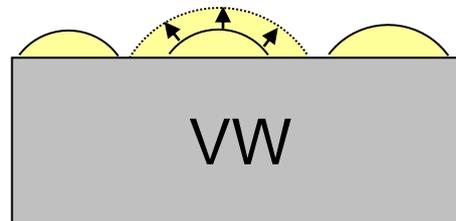
Energiekriterium nach Bauer (1958):

$$\Delta F = F_f + F_i - F_s$$

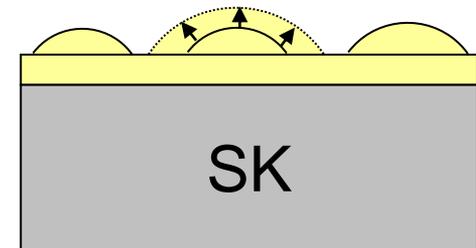
dabei ist F_f , F_i bzw. F_s die Freie Oberflächenenergie des Films, der Grenzfläche bzw. des Substrats



$$\Delta F \leq 0$$



$$\Delta F > 0$$

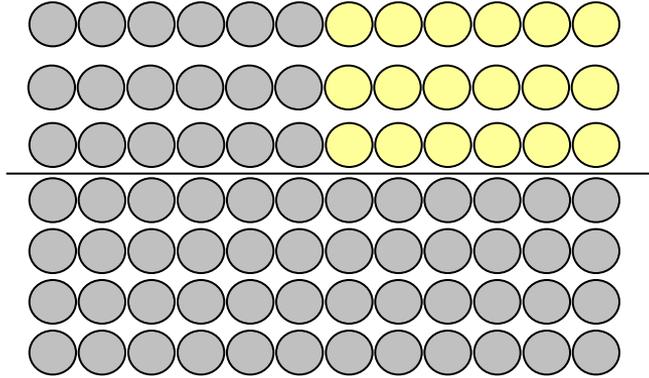


zuerst $\Delta F \leq 0$

dann $\Delta F > 0$

Struktur von Grenzflächen

Homoepitaxie

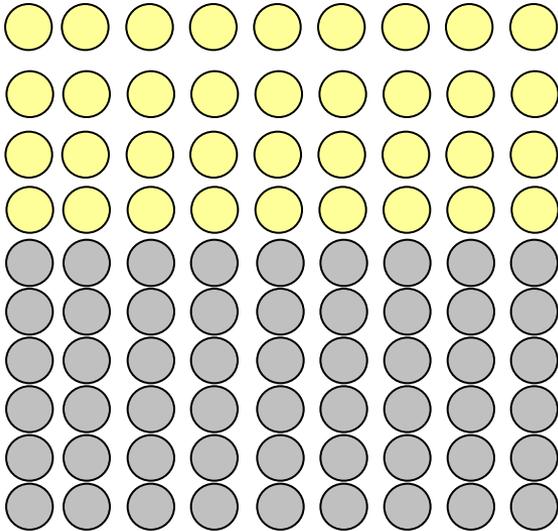


Heteroepitaxie

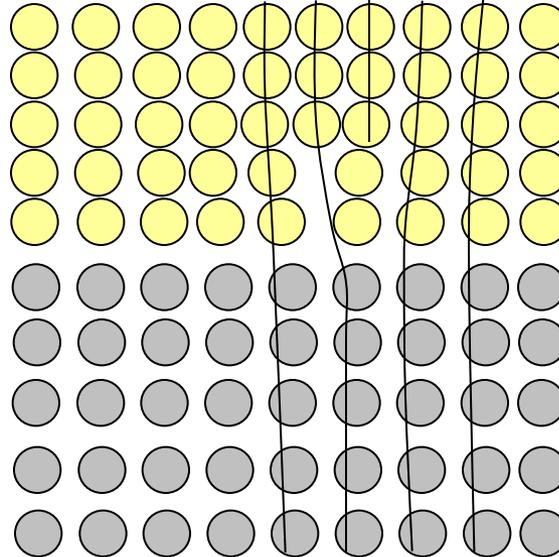
Schicht

Substrat

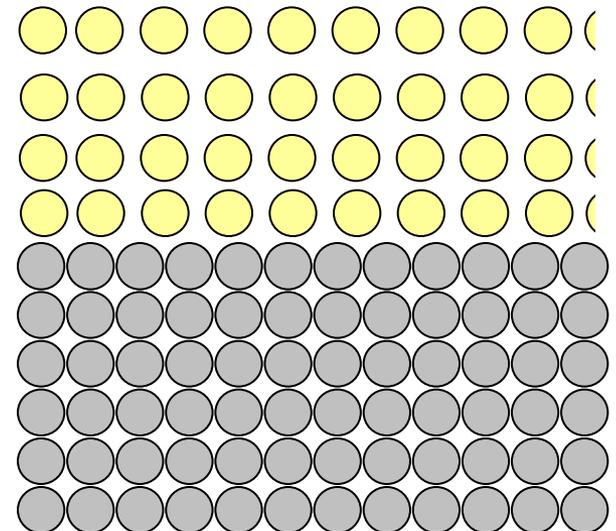
kohärent



semi-kohärent

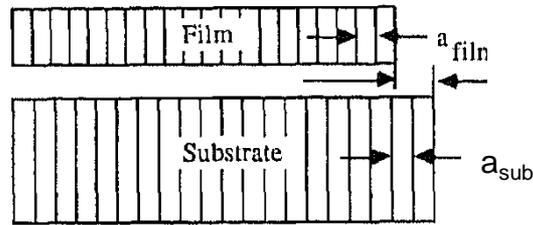


inkohärent



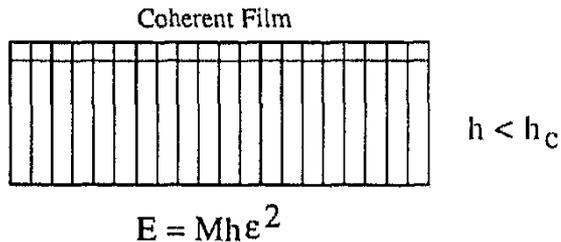
Versetzungen in epitaktischen Schichten auf einem Substrat

Wettbewerb zwischen elastischer Verzerrungsenergie des gedehnten Gitters des Films und der Linienenergie der Fehlpassungs-Versetzungen

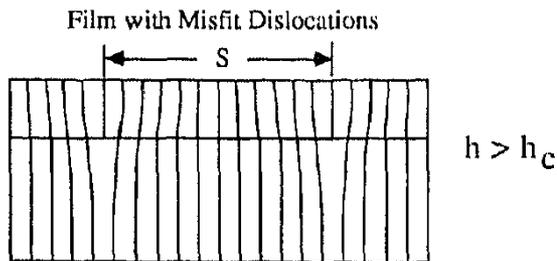


Nach Matthews and Blakeslee:

Kritische Schichtdicke h_c für Bildung von Misfitversetzungen



$$\frac{h_c}{\ln\left(\frac{\beta h_c}{b}\right)} = \frac{Gb}{4\pi(1-\nu)M\varepsilon}$$



G: Schubmodul
 M = E/(1-ν): biaxialer E-Modul
 ν: Poissonzahl
 S: Abstand der Misfit-Versetzungen
 b: Burgersvektor

$$U = Mh \left(\varepsilon - \frac{b}{S} \right)^2 + \frac{Gb^2}{4\pi(1-\nu)S} \ln\left(\frac{\beta h}{b} \right)$$

Binnendruck in kleinen Teilchen durch Oberflächenenergie

$$U_s = 4\pi r^2 F_s \quad p = \frac{1}{A} \frac{dU}{dr} = \frac{F_s 4\pi 2r}{4\pi r^2} = \frac{2F_s}{r}$$

Konsequenz: bei Rekristallisation „fressen“ grosse Körner kleine.

Zahlenbeispiel: sei $F_s = 2.1 \text{ J/m}^2$ (für γ -Fe) und $r = 10 \text{ nm} = 10^{-8} \text{ m}$, dann ist

$$b = \frac{10^{-8}}{4.5} = 2.2 \times 10^{-9} \text{ m} = 2.2 \text{ nm} = 2200 \text{ \AA}$$

$$\text{Fe: } E = 215 \text{ GPa}, \quad \nu = .28 \quad \kappa = \frac{E}{3(1 - 2\nu)} = 163 \text{ GPa}$$

$\sigma_y \approx .5 \text{ GPa}$ ist belanglos wegen angenommener Kugelgestalt

$$\rightarrow \frac{\Delta V}{V} = \frac{.42}{163} \approx 2.58 \times 10^{-3} \quad \frac{\Delta l}{l} = 8.6 \times 10^{-4}$$

Unter ca 10 nm ist die obige Rechnung nicht mehr gut verwendbar, weil in so kleinen Metallpartikeln besondere Elektroneneffekte auftreten, sodass Bindungsenergie, Oberflächenenergie etc nicht mehr die makroskopischen Werte haben.