

**EXPERIMENTE ZUR WACHSTUMSKINETIK
DEKAGONALER QUASIKRISTALLE**

Dissertation

der Fakultät für Geowissenschaften

der Ludwig-Maximilians-Universität München

GÖTZ MEISTERERNST
Zell/Mosel

1. Berichterstatter: Professor Dr. P. Gille

2. Berichterstatter: Professor Dr. F. Frey

Tag der mündlichen Prüfung: 20.11.2006

Meinen Eltern.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Quasikristalle	3
2.1	Beschreibung quasiperiodischer Strukturen	6
2.1.1	Projektionen und höherdimensionale Einbettung	6
2.1.2	Parkettierungen und Tilings	9
2.1.3	Phononen und Phasonen	19
2.2	Approximanten	20
2.3	Dekagonale Quasikristalle	22
2.3.1	Indizierung	23
2.3.2	cluster packing	28
2.3.3	inclined net planes	31
2.4	Auftreten und Stabilisierung quasikristalliner Phasen	33
2.4.1	Auftreten quasikristalliner Phasen	33
2.4.2	Stabilisierung quasikristalliner Phasen	33
2.5	Eigenschaften quasikristalliner Phasen	37
3	Kristallwachstum	39
3.1	Keimbildung	39
3.1.1	Homogene Keimbildung	40
3.1.2	Heterogene Keimbildung	42
3.2	Kristallwachstum	44
3.2.1	Wachstum bei atomar rauher Phasengrenze	44
3.2.2	Wachstum bei atomar glatter Phasengrenze	45
3.2.3	KOSSEL-Kristall	46
3.2.4	Wachstum quasiperiodischer Kristalle	47
3.3	Wachstumsmorphologie	47
3.3.1	Struktur und Morphologie	48
3.3.2	Gleichgewichtsform vs. Wachstumsformen	49
4	Ternäre Systeme	53
4.1	Allgemeines	53
4.1.1	Züchtung unterhalb eines binären Peritektikums	53
4.1.2	Übertragung auf ein ternäres Peritektikum	55
4.1.3	Segregation und konstitutionelle Unterkühlung	55
4.2	Al-Co-Ni	57

4.3	Al-Co-Cu	61
5	Züchtungsapparatur	63
6	Czochralski-Züchtungsexperimente	69
6.1	Die CZOCHRALSKI-Methode	69
6.2	Vorbereitende Arbeiten	72
6.2.1	Ausgangsmaterialien	72
6.2.2	Präparation der Schmelze	73
6.2.3	Keim- und Substratpräparation	74
6.3	Züchtungsexperimente	77
6.3.1	System Al-Co-Ni	77
6.3.2	System Al-Co-Cu	89
7	Czochralski-Abreißexperimente	97
7.1	Grundlagen	97
7.1.1	Instabilität des Meniskus	99
7.1.2	Auswertung	100
7.1.3	Fehlerbetrachtungen	100
7.2	Abreißexperimente	102
7.2.1	Zehnzählige Orientierung [00001]	102
7.2.2	Zweizählige Orientierungen [10000] und [10 $\bar{1}$ 00]	104
7.2.3	Geneigte Orientierungen	111
7.3	Benetzungsexperimente	112
7.3.1	Singuläre Grenzfläche (10000)	115
7.3.2	Komplexe Grenzfläche (10 $\bar{1}$ 00)	115
7.3.3	Ergebnis	116
8	Substratexperimente und thermischer Schock	117
8.1	Substratexperimente	117
8.1.1	Zehnzählige Orientierung [00001]	119
8.1.2	Zweizählige Orientierungen [10000] und [10 $\bar{1}$ 00]	121
8.2	Thermischer Schock	122
8.2.1	Axiale Temperaturverteilung und Temperatursprung	122
8.2.2	Charakterisierung der Realstruktur	124
9	Kugelwachstumsexperiment	129
9.1	Grundlagen	129
9.1.1	Weiterwachsen einer Einkristallkugel	129
9.1.2	Inkongruentes Schmelzen	131
9.1.3	Präparation	133
9.2	Kugelwachstumsexperiment	136

10 Kontaktwinkel und Oberflächenenergie	143
10.1 Grundlagen	143
10.1.1 Bestimmung der Oberflächenenergie	145
10.1.2 Oberflächenpräparation	146
10.1.3 Kontaktwinkelmessungen	147
10.2 Oberflächenenergie	149
11 Diskussion der Ergebnisse	153
11.1 Morphologie	153
11.1.1 CZOCHRALSKI-Züchtungs- und Substratexperimente	153
11.1.2 Kugelwachstumsexperiment	157
11.2 Wachstumskinetik	158
11.2.1 CZOCHRALSKI-Abreißexperimente	158
11.2.2 Kontaktwinkel und Oberflächenenergie	161
12 Zusammenfassung	165
Literaturverzeichnis	171
A Legende	181
B Experimente	183
C Konferenzbeiträge	185
Abbildungsverzeichnis	185
Tabellenverzeichnis	190

1 Einleitung

Mit der Entdeckung der Quasikristalle durch SHECHTMAN vor mehr als 20 Jahren wurde ein neues Ordnungsprinzip kondensierter Materie gefunden [She84]. Die in dem System Al-Mn gefundene Phase zeigt eine ikosaedrische Symmetrie, mit welcher die für einen Kristall im klassischen Sinne notwendige Translationssymmetrie in allen drei Raumrichtungen nicht vereinbar ist. Hier ist das neue Ordnungsprinzip die *Quasiperiodizität*, welche einen hohen Grad der Fernordnung bei fehlender Periodizität kennzeichnet. Anschließend wurde mit der Entdeckung dekadogonaler Quasikristalle im Jahre 1985 durch BENDERSKY [Ben85] gezeigt, dass die widersprüchlichen Prinzipien der periodischen und der aperiodischen Ordnung an einem Festkörper gemeinsam realisiert sein können. Diese so genannten *axialen* Quasikristalle sind aus Ebenen aufgebaut, in denen nur quasiperiodische Ordnung zu finden ist. Diese Ebenen sind entlang einer einzigen periodischen Achse gestapelt und bieten die Möglichkeit, den Einfluss periodischer und quasiperiodischer Ordnung auf physikalische Eigenschaften an einem einzigen Individuum zu untersuchen. Bis heute konnte in zahlreichen weiteren, vor allem intermetallischen Systemen, die Existenz dekadogonaler Quasikristalle nachgewiesen werden, wobei das ternäre System Al-Co-Ni zu den am besten charakterisierten Systemen gehört.

Aus zahlreichen Züchtungsexperimenten ist die ausgeprägte Wachstumsanisotropie dekadogonaler AlCoNi-Quasikristalle bekannt. Hier beobachtet man ein schnelleres Wachstum in Richtung der einzelnen, zehnzähligen Achse als senkrecht dazu in der Ebene der beiden symmetrisch nicht äquivalenten zweizähligen Richtungen. Da die gängigen Modellvorstellungen zum Wachstum periodischer Kristalle, welche auf dem Prinzip der Translationsperiodizität aufbauen, in den Richtungen quasiperiodischer Ordnung nicht mehr zur Anwendung kommen können, müssen neue Vorstellungen zur Erklärung des gehemmten Wachstums unter dieser Ordnung gefunden werden. Einen Ansatz zum Verständnis der Wachstumsmechanismen können dabei die so genannten *inclined net planes* geben. Dabei handelt es sich um Netzebenen, welche bezüglich der periodischen Achse *geneigt* angeordnet sind und somit ein Bindeglied zwischen der periodischen und aperiodischen Ordnung im Kristall darstellen. Anhand von Röntgenbeugungsexperimenten wurden für einige dieser *inclined net planes* starke Strukturamplituden bestimmt [Ste01], was auf eine morphologische Bedeutung dieser Strukturen für das Wachstum hindeutet. In Züchtungsexperimenten nach der CZOCHRALSKI-Methode konnten Flächen einiger Formen beobachtet werden, welche die morphologische Entsprechung dieser *inclined net planes* darstellen.

In der vorliegenden Arbeit soll die Kinetik des Wachstums dekadogonaler Quasikristalle am Beispiel der Phase $d\text{-Al}_{72}\text{Co}_9\text{Ni}_{19}$ untersucht werden. Zusätzlich wurden Züchtungsexperimente in dem verwandten ternären System Al-Co-Cu durchgeführt. Dort zeigt die dekadogonale Phase der Zusammensetzung $d\text{-Al}_{67.5}\text{Co}_{20.2}\text{Cu}_{12.3}$ entlang der aperiodischen Richtungen ebenfalls ein Wachstums-

1 Einleitung

verhalten, das noch engere kinetisch bedingte Grenzen zeigt. In beiden Systemen ist die dekadonale Phase nur aus einer nichtstöchiometrischen Schmelze darstellbar. Hier kommt ausschließlich das CZOCHRALSKI-Verfahren als Züchtungsmethode zur Anwendung. Diese Methode bietet die größten Möglichkeiten zur Beobachtung und Manipulation des Züchtungsprozesses. Anhand von Einkristallen, die in definierten Kristallorientierungen gezüchtet wurden, soll die unter dem Einfluss der Wachstumsanisotropie gebildete unterschiedliche Morphologie und die Beschaffenheit der Wachstumsfront an der Zweiphasengrenzfläche zwischen flüssiger und fester Phase betrachtet werden. Hier ist von besonderem Interesse, welche kristallographischen Formen $\{h_1h_2h_3h_4h_5\}$ an der Zweiphasengrenze l - s als Wachstumsflächen auftreten und ob Flächen *geneigter* Formen ($h_5 \neq 0$) eine morphologische Bedeutung für das Wachstum haben. Ein Kugelwachstumsexperiment, welches erstmals in einem intermetallischen System realisiert wurde, schließt die Experimente zur Wachstumsmorphologie der dekadonalen AlCoNi-Quasikristalle ab. Die Wachstumskinetik der dekadonalen Phase mit der o.g. Zusammensetzung wird mit Hilfe von Abreißexperimenten nach der ursprünglichen Idee von CZOCHRALSKI untersucht [Czo18]. Dabei werden die kinetischen Grenzen des Wachstums definierter Kristallorientierungen bestimmt, aus welchen die *flächenspezifische* maximale Kristallisationsgeschwindigkeit ermittelt werden kann. Diese Experimente werden durch die aus Kontaktwinkelmessungen bestimmten Oberflächenenergien ergänzt, aus welchen ebenfalls Aussagen über die Wachstumskinetik getroffen werden können.

2 Quasikristalle

In seiner Arbeit aus dem Jahre 1782 postuliert HAÜY, dass Kristalle streng periodisch aufgebaut sein müssen [Häu82]. Dies widerlegt DEHLINGER 1927 mit seinem Artikel über die von ihm benannten *Geistergitter* [Deh27]. Dabei handelt es sich um eine periodische Abweichung der Atome von einer translationsperiodischen Basisstruktur. Die erste Beobachtung einer *modulierten* Struktur verzeichneten JOHANSSON *et al.* im Jahre 1936 in dem System Au-Cu [Joh36]. Dabei wies die Auslenkung der Atome ein irrationales Verhältnis zur translationsperiodischen Grundstruktur auf, womit ein Kristall mit *nichtperiodischer* Atomanordnung gefunden war. Solche Strukturen werden als *inkommensurabel moduliert* bezeichnet und bilden eine erste Klasse von nichttranslationsperiodisch geordneten Atomen mit dennoch scharfen und diskreten Maxima im Röntgenbeugungsexperiment. Das Auftreten diskreter Beugungsmaxima bei dieser Klasse von Strukturen steht jedoch im grundsätzlichen Widerspruch zum fundamentalen Beugungsexperiment von v. LAUE *et al.* aus dem Jahre 1912, für dessen Interpretation für das Auftreten scharfer Reflexe eine streng periodische Anordnung von Atomen unumgänglich ist [Lau12]. Es lässt sich jedoch jeder inkommensurabel modulierten Struktur (IMS¹) eine gemittelte periodische Struktur (PAS²) zuordnen, sodass die Forderung nach einer periodischen Anordnung der Atome wieder erfüllt ist [Cer01]. Mit den intermediären Feldspäten sind von CHAO *et al.* die am häufigsten natürlich vorkommenden aperiodischen Kristalle gefunden worden [Cha40].

Mit der Entdeckung der ikosaedrischen Phase $i\text{-Al}_{86}\text{Mn}_{14}$ in einer schnell abgekühlten Probe durch SHECHTMAN *et al.* wurde der erste Kristall gefunden, der im Beugungsbild scharfe Reflexe *nichtkristallographischer* Symmetrie zeigt [She84]. Die gefundene fünfzählige Rotationssymmetrie ist nicht mit der Translationssymmetrie vereinbar, und die gültige Lehrmeinung der Kristallographie besagt, dass n -zählige Drehachsen, mit Ausnahme $n = 1, 2, 3, 4$ und 6 , in kristallinen Festkörpern nicht auftreten können.

Die Untersuchung der neu entdeckten Phase mittels Elektronenbeugung unter geeigneten Einstrahlrichtungen zeigte 6 fünfzählige, 10 dreizählige und 15 zweizählige Drehachsen. Diese Kombination von Symmetrieelementen ist charakteristisch für eine ikosaedrische Symmetrie. Translationsinvarianz besteht in keiner Orientierung, was nicht mit dem klassischen Verständnis vom translationssymmetrischen Aufbau der Kristalle in Einklang zu bringen ist. Die neu entdeckte Phase konnte der ikosaedrischen Punktsymmetriegruppe $m\bar{3}\bar{5}$ zugeordnet werden. Allerdings konnte der Phase aber auch keine gemittelte periodische Struktur zugewiesen werden, was für die Erzeugung diskreter Beugungsmaxima zwingend notwendig wäre. Diese Phase musste demnach ein

¹IMS = incommensurately modulated structure

²PAS = periodic average structure

neues Prinzip der Fernordnung besitzen. Von LEVINE und STEINHARDT wurde für diese neue Art der langreichweitigen Ordnung der Begriff *Quasiperiodizität* geprägt [Lev84].

In Abbildung 2.1 ist das erste Elektronenbeugungs-Diagramm des ersten ikosaedrischen Quasikristalls $i\text{-Al}_{86}\text{Mn}_{14}$ gezeigt [Cah01]. Die Einstrahlrichtung ist parallel einer der $\bar{5}$ -Achsen, wodurch sich das zehnzählige Beugungsbild ergibt. Es ist keinerlei Translationssymmetrie erkennbar; allerdings besteht zwischen den Beugungsmaxima einer Reihe eine Skalierungssymmetrie: Die Abstände der Reflexe einer Reihe stehen im Verhältnis des *Goldenen Schnittes* τ^3 zueinander. Die Indizierung der Reflexe unter Verwendung von drei reziproken Basisvektoren (hkl) gelingt nicht; hier müssen die Methoden der höherdimensionalen Kristallographie zum Einsatz kommen. Weitere

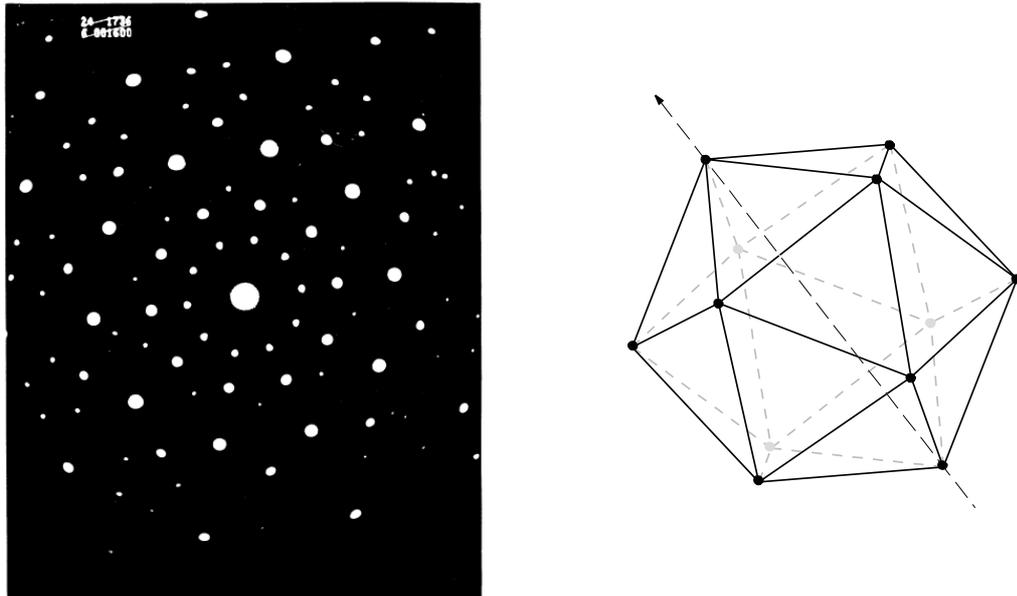


Abb. 2.1: Erstes Elektronenbeugungsdiagramm eines ikosaedrischen Quasikristalls (links). Es zeigt die „verbotene“ zehnzählige Rotationssymmetrie. Die Zeichnung (rechts) zeigt die Einstrahlrichtung parallel einer der $\bar{5}$ -Achsen des Ikosaeders (PSG $m\bar{3}5$) [Cah01].

Entdeckungen von Verbindungen mit nichtkristallographischen Rotationssymmetrien (acht, zehn- und zwölfzahlige Drehachsen) in den verschiedensten intermetallischen Systemen führten dazu, dass die Begriffsdefinition *Kristall* von der IUCr⁴ Commission on Aperiodic Crystals erweitert wurde [IUC92]:

„... by ‚crystal‘ we mean any solid having an essentially discrete diffraction diagram, and by ‚aperiodic crystal‘ we mean any crystal in which three dimensional lattice periodicity can be considered to be absent ...“

Somit ist ein Kristall durch das Auftreten scharfer und diskreter Maxima im Beugungsbild definiert. Dieser neuen Definition zufolge werden die Quasikristalle den aperiodischen Kristallen zugeordnet.

³ $\tau = 2 \cdot \cos 36^\circ = \frac{1}{2}(1 + \sqrt{5}) = 1.618034 \dots$

⁴International Union of Crystallography

Quasikristalle können je nach der Dimension ihrer quasiperiodischen Teilgitter in unterschiedliche Klassen eingeteilt werden. In Tabelle 2.1 ist eine Auswahl einiger Quasikristalle und ihre Zuordnung zu den verschiedenen Klassen wiedergegeben. Im Falle der ikosaedrischen Quasikristal-

Dimension d des Quasigitters	Symmetrie der Drehachse	Quasikristall-Klasse
1	-	Fibonacci-Sequenz
2	8	oktagonale Quasikristalle
2	10	dekagonale Quasikristalle
2	12	dodekagonale Quasikristalle
3	5	ikosaedrische Quasikristalle

Tab. 2.1: Klasseneinteilung der Quasikristalle. Alle bisher gefundenen Quasikristalle können entsprechend der Dimension d ihres Gitters zu den 1-, 2- oder 3-dimensionalen Quasikristallen gezählt werden.

le treten sechs 5-zählige Drehachsen auf; bei den oktagonalen, dekagonalen sowie dodekagonalen Quasikristallen hingegen existiert nur eine einzige nichtkristallographische Drehachse. Ihr Verlauf bestimmt die Stapelrichtung. Sie werden als *axiale* Quasikristalle zusammengefasst. Das Auftreten weiterer kristallographischer Drehsymmetrien bleibt davon unbeschadet. In Tab. 2.2 sind einige Beispiele quasikristalliner Phasen wiedergegeben.

Dimension d	Symmetrie der Drehachse	Quasikristall
1	Fibonacci-Sequenz	$\text{Al}_{65}\text{Co}_{15}\text{Cu}_{20}$, $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Mn}_{65}$ [He88]
2	8	$\text{Mn}_{82}\text{Si}_{15}\text{Al}_3$ [Wan88], Mn_4Si [Cao88]
2	10	Al_4Mn [Ben85], $\text{Al}_{65}\text{Co}_{15}\text{Cu}_{20}$ [Kuo88]
2	12	$\text{Cr}_{70.6}\text{Ni}_{29.4}$ [Ish85], V_3Ni_2 , $\text{V}_{15}\text{Ni}_{10}\text{Si}$ [Che88]
3	5	$\text{Al}_{86}\text{Mn}_{14}$ [She84], $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{15}$ [Tsa88]

Tab. 2.2: Einige Beispiele quasikristalliner Phasen. Die Referenzen verweisen auf die erste Beschreibung der jeweiligen Phase.

2.1 Beschreibung quasiperiodischer Strukturen

Schon vor der ersten Entdeckung quasikristallin geordneter Phasen war es nötig, die Strukturen inkommensurabel modulierter Kristalle mit Hilfe der von DE WOLFF bereits 1974 eingeführten höherdimensionalen Kristallographie zu beschreiben [Wol74]. Aktuellere, speziell auf die Erfordernisse zur Beschreibung dekadogonaler Strukturen angepasste Ansätze wurden von BAK erarbeitet [Bak85, Bak85a].

Quasiperiodische Strukturen entstehen durch die Projektion von Strukturen höherer Dimensionalität nd ($n > 3$) in den dreidimensionalen physikalischen Raum ($n = 3$). Einfache Hilfsmittel zu ihrem Verständnis sind Projektions- und Einbettungsmethoden sowie die Parkettierungsmethoden.

2.1.1 Projektionen und höherdimensionale Einbettung

Zur Konstruktion eines quasiperiodischen Gitters eignet sich der Projektionsformalismus. Er beschreibt den Schnitt eines höherdimensionalen Raumes mit einer Struktur geringerer Dimensionalität. Als Beispiel sei hier der Schnitt eines zweidimensionalen kubischen Gitters Z^2 mit einer eindimensionalen Struktur (Gerade) gezeigt (Abb. 2.2). Die (eindimensionale) Gerade repräsentiert den physikalischen Raum; sie schneidet das (zweidimensionale) Gitter (Abb. 2.2 links) mit einer rationalen Steigung ($m = \frac{1}{2}$). Es wird ein Untergitter mit einer festen Periodizität erzeugt. Hat die Gerade eine irrationalen Steigung ($m = \tau^{-1}$), so schneidet sie das Gitter nur im Ursprung (Abb. 2.2 rechts). Es wird kein periodisches Untergitter erzeugt.

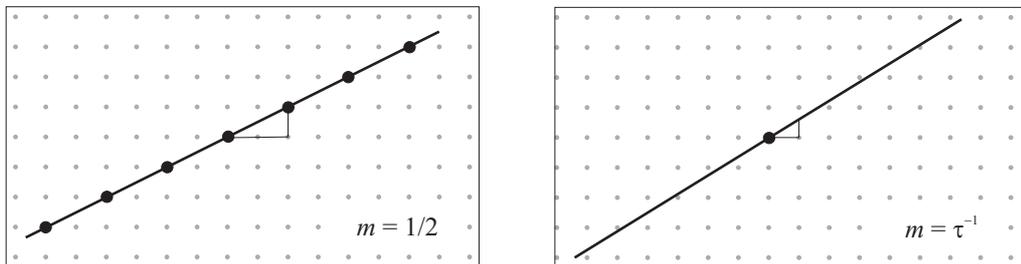


Abb. 2.2: Schnitte eines zweidimensionalen kubischen Hypergitters mit einer Ursprungsgeraden: Eine rationale Steigung ($m = \frac{1}{2}$) erzeugt ein periodisches Untergitter (links). Bei einer irrationalen Steigung $m = \tau^{-1}$ ($\tau^{-1} = 0.6180339\dots$) schneidet die Gerade das Gitter nur im Ursprung (rechts).

Streifenprojektionsformalismus

Zur Erzeugung eines eindimensionalen quasiperiodischen Gitters muss der zuvor beschriebene Formalismus erweitert werden. Abbildung 2.3 zeigt die Erzeugung einer eindimensional quasiperiodischen Sequenz mittels der Streifenprojektion aus dem zweidimensionalen Hyperraum Z^2 . Die zweidimensionale Einheitszelle entspricht dem Akzeptanzbereich W^2 . Er wird entlang der Achse

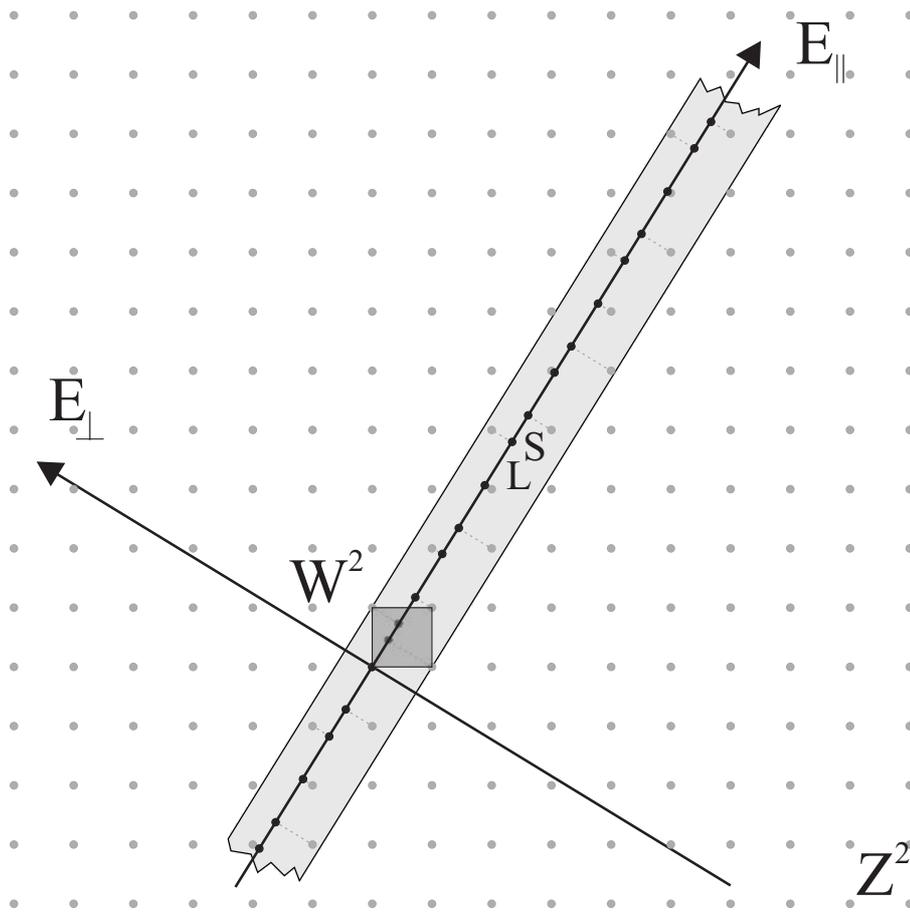


Abb. 2.3: Die Projektion einer zweidimensional periodischen Struktur durch einen irrationalen Schnitt erzeugt eine 1d-quasiperiodische Sequenz.

des Parallelraumes $E_{||}$ verschoben und alle Punkte aus Z^2 in dem überstrichenen Streifen (hellgrau schattiert) werden auf $E_{||}$ projiziert. Bei einer irrationalen Steigung von $E_{||}$ erhält man eine quasiperiodische Sequenz aus langen Segmenten L und kurzen Segmenten S . Für eine unendlich lange Abfolge von L und S ergibt sich für das Verhältnis des Auftretens beider Segmente ein Verhältnis entsprechend dem *Goldenen Schnitt* τ .

Fibonacci-Folge und Substitutionsregel

Die Fibonacci-Folge stellt eine unendliche Reihe von Zahlen dar, in der jedes Glied gleich der Summe der beiden vorangegangenen Zahlen ist:

$$F_{n+1} = F_n + F_{n-1} \quad (2.1)$$

Zur einer quasiperiodischen Anordnung gelangt man, wenn man anstelle der Zahlen zwei unterschiedlich lange Abschnitte L und S einsetzt. Die Längen der beiden Abschnitte stehen im Verhältnis

2 Quasikristalle

$\tau : 1$ zueinander. Setzt man in das Schema nach Gleichung 2.1 die Startwerte $F_1 = L$ und $F_2 = LS$ ein, so erhält man folgende Sequenz:

Schritt	Fibonacci-Zahl F_n	Sequenz
n	F_n	
1	1	S
2	1	L
3	2	LS
4	3	LSL
5	5	$LSLLS$
6	8	$LSLLSLSL$
7	13	$LSLLSLSLLSLLS$
8	21	\dots

Tab. 2.3: Die Entwicklung der Fibonacci-Folge. Für unendlich große Zahlen F_n entspricht das Verhältnis der Strecken L und S dem *Goldenen Schnitt* τ . Weil die Folge eine aperiodische Ordnung zeigt, ist sie zur Beschreibung eindimensionaler Quasikristalle geeignet.

Dieses Vorgehen entspricht der Anwendung einer Substitutionsvorschrift der Form

$$S \rightarrow L \text{ und } L \rightarrow LS$$

was allgemein mit einer Substitutionsmatrix M beschrieben werden kann:

$$M = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 1 \end{pmatrix} \quad (2.2)$$

Die vorgestellte Substitution entspricht einer Deflation, was einer Zerlegung der Sequenz in eine Abfolge der Streckenabschnitte L und S entspricht. Sie zeigt Selbstähnlichkeit auf verschiedenen Längenskalen. Die Substitutionsmatrix M entspricht einer vektoriellen Umschreibung der Deflationsregeln. Damit stellt diese Fibonacci-Abfolge einen mathematischen Ausdruck für den in Abbildung 2.3 konstruierten eindimensionalen Quasikristall dar. Für eine unendlich lange Fibonacci-Sequenz wird das Verhältnis der Anzahl von langen und kurzen Segmenten genau gleich τ . Diese Struktur ist von Relevanz, da z.B. in den Systemen Al-Co-Cu, Al-Cu-Mn und Al-Ni-Si eindimensionale Quasikristalle gefunden wurden [He88]. Sie zeigen in nur einer Richtung eine aperiodische Ordnung.

Höherdimensionale Einbettung

Die Substitutionsvorschrift mit den Regeln der Deflation bzw. Inflation können zur Generierung bekannter quasiperiodischer Strukturen wie die Fibonacci-Sequenz (siehe 2.3) oder eines Tilings

(siehe 2.6) verwendet werden. Sie versagt allerdings, wenn keine *a priori* Annahme über den Typ oder die Dekoration eines Quasigitters besteht.

Im Gegensatz dazu erlaubt es die Idee der *höherdimensionalen Einbettung*, alle möglichen quasiperiodischen Strukturen darzustellen. Sie erreicht dies, indem ein $3d$ -quasiperiodisches Gitter in ein nd -periodisches Euklidisches Gitter transformiert wird, welches letztlich Träger der Fouriertransformation ist. Die Methode wurde erstmals von BAK und JANSSEN auf Quasikristalle angewendet [Bak86, Jan86].

Methode der atomaren Hyperflächen

Am Beispiel der Erzeugung der eindimensionalen Fibonacci-Sequenz sei das Prinzip der höherdimensionalen Einbettung gezeigt:

Das Quasigitter einer $1d$ -quasiperiodischen Struktur wie der Fibonacci-Folge ist aus zwei unterschiedlich langen Vektoren (L, S) aufgebaut. Es kann unter Verwendung zweier reziproker Gittervektoren \mathbf{a}_1^* und \mathbf{a}_2^* , welche das translationssymmetrische Gitter Z^2 aufspannen, ganzzahlig indiziert werden (Abb. 2.3). Folglich ist das Quasigitter in den höherdimensionalen Raum R^2 eingebettet.

Dies führt zu einer alternativen Beschreibungsmöglichkeit für quasikristalline Strukturen, welche als *Methode der atomaren Hyperflächen* neben der Streifenprojektionsmethode mit den Substitutionen verwendet werden kann. Die atomaren Hyperflächen stellen die Komponente des Senkrechtraumes E_\perp der Hyperatome dar und sind die Verteilungsfunktion der Atome im physikalischen Raum. Als Hyperatom bezeichnet man die Invers-Fouriertransformierte der Struktur faktoren.

Zur anschaulichen Darstellung der Methode wird das aus Abb. 2.3 bekannte zweidimensionale Gitter Z^2 betrachtet. Es wird jedem Gitterpunkt eine atomare Hyperfläche H angeheftet. Sie entspricht so der Rauminversion des Akzeptanzbereiches W bei der Streifenprojektionsmethode. Die quasiperiodische Struktur wird durch alle vom Parallelraum E_\parallel geschnittenen Hyperflächen erzeugt; in Abb. 2.4 ist dies grafisch dargestellt. Bei der Methode der atomaren Hyperflächen handelt es sich um eine Rauminversion der Streifenprojektionsmethode. Sie stellt damit eine Umformulierung des Streifenprojektionsmechanismus dar und kann ebenso zur Beschreibung quasiperiodischer Strukturen verwendet werden. Auch hier bewirkt die Skalierungssymmetrie, dass die Indizierung der erhaltenen Fibonacci-Sequenz nicht eindeutig gelingt. Die Skalierung der Gitterparameter der zweidimensionalen Struktur mit einer Potenz von τ belässt die Lage der Atome der Sequenz im direkten Raum sowie die Lage der Reflexe im reziproken Raum äquivalent zur Ausgangsbasis.

2.1.2 Parkettierungen und Tilings

Analog zur gezeigten Konstruktion eines eindimensionalen Quasikristalls (Kap. 2.1.1) können auch quasiperiodische Strukturen höherer Dimensionalität erzeugt werden. Ausschlaggebend ist jeweils die Dimension des Raumes, in die das Gitter des Quasikristalls eingebettet ist, d.h. in welchem n -dimensionalen Raum der Quasikristall eine periodische Struktur zeigt. Dementsprechend ist die

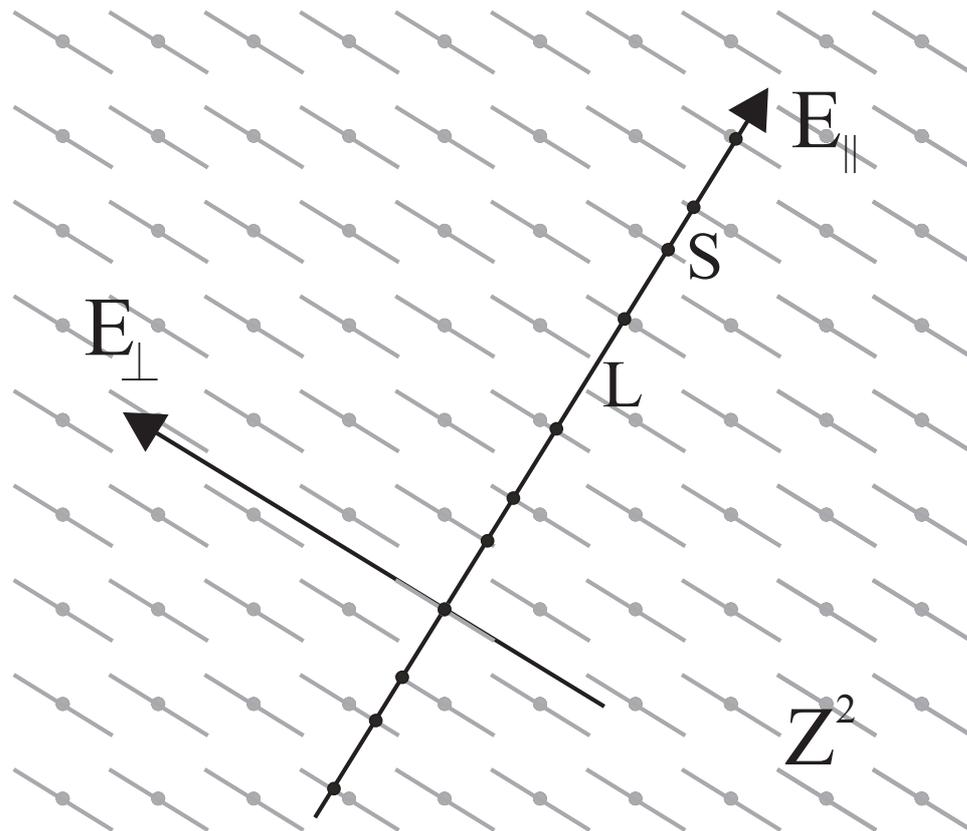


Abb. 2.4: Die Erzeugung der Fibonacci-Kette als $1d$ -quasiperiodische Struktur. Die Atompositionen erhält man als Schnitt der atomaren Hyperflächen mit dem physikalischen Raum E_{\parallel} .

Konstruktion von $2d$ - und $3d$ -Quasikristallen möglich. Das $2d$ -Penrose-Tiling eignet sich wegen seiner in zwei Dimensionen quasiperiodischen Ordnung und der fünfzähligen Orientierungssymmetrie zur Beschreibung des Quasigitters dekadonaler Quasikristalle.

$2d$ -Penrose-Tiling

Zu einem zweidimensionalen quasiperiodischen Gitter gelangt man, indem man den $4d$ -Hyperraum mit einer $2d$ -Ebene schneidet [Pen74]. Die Projektion dieses Schnittes auf die $2d$ -Ebene des physikalischen Raumes erzeugt eine Ebene mit quasiperiodischer Ordnung ihrer Bauelemente. Eine solche nichttranslationsperiodische Anordnung von Atomen bildet ein quasiperiodisches zweidimensionales Gitter. Zur Beschreibung dieses quasiperiodischen Gitters muss eine passende Einheitszelle zu seiner lückenlosen und überlappungsfreien Bedeckung gefunden werden. In der klassischen Kristallographie kann jede zweidimensional periodische Anordnung von Atomen mit Einheitszellen bzw. Kacheln (engl.: *tiles*) der Zähligkeit 2, 3, 4 oder 6 lückenlos bedeckt werden. Grundvoraussetzung dafür ist die Translationsperiodizität, welche im Falle der quasiperiodischen Ordnung jedoch nicht vorhanden ist.

Dieses Problem wurde von PENROSE bereits vor der ersten Entdeckung der Quasikristalle gelöst [Pen74]: Werden zwei unterschiedlich geformte Kacheln als „Einheitszellen“ zugelassen, kann eine Ebene lückenlos und überlappungsfrei bedeckt werden. Die Anordnung der Kacheln untereinander folgt dabei strengen Anlegeregeln (engl.: *matching rules*). Das sich dabei ergebende Muster zeigt nichtkristallographische Symmetrie bei fehlender Translationssymmetrie. Wie Abb. 2.5 zeigt,

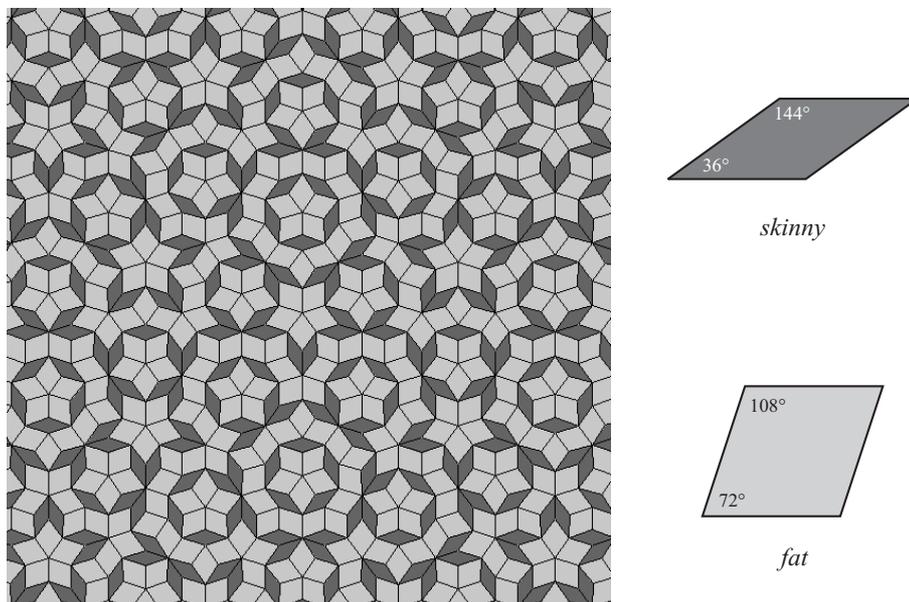


Abb. 2.5: Die Einheitszellen des Penrose-Tilings werden durch zwei Rauten (*skinny*, *fat*) gebildet. Es dekoriert die quasiperiodische Ebene lückenlos und überlappungsfrei.

werden für die Bedeckung der aperiodischen Ebene im Falle des Penrose-Tilings zwei verschiedene Rauten verwendet. Dabei handelt es sich um eine dünne (engl.: *skinny*) sowie eine dicke (engl.: *fat*) Raute. Beide Rauten besitzen die gleiche Kantenlänge a_r ; sie weisen jedoch unterschiedlich spitze Winkel von 36° bzw. 72° auf. Ihre Symmetrie entspricht der ebenen Punktgruppe $mm2$.

Bei einem wahllosen Aneinanderlegen der beiden Rauten würde keine quasiperiodische Anordnung entstehen. Immer wieder wären Anordnungen auffindbar, die periodische Sequenzen und klassische Rotationssymmetrien zeigen. Um dies von vorneherein zu vermeiden, müssen bestimmte Anlegeregeln gelten. Sie werden durch eine geeignete Markierung der Rauten realisiert. Im vorliegenden Beispiel sind die gegenüberliegenden Kanten der Rauten jeweils durch einfache oder doppelte Pfeilspitzen dekoriert, was die Symmetrie der Rauten auf die ebene Punktgruppe m reduziert. Die Anlegeregeln lauten, dass nur von gleichen Symbolen markierte Kanten aneinander gelegt werden dürfen. Die strenge Einhaltung dieser Vorschrift erzeugt das sogenannte perfekte Penrose-Tiling (engl.: *perfect Penrose tiling*). In Abb. 2.6 ist die Markierung der Rauten sowie ein Ausschnitt aus einem unter Einhaltung der Anlegeregeln erzeugten perfekten Penrose-Tiling gezeigt. Die Abbildung zeigt eine weitere Eigenschaft des Penrose-Tilings: Wie die eindimensionale quasiperiodische Struktur (Kap. 2.1.1) besitzt auch das zweidimensionale Penrose-Tiling eine Selbstähnlichkeit seiner Struktur. Die gleichen Bausteine des Tilings können derart miteinander

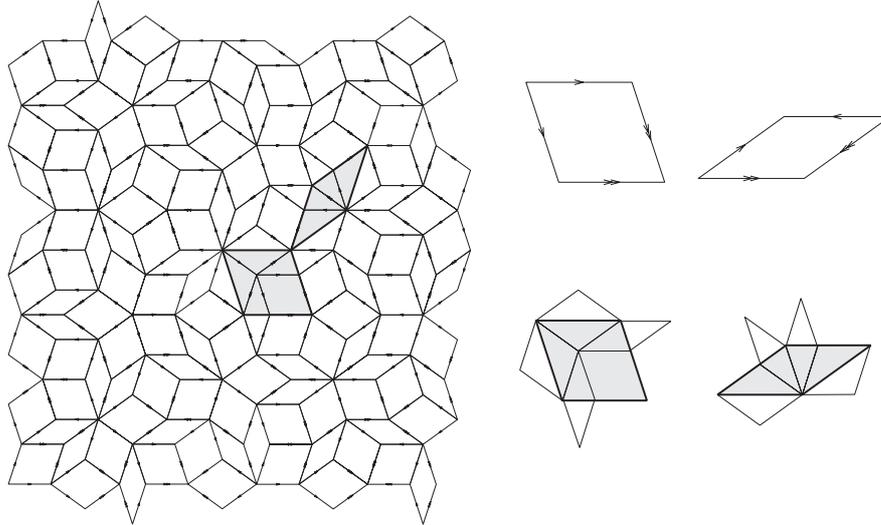


Abb. 2.6: Die Anlegeregeln werden durch die Pfeile markiert: Nur Kanten gleicher Dekoration dürfen aneinander gelegt werden. Die grau hinterlegten Rauten werden bei der Deflation in je einen Satz dicker und dünner Rauten zerlegt. Es geschieht eine Reskalierung um den Faktor τ (nach [Nel85]).

kombiniert oder zerlegt werden, dass wieder ein Tiling gleicher lokaler Konfiguration auf einer anderen Größenskala entsteht. Auch hier wird durch Deflation bzw. Inflation (umgekehrter Vorgang) ein um dem Faktor τ bzw. τ^{-1} reskaliertes Muster erzeugt. Den Zustand vor der Deflation zeigen die grau hinterlegten Rauten. Sie werden in einen entsprechenden Satz von dicken und dünnen Rauten zerlegt. Die Kantenlängen der Rauten vor und nach der Deflation stehen im Verhältnis $\tau : 1$.

Neben dem hier beschriebenen Penrose-Tiling existieren weitere Modelle zur Beschreibung quasiperiodischer Strukturen. Die Zuordnung eines Tiling-Modells zu einer quasikristallinen Struktur ist nicht eindeutig, da ihr eine unendliche Anzahl an Quasigittern zugeordnet werden können. Am Beispiel einer atomar aufgelösten z -Kontrast-STEM-Aufnahme der dekadagonalen Phase Al_3Ni kann dies deutlich gemacht werden [Abe02]. Die Abbildung zeigt die Dekoration der Ebene mit dem *Gummelt-Dekagon* sowie mit dem *HBS-Tiling* (engl.: *hexagon boat star*). Mit dem Modell des *Gummelt-Dekagons* hat GUMMELT gezeigt, dass dies auch unter Verwendung einer einzigen Kachelart gelingt (Abb. 2.7). Dies funktioniert allerdings nur, wenn Überlappungen möglich sind. Die Anlegeregeln sind hier so gewählt, dass sich benachbarte Zehnecke zu einem gewissen Teil überschneiden [Gum96]. Im Falle des *HBS-Tilings* wird die Ebene mit drei verschiedenen Kacheln dekoriert [Kra03].

Vertex-Konfigurationen

Den Bezug zwischen einem Tiling-Muster und der atomaren Struktur eines Quasikristalls erkennt man, wenn man die Eckpunkte des Tilings als die Atompositionen der bedeckten Ebene betrachtet.

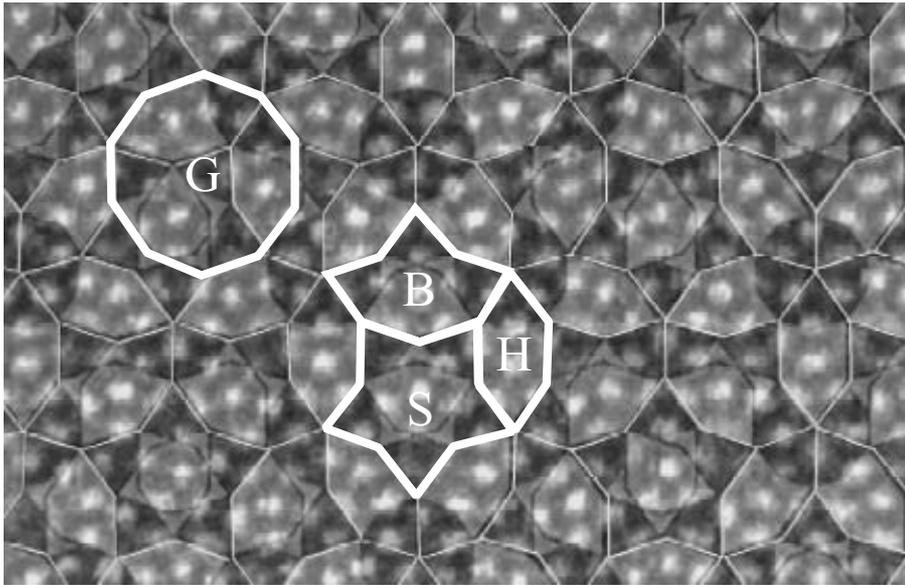


Abb. 2.7: Die dekadonale Phase Al_3Ni in atomarer Auflösung (z -Kontrast-STEM-Aufnahme). Die Anordnung der Atome kann neben dem *Gummelt-Decagon-Modell* (G) auch mit dem *HBS-Tiling-Modell* (H, B, S) dekoriert werden (Bildbreite 10 nm).

Ersetzt man die Anlegeregeln durch interatomare Wechselwirkungen, kann man zu einem ersten Wachstumsmodell für Quasikristalle gelangen. Das Modell des Penrose-Tiling eignet sich im Besonderen zur Beschreibung axialer Quasikristalle, welchen die Stapelung quasikristallin geordneter Ebenen entlang einer einzigen periodischen Achse gemein ist. Die sogenannten *Vertices* bilden für sich ein quasiperiodisches Punktmuster. Alle Punkte dieses Musters lassen sich durch Linearkombination der $(4+1)$ Basisvektoren ganzzahlig indizieren. Die Vektoren sind parallel zu den Kanten der Rauten orientiert.

Unter Einhaltung der Anlegeregeln ergeben sich beim Penrose-Tiling acht unterschiedliche Möglichkeiten zur Kombination der beiden Kacheltypen um eine gemeinsame Ecke. Damit sind acht Vertexkonfigurationen definiert, welche in Abb. 2.8 dargestellt sind. Aus diesem endlichen Satz von erlaubten Vertexkonfigurationen lassen sich lokale Anlegeregeln ableiten.

Zum näheren Verständnis sind die von INGERSENT eingeführten Definitionen hilfreich [Ing91]:

1. *starke* Anlegeregeln erzwingen ein quasiperiodisches Tiling
2. *perfekte* Anlegeregeln erzwingen ein Tiling einer einzigen LI-Klasse (LI-Klasse: lokal isomorphe Klasse; jeder endliche Ausschnitt des Tilings lässt sich im unendlich großen Tiling wiederfinden)
3. *lokale* Anlegeregeln erzeugen aus einem endlich großen Ausschnitt eines Tilings durch Anlegen von Kacheln ein unendlich großes Tiling

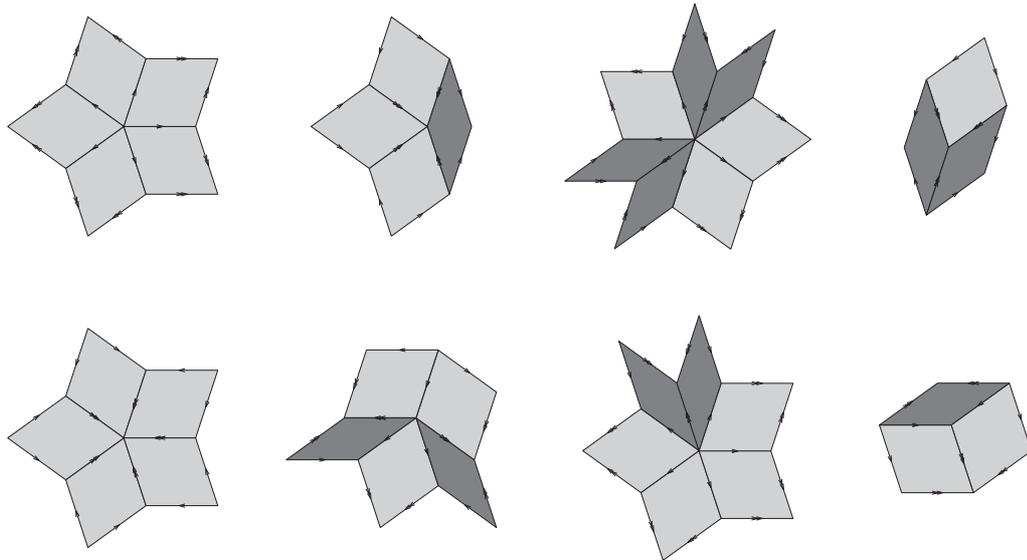


Abb. 2.8: Die acht erlaubten Vertexkonfigurationen des $2d$ -Penrose-Tilings. Aus ihnen lassen sich die Anlegeregeln ableiten (nach [Soc91]).

Unter Berücksichtigung dieser Definitionen kann man ersehen, ob aus den gegebenen Bausteinen ein perfektes quasiperiodisches Tiling erzeugt werden kann und den Anlegeregeln eine Bedeutung im Sinne der interatomar wirkenden Kräfte für das Wachstum eines Quasikristalls zukommt.

Die Anwendung der Definitionen zeigt, dass es sich bei dem in Abb. 2.6 gezeigten Penrose-Tiling um *perfekte* Anlegeregeln aber nicht um *lokale Wachstumsregeln* handelt. Deutlich wird dies bei dem Versuch ein Tiling allein anhand der Anlegeregeln aufzubauen: Es treten Vertexkonfigurationen auf, welche die Orientierung der nächsten anzulegenden Kacheln erzwingen. Diese Konfigurationen werden als *forced edges* bezeichnet (Abb. 2.9) [Soc91]. Im weiteren Verlauf tre-

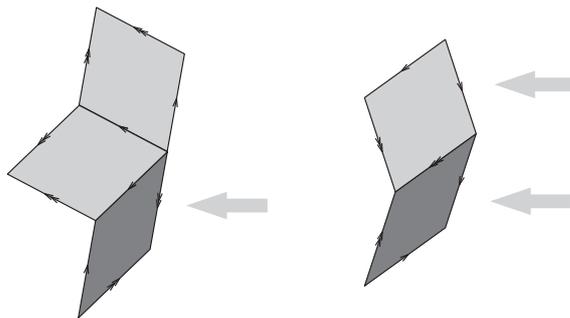


Abb. 2.9: An den *forced edges* gibt es nur eine Möglichkeit zum Anlegen weiterer Kacheln (nach [Soc91]).

ten auch unter strenger Einhaltung der Anlegeregeln Konfigurationen auf, die zwei Möglichkeiten zum Anlegen einer weiteren Kachel geben. Solche Stellen werden als sogenannte *marginal edges*

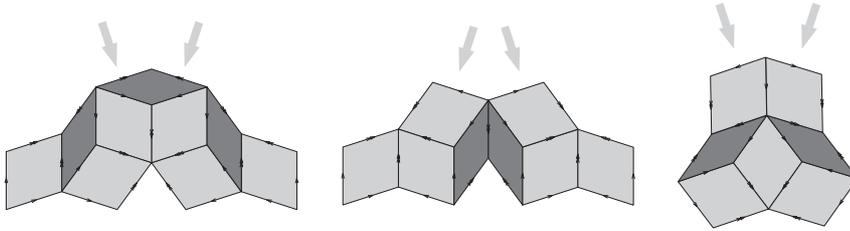


Abb. 2.10: Die *marginal edges* bieten zwei Möglichkeiten zur Anlagerung einer weiteren Kachel. Falsches Anlegen führt zu einem Baufehler (*phason disorder*) (nach [Soc91]).

bezeichnet und sind in Abb. 2.10 dargestellt. Wird hier die nächste Kachel falsch orientiert angelegt, entsteht ein *Phasonen-Unordnung* genannter Baufehler (siehe 2.1.3). Auf das Wachstum eines realen Quasikristalls übertragen würde dies bedeuten, dass ein nicht passendes Atom bzw. atomarer Cluster angelagert wird [Soc91]. Beim weiteren Anlegen von Kacheln gemäß der Anlegeregeln stößt man auf Vertexkonfigurationen, welche die Fortführung des Tilings nach den Regeln für *forced edges* nicht ermöglichen. Solche Konfigurationen werden als tote Außenränder (engl.: *dead surfaces*) bezeichnet.

An den *dead surfaces* ist das „Weiterwachsen“ des Tilings gehemmt. Es kann jedoch durch das Anlagern bestimmter Kombinationen von Kacheln, was mit Verletzungen der Anlegeregeln verbunden ist, wieder fortgesetzt werden. Dazu können an den Ecken der *dead surfaces*, die als *marginal* betrachtet werden können, sogenannte *72°-tiles* angelegt werden. Sie bieten ihrerseits *forced edges* und ermöglichen *forced growth* bis zum Erreichen der nächsten *dead surfaces*, wo sich der Vorgang wiederholt. Die Situation an einem durch *dead surfaces* begrenzten Tiling ist in Abb. 2.11 dargestellt. Die fünf möglichen Konfigurationen an den Ecken der *toten Außenränder* sind mit Winkelangaben abgebildet. Es kommen ausschließlich Vertexkombinationen vor, deren Winkel ein ganzzahliges Vielfaches von 36° bzw. 72° bilden. Auf der rechten Seite ist ein Wurmsegment (engl.: *worm*) eingefügt. Diese Rautenkombination nimmt im Penrose-Tiling eine besondere Stellung ein. Ein Wurm ist eine Struktur, in der alle Rauten zueinander parallele Kanten aufweisen. Sie treten als unregelmäßige Streifen auf und markieren äquidistante Linien mit einem Abstand d im Penrose-Tiling. Die Linien treten in Form von fünf Systemen auf, die sich unter einem Winkel von 72° schneiden (Abb. 2.12). Damit besitzt das System eine langreichweitige fünfzählige Orientierungssymmetrie. Den Streifen kommt im zweidimensionalen Quasigitter eine vergleichbare Bedeutung zu wie den Netzebenen in einem klassischen Kristall. Sie sind für die Entstehung scharfer Reflexe im Beugungsbild verantwortlich. Zudem treten im Penrose-Tiling regelmäßige Zehnecke auf. Sie entsprechen einander in ihrer Orientierung. Jedes Zehneck besteht aus jeweils fünf dicken und dünnen Rauten. Eine weitere Symmetrieeigenschaft des Penrose-Tilings ergibt sich daraus, dass die Rauten nur Winkel aufweisen, welche ganzzahlige Vielfache von 36° darstellen. So weisen die Kanten der Rauten zu regelmäßigen Zehneckern [Nel85].

Beginnt das Wachstum eines Tilings an speziellen Kernen, so wird die Bildung von *toten Außenrändern* vermieden. Ein solcher Kern ist z.B. das *Decapod*. Es verletzt selbst die Anlegeregeln, bietet aber nur *forced edges* an seiner Außenseite und erzwingt so ein Tiling ohne weitere *dead*

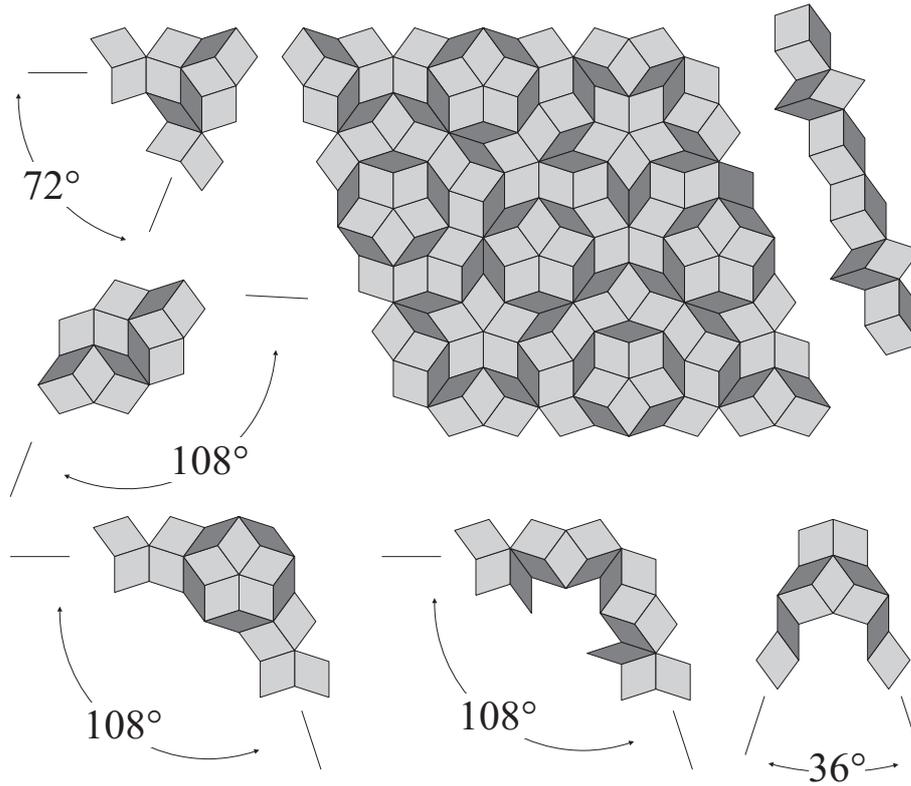


Abb. 2.11: Ein Cluster eines Penrose-Tilings ist durch *dead surfaces* begrenzt. Durch Anlegen von 72° -tiles an die Ecken der *dead surfaces* werden *forced edges* generiert; sie ermöglichen weiteres Anlegen und Wachsen (nach [Soc91]).

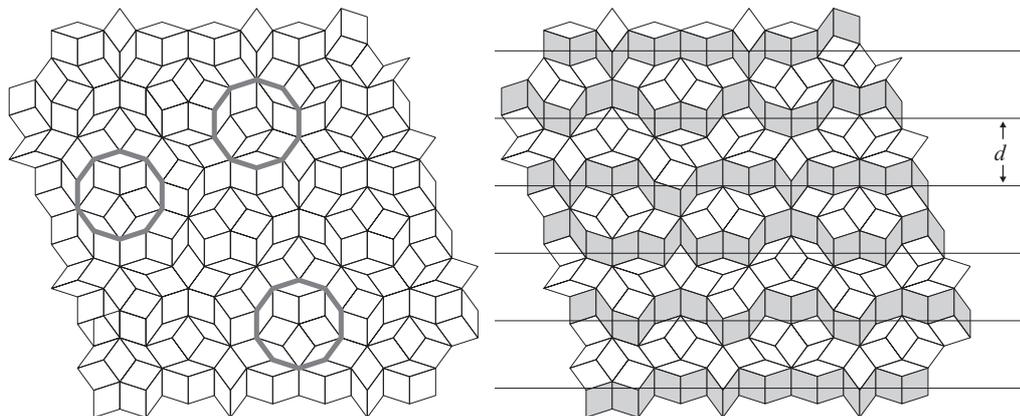


Abb. 2.12: Drei regelmäßige Zehnecke sind hervorgehoben (links). Sie zeigen die gleiche Orientierung. Ein System äquidistanter Linien im Penrose-Tiling ist markiert (rechts). Es wird durch gleichorientierte *Würmer* bestimmt. Fünf solcher Systeme schneiden sich unter 72° (nach [Nel85]).

surfaces. Das Tiling kann unendlich wachsen. Das Innere des *Decapod* kann allerdings nur unter Verletzung der Anlegeregeln gefüllt werden (nach [Soc91]). In Abb. 2.13 ist ein solches *Decapod* gezeigt.

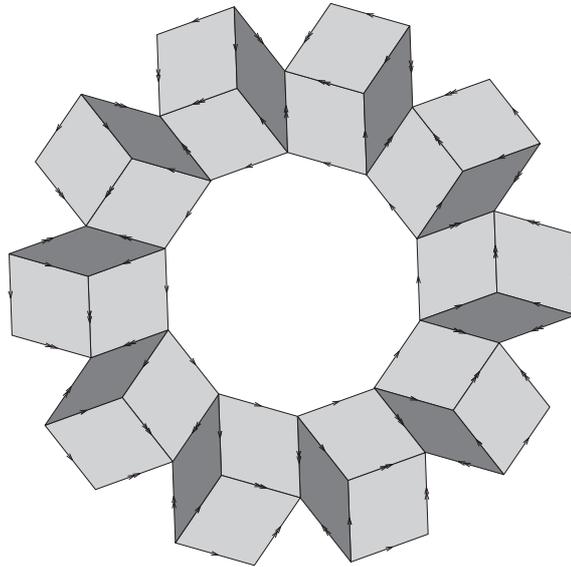


Abb. 2.13: Das Decapod ist ein Kern für das Wachstum eines Tilings ohne *dead surfaces* (nach [Soc91]).

Penrose-Tiling vs. random tiling

Als alternatives Modell zum Penrose-Tiling und seiner strengen Reglementierung führten ELSER und HENLEY das *random tiling* (Zufallsparkettierung) ein [Els85, Hen88]. Ein *random tiling* wird erzeugt, indem die Kacheln an ihren Eckpunkten aneinander gelegt werden oder in einem Penrose-Tiling eine Reihe von *Flips* (siehe 2.1.3) durchgeführt werden. Eine weitere Vorschrift existiert nicht. Dadurch besitzt das so entstandene Muster einen geringeren Ordnungsgrad als das des Penrose-Tilings, welches auch *deterministisches Tiling-Modell* genannt wird. Als Folge können für das Beugungsbild eines Quasikristalls nach dem *random tiling*-Modell endliche Halbwertsbreiten der Reflexe erwartet werden. Zudem besteht es nicht mehr ausschließlich aus Bragg-Reflexen; es zeigen sich auch Phänomene diffuser Streuung.

Energetisch betrachtet besitzt das *random tiling* eine größere Entropie S als das deterministische Penrose-Tiling, dessen Entropie gleich Null ist. Daher ist die GIBBS'sche Freie Enthalpie $G = H - T \cdot S$ eines dem *random tiling* entsprechenden Quasikristalls durch den entropischen Beitrag $T \cdot S$ vermindert. Der Grad der Verminderung steigt mit der Temperatur T , wonach ein Quasikristall nach dem *random tiling*-Modell entropisch stabilisiert sein kann [Hol94].

Das deterministische Tiling-Modell und das *random tiling*-Modell stehen in der Diskussion um die Beschreibung realer quasikristalliner Phasen in Konkurrenz. Für das *random tiling*-Modell ste-

hen die Beobachtungen einiger nur bei hohen Temperaturen stabiler Quasikristalle zur Verfügung. Sie zerfallen beim Abkühlen in eine kristalline Phase [Dub91, Hir91]. Die experimentellen Beobachtungen dazu wurden allerdings in nur einer kleinen Zahl von Legierungssystemen gemacht, und es hat aus heutiger Sicht nicht den Anschein, dass der Zerfall in allen quasikristallbildenden Systemen auftritt. Bei eigenen Züchtungsexperimenten im System d -Al-Co-Cu konnte die Beobachtung von GRUSHKO bestätigt werden, dass das Existenzgebiet der dekadonalen Phase mit sinkender Temperatur wandert bzw. sich einengt [Gru93, Mei06]. Näheres hierzu siehe Kap. 4.3 (Ternäre Systeme, Al-Co-Cu).

3d-Penrose-Tiling

Die Erweiterung der Methode zur dreidimensionalen Parkettierung quasiperiodischer Anordnungen lieferten DE BRUIJN [Bru81, Bru81a] und KRAMER [Kra82]. Mit einem optischen Beugungsexperiment konnte MACKAY zeigen, dass das Fourier-Spektrum einer Penrose-Parkettierung diskrete Maxima zeigt [Mac82]. Das entstandene Beugungsbild entsprach keiner der kristallographischen Ebenengruppen. Hier wird ein sechsdimensionaler hyperkubischer Raum mit dem dreidimensionalen physikalischen Raum geschnitten [Ste99a].

Entsprechend dem Aufbau eines zweidimensionalen Quasigitters (Penrose-Tiling) gelingt auch der Aufbau eines dreidimensionalen Quasigitters unter Verwendung von zwei verschiedenen Bauelementen. Nach der von KRAMER und NERI vorgeschlagenen Methode wird ein Quasigitter mit ikosaedrischer Symmetrie aus zwei verschiedenen Rhomben aufgebaut [Kra84]. Dieses Modell wird auch 3d-Penrose-Tiling oder *Ammann-Tiling* genannt und ist das dreidimensionale Analogon zum 2d-Penrose-Tiling [Yam88]. Die Einheitszellen werden aus Rhomboedern mit Winkeln von 63.47° und 116.53° gebildet. Beide Rhomboeder haben die gleiche Kantenlänge a_r . Sie werden als *dickes* und *flaches Kramerpolyeder* bezeichnet (Abb. 2.14); ihre Volumina stehen im Verhältnis $\tau : 1$.

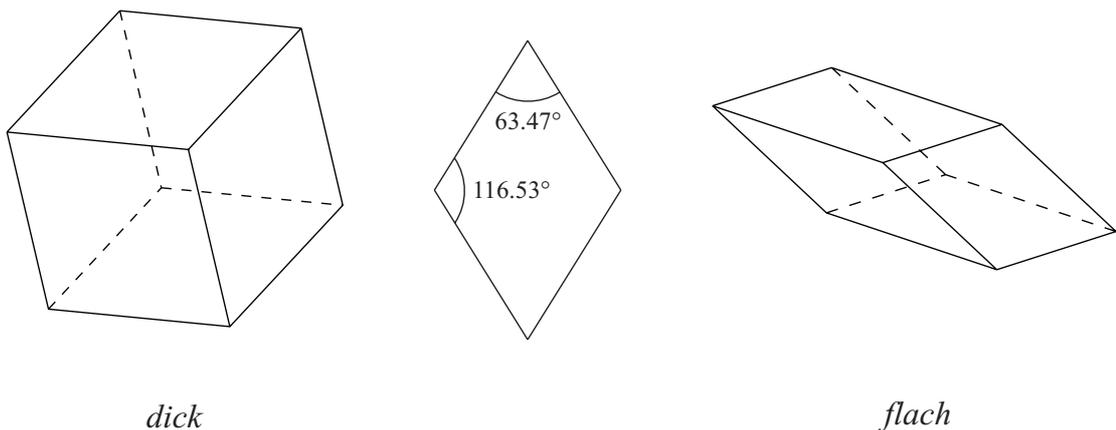


Abb. 2.14: Das *dicke* und das *flache* Kramerpolyeder in perspektivischer Ansicht. Sie besitzen die gleiche Kantenlänge a_r .

Aus der Kombination von jeweils zehn dicken und flachen Kramerpolyedern entsteht ein *Rhombentriakontaeder*. In Abb. 2.15 ist seine räumliche Darstellung gezeigt. Es besitzt ikosaedrische Symmetrie und ist die $3d$ -Entsprechung des $2d$ -Penrose-Tiling.

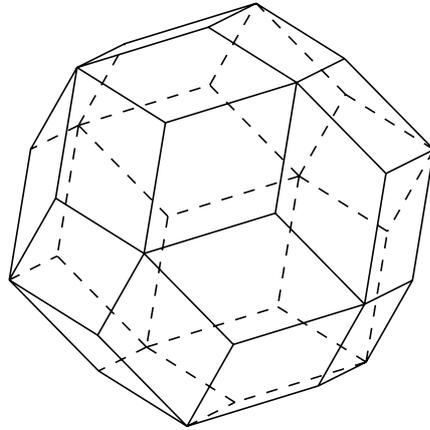


Abb. 2.15: Für das dreidimensionale Penrose-Tiling gilt das Rhombentriakontaeder mit seiner ikosaedrischen Symmetrie als Akzeptanzvolumen. Es ist aus jeweils zehn *dicken* und *flachen Kramerpolyedern* aufgebaut.

2.1.3 Phononen und Phasonen

Quasikristalle unterscheiden sich von periodischen Strukturen im atomaren Aufbau. Mit den so genannten *Phasonen* besitzen sie zusätzliche Freiheitsgrade und zeigen Eigenheiten unter mechanischer Beanspruchung und bei Transportvorgängen.

Phononen

Aus Verzerrungen des höherdimensionalen Gitters, aus welchem durch Projektion die Struktur des Quasikristalls gewonnen wird, resultieren Phononen und Phasonen. Bei Verzerrungen in Richtung des Parallelraumes E_{\parallel} handelt es sich um Phononen. Im Streifenprojektionsformalismus kann man anschaulich erkennen, dass hier die Länge der Segmente, nicht aber deren Abfolge, variiert wird. Bei phononischen Verzerrungen handelt es sich demnach bei periodischen Kristallen wie auch bei Quasikristallen um Verzerrungen des Kristallgitters.

Phasonen

Bei einer Verzerrung des Orthogonalraumes E_{\perp} kommt es vor, dass ein Gitterpunkt nicht mehr von dem Akzeptanzbereich erfasst wird und dafür ein neuer Punkt darin zu liegen kommt. In Abb. 2.16 ist dieser Vorgang dargestellt. Daraus resultiert eine Vertauschung der Reihenfolge der

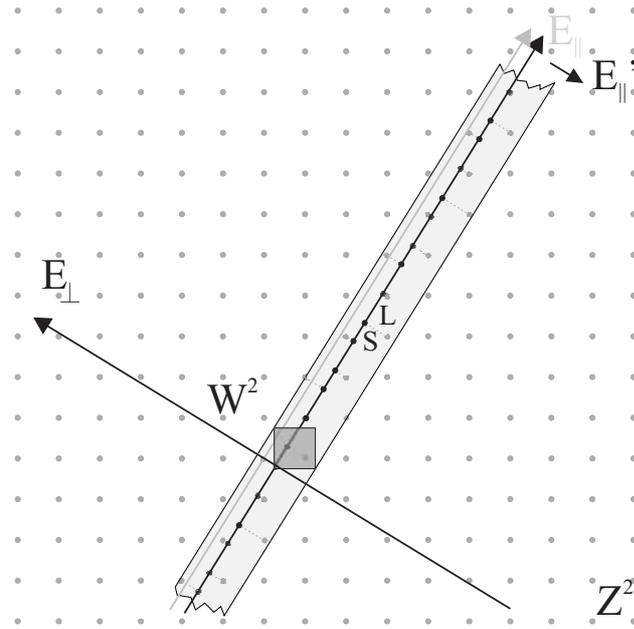


Abb. 2.16: Durch die Verzerrung des Orthogonalraumes E_{\perp} in Richtung E'_{\parallel} kommt es zu einem Wechsel in der Reihenfolge der Sequenzen L und S .

Sequenzen: Aus einer Sequenz $L-S$ wird jetzt die Sequenz $S-L$. In der lokalen Struktur äußern sich diese Änderungen durch vereinzelte Sprünge von Atomen auf virtuelle Leerstellen. Es kommt zu einer Umordnung der Tiling-Elemente, und es treten Vertex-Konfigurationen auf, welche im idealen Penrose-Tiling verboten sind. Dabei werden die Anlegeregeln des Gitteraufbaus aus unterschiedlichen Einheitszellen (s. Abb. 2.6) verletzt, was die Quasiperiodizität stört. In Abb. 2.17 ist dieser Vorgang gezeigt. Es entsteht eine strukturelle und chemische Unordnung im Quasikristall. Aus dem *idealen Tiling* wird ein *random tiling*. Dieser Freiheitsgrad wird Phason genannt und der Sprungprozess wird als Phason-Flip bezeichnet. Treten Phason-Flips in großer Konzentration auf, spricht man von *Phasonen-Unordnung* (engl.: *phason disorder*). Sie können einzeln (als *random phasons*) oder konzentriert in Form von Reihen (*worms*) oder Ringen (*wheels*) auftreten. Durch Diffusion an die Oberfläche oder in Hohlräume kann die Unordnung wieder rückgängig gemacht werden (*retiling*). An realen Quasikristallen wurde mittels hochauflösender Elektronenmikroskopie die Existenz von Phasonen nachgewiesen [Wol93].

2.2 Approximanten

Wählt man in dem in Kap. 2.1.1 beschriebenen Projektionsformalismus zur Erzeugung eines quasiperiodischen Gitters eine rationale Steigung m deren Wert nahe τ liegt, so erhält man ein periodisches Gitter mit großer Translationsperiode. In diesem Fall spricht man von einem *rationalen* Approximanten. Wird die Steigung als eine Folge rationaler Näherungen an τ gewählt, so erhält man eine periodische Sequenz, in der man die Elemente (S und L) wiederfinden kann, wie sie auch

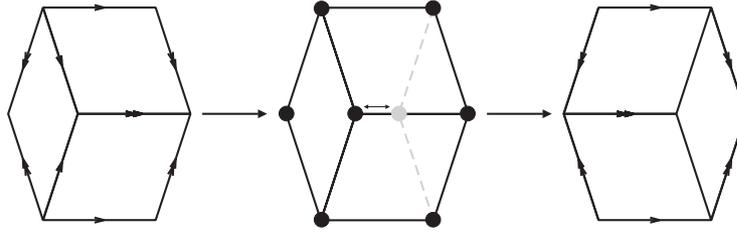


Abb. 2.17: Beim Sprung eines Atoms auf eine virtuelle Leerstelle (grau) kommt es zu einer Umordnung der Tiling-Elemente. Durch den Phason-Flip springt der innere Vertex (\leftrightarrow) auf eine neue Position und es entsteht eine für das ideale Penrose-Tiling verbotene Vertex-Konfiguration (rechts).

in der quasiperiodischen Sequenz auftreten. Je besser die rationale Näherung der Steigung an τ liegt, umso größer wird die Periode der Sequenz: Sie approximiert immer näher an die quasiperiodische Struktur. Die Steigung m wird dabei aus dem Quotienten zweier aufeinanderfolgender Fibonacci-Zahlen p und q gebildet (Gl. 2.1):

$$m = \frac{q}{p} \quad (2.3)$$

mit

$$q = F_n \text{ und } p = F_{n-1} \quad (2.4)$$

Entsprechend der Folge der Fibonacci-Zahlen F_n (Tab. 2.3) ergibt sich eine Folge von Brüchen, welche gegen den *Goldenen Schnitt* τ als Grenzwert strebt:

$$\frac{1}{1}, \frac{2}{1}, \frac{3}{2}, \frac{5}{3}, \frac{8}{5}, \frac{13}{8}, \dots$$

Demzufolge gilt für die quasiperiodische Struktur, dass sie einen Grenzwert in einer Abfolge periodischer Strukturen mit immer größer werdenden Einheitszellen darstellt. Der Quasikristall und sein rationaler Approximant besitzen im Grenzfall dasselbe zweidimensionale reziproke und direkte Gitter.

Strukturell stehen Quasikristall und Approximant über einen sogenannten *linear phason strain* miteinander in Beziehung. Es handelt sich dabei um eine Verzerrung entlang des senkrechten Raumes V_{\perp} bzw. um eine Rotation des physikalischen Raumes gegen den höherdimensionalen Raum des Quasikristalls. Dies bewirkt eine Umwandlung des Quasikristalls in einen periodischen Approximanten [Li90]. In vielen Phasendiagrammen quasikristallbildender Systeme findet man kristalline Approximanten mit großen Einheitszellen und einer Zusammensetzung ähnlich der quasikristallinen Phase. Sie zeigen eine ähnliche lokale Ordnung wie der entsprechende Quasikristall, da sie aus den gleichen atomaren Clustern aufgebaut sind [Fis00]. Außerdem zeigen sie ähnliche physikalische Eigenschaften. Wegen ihrer Translationsperiodizität in allen drei Raumrichtungen bei ähnlicher lokaler Ordnung stellen sie ein wichtiges Hilfsmittel bei der Strukturaufklärung der Quasikristalle dar [Ste04]. Zu dekadonalen Quasikristallen können aufgrund der Gruppe-/Untergruppe-Beziehungen orthorhombische, monokline und trikline Approximanten auftreten. Als Beispiel sind die geometrischen Beziehungen zwischen einem dekadonalen Quasikristall und seinem orthorhombischen Ap-

2 Quasikristalle

proximanten genannt. Die Gitterparameter des orthorhombischen $\langle p/q, r/s \rangle$ -Approximanten berechnen sich wie folgt [Ste04]:

$$a_1 = \frac{2(3 - \tau)(\tau^2 p + q)}{5a^*}, \quad (2.5)$$

$$a_2 = \frac{\sqrt{3 - \tau}(\tau r + s)}{5a^*} \quad (2.6)$$

und

$$a_3 = a_5, \quad (2.7)$$

mit $\langle p/q, r/s \rangle$ als rationales Verhältnis der FIBONACCI-Zahlen $p = F_{n+2}$, $q = -F_n$, $r = F_{n'+1}$ und $s = F_{n'}$.

2.3 Dekagonale Quasikristalle

Die erste dekagonale Phase wurde im Jahre 1985 von BENDERSKY in dem binären System Al-Mn entdeckt [Ben85]. Dekagonale Quasikristalle gehören, wie oktagonale (8-zählig) und dodekagonale (12-zählig) Phasen, zu den axialen Quasikristallen. Ihnen gemein ist ihr Aufbau aus quasiperiodisch geordneten Ebenen, welche entlang einer periodischen Richtung gestapelt sind. Abbildung 2.18 zeigt diese Anordnung. Die Ausschnitte aus dem Penrose-Tiling sollen die quasiperiodische Ordnung der Ebenen andeuten. Die Kombination von zwei grundsätzlich verschiedenen Ordnungs-

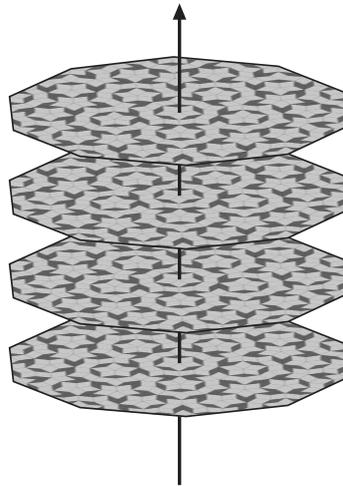


Abb. 2.18: Die quasiperiodisch geordneten Ebenen sind entlang der zehnzähligen Achse periodisch gestapelt (perspektivische Ansicht).

prinzipien in einem Festkörper lässt die Anisotropie physikalischer Eigenschaften besonders hervortreten. Die unterschiedlichen Einflüsse von kristalliner und quasikristalliner Ordnung auf diese Eigenschaften können im direkten Vergleich an einem Individuum untersucht werden.

2.3.1 Indizierung

Dekagonale Quasikristalle können als eine Projektion ihrer Struktur im $5d$ -Hyperraum auf den 3-dimensionalen physikalischen Raum beschrieben werden. Der 5-dimensionale Raum $\mathbf{V} = \mathbf{V}^\perp \oplus \mathbf{V}^\parallel$ besteht aus den beiden orthogonalen Unterräumen, dem 3-dimensionalen physikalischen bzw. parallelen Raum \mathbf{V}^\parallel und dem 2-dimensionalen Orthogonalraum \mathbf{V}^\perp . Das 5-dimensionale direkte Gitter wird durch die Vektoren

$$\mathbf{d}_i = \frac{2}{5a_i^*} \begin{pmatrix} \cos(2\pi i/5) - 1 \\ \sin(2\pi i/5) \\ 0 \\ \cos(4\pi i/5) - 1 \\ \sin(4\pi i/5) \end{pmatrix}_V, \quad i = 1, \dots, 4 \quad (2.8)$$

und

$$\mathbf{d}_5 = \frac{1}{a_5^*} \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}_V \quad (2.9)$$

aufgespannt [Ste99a]. Die unterschiedlichen Aufstellungen der reziproken Basisvektoren für den internen Raum \mathbf{V}^\parallel und den externen Raum \mathbf{V}^\perp zeigt Abbildung 2.19 in perspektivischer Darstellung. Bezogen auf ein kartesisches Koordinatensystem \mathbf{V}^\parallel gilt für die Basisvektoren des reziproken

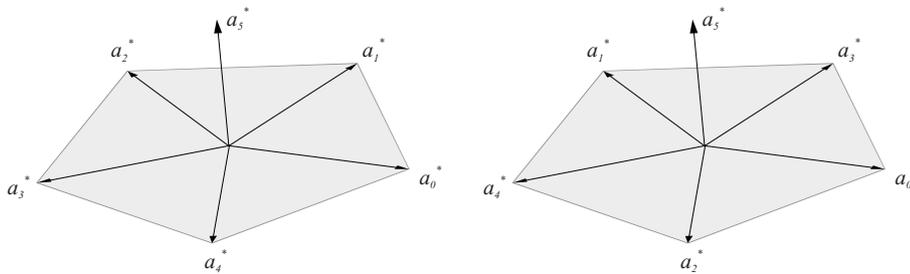


Abb. 2.19: Die Projektion der Basisvektoren des externen Raumes \mathbf{V}^\perp (links) und des internen Raumes \mathbf{V}^\parallel (rechts).

3D-Gitters des Quasikristalls:

$$\mathbf{a}_i^* = a_i^* \left(\cos\left(\frac{2\pi i}{5}\right), \sin\left(\frac{2\pi i}{5}\right), 0 \right); \quad i = 0, \dots, 4 \quad (2.10)$$

und

$$\mathbf{a}_5^* = a_5^*(0, 0, 1). \quad (2.11)$$

2 Quasikristalle

In der klassischen Kristallographie kann jeder reziproke Gittervektor \mathbf{H} ganzzahlig indiziert werden:

$$\mathbf{H} = h\mathbf{a}_1^* + k\mathbf{a}_2^* + l\mathbf{a}_3^* \quad (2.12)$$

Dadurch ist eine Richtung $[hkl]$ beschrieben, welche die Normale der Netzebene (hkl) ist. Die Beschreibung der quasiperiodischen Ebene im dekadagonalen Fall gelingt mit fünf $(4+1)$ Basisvektoren. Aus der Vorgabe der Symmetrierichtungen im Beugungsbild werden die Basisvektoren gewählt. Jeweils parallel zu den zehn (2×5) 2-zähligen Achsen liegen die Basisvektoren \mathbf{a}_i^* ($i = 0, \dots, 4$), wobei sich der fünfte Vektor

$$\mathbf{a}_0^* = -(\mathbf{a}_1^* + \mathbf{a}_2^* + \mathbf{a}_3^* + \mathbf{a}_4^*) \quad (2.13)$$

aus der Linearkombination der ersten vier linear unabhängigen Basisvektoren ergibt. Parallel zur 10-zähligen, periodischen Achse verläuft der Basisvektor \mathbf{a}_5^* . Die Länge des Basisvektors \mathbf{a}_5^* entspricht der Translationsperiode, mit der die quasiperiodischen Ebenen gestapelt sind. Insgesamt können die Reflexe eines dekadagonalen Quasikristalls mit fünfgliedrigen Indices $\{h_1h_2h_3h_4h_5\}$ vollständig indiziert werden. Der periodische Basisvektor \mathbf{a}_5^* bzw. $[00001]$ steht senkrecht auf der quasiperiodischen Ebene. Der Zusammenhang zwischen den Basisvektoren des externen Raumes \mathbf{V}^{\parallel} und der fünfgliedrigen Indizierung ist in Abbildung 2.20 grafisch dargestellt. Die stereographische

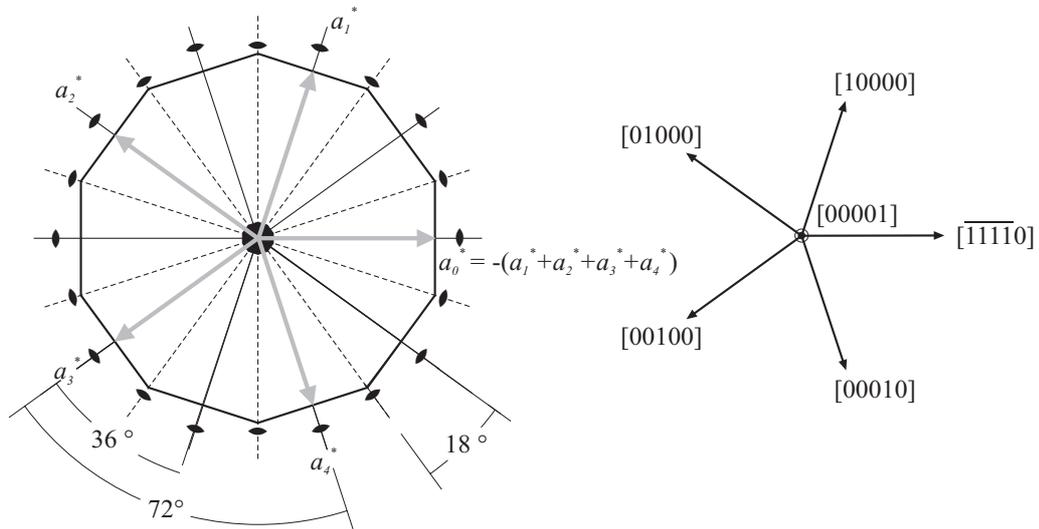


Abb. 2.20: Beziehung der fünf Basisvektoren der quasiperiodischen Ebene (links) zur Indizierung (rechts). Der Basisvektor \mathbf{a}_5^* steht senkrecht auf der Zeichenebene.

Projektion der Symmetrieelemente der dekadagonalen Kristallklasse $\frac{10}{m} \frac{2}{m} \frac{2}{m}$ ist in Abb. 2.21 gezeigt. In der quasiperiodischen Ebene verlaufen zwei Sätze symmetrisch nicht äquivalenter zweizähliger Drehachsen. Sie wiederholen sich nach 36° (symmetrisch äquivalent) bzw. 18° (symmetrisch nicht äquivalent), was schon in Abb. 2.20 dargestellt wurde. Senkrecht zu jeder der zweizähligen Achse verläuft eine Spiegelebene. Die zehnzählige Drehachse steht senkrecht auf der von den zweizähligen Achsen aufgespannten Ebene, welche selbst eine Spiegelebene ist. Die Richtungen der direkten Basisvektoren werden durch den Verlauf der reziproken Basisvektoren bestimmt (vgl. Abb. 2.19) und sind die Basis für die Indizierung im dekadagonalen System. Das Stereogramm zeigt die Lagen

der möglichen morphologischen Formen in dieser Kristallklasse. Neben einer allgemeinen Form können sechs spezielle Formen auftreten. Das morphologische Auftreten der allgemeinen Form d' sowie der speziellen Formen d , c' und b' (Abb. 2.21) bedeutet, dass Flächen ausgebildet werden, welche die periodische sowie eine quasiperiodische Richtung *gleichzeitig* schneiden. Damit liegen zwei grundsätzlich verschiedene Ordnungsprinzipien in einer Fläche vor, was mit dem bisherigen Verständnis vom Aufbau morphologisch auftretender Flächen im Sinne dicht gepackter Netzebenen nicht vereinbar ist. Hier versucht das Prinzip der *inclined net planes* in Abschnitt 2.4 eine Erklärung zu geben. Ein Körper bestehend aus den Formen des dekagonalen Prismas $\{10000\}$ und des

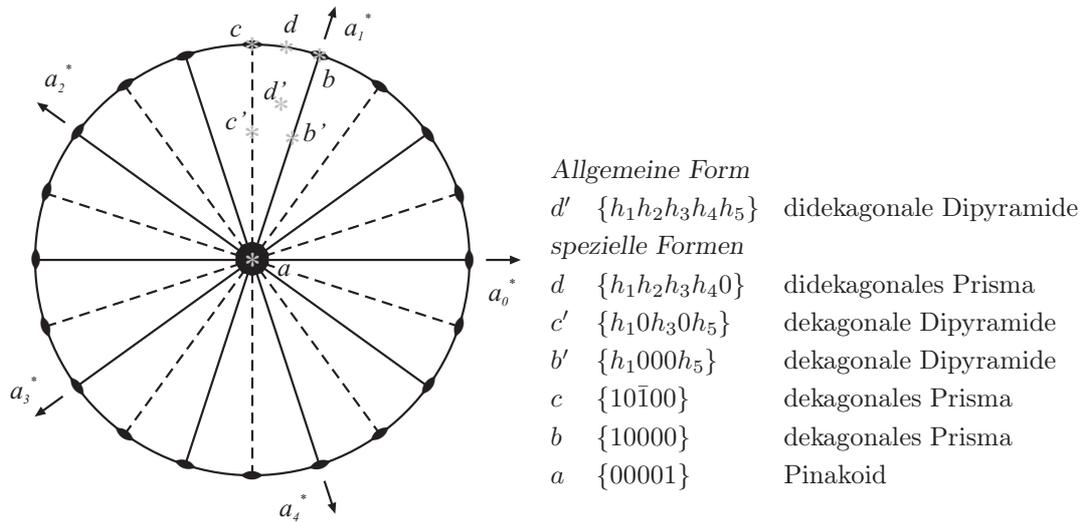


Abb. 2.21: Stereographische Projektion und mögliche morphologische Formen der Kristallklasse $\frac{10}{m} \frac{2}{m} \frac{2}{m}$.

Pinakoids $\{00001\}$ entspricht der Kristallklasse $10/mmm$ und ist in Abb. 2.22 schematisch gezeigt. Die symmetrisch nicht äquivalenten Richtungen $[10000]$ und $[10\bar{1}00]$ spannen die quasiperiodische Ebene auf. Sie entsprechen den beiden unterschiedlichen zweizähligen Achsen. Senkrecht verläuft die periodische Stapelrichtung in Richtung $[00001]$.

Durch einfache Linearkombination kann jeder reziproke Gittervektor \mathbf{H} als ganzzahliges Vielfaches der Basisvektoren \mathbf{a}_i^* dargestellt werden:

$$\mathbf{H} = h_1\mathbf{a}_1^* + h_2\mathbf{a}_2^* + h_3\mathbf{a}_3^* + h_4\mathbf{a}_4^* + h_5\mathbf{a}_5^* \quad (2.14)$$

Analog zur klassischen Kristallographie (Gl. 2.12) wird so eine Richtung $[h_1h_2h_3h_4h_5]$ beschrieben, welche die Normale einer Netzebene $(h_1h_2h_3h_4h_5)$ ist.

Im Beugungsbild zeigen dekagonale Quasikristalle entlang der periodischen, zehnzähligen Richtung die ebene Symmetrie $10mm$. Entlang der beiden symmetrisch nicht äquivalenten zweizähligen Richtungen kann jeweils eine ebene Symmetrie $2mm$ beobachtet werden. Aufgrund der zehnzähligen Rotationssymmetrie wiederholen sie sich nach 36° . Die beiden Sätze symmetrisch nicht äquivalenter zweizähliger Drehachsen sind gegeneinander um 18° verdreht. Daraus ergibt sich für dekagonale Quasikristalle eine holoadrische Symmetrieklasse $10/mmm$, was der Laue-Symmetrie

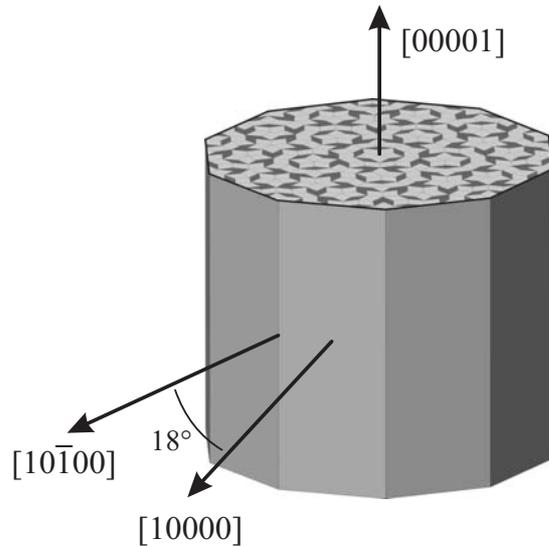


Abb. 2.22: Dekagonale Quasikristalle als eine periodische Stapelung quasiperiodischer Ebenen (angedeutet durch den Ausschnitt aus einem Penrose-Tiling). Die angegebenen Richtungen spannen das dekadonale Kristallsystem auf.

dieser Klasse entspricht. Das vollständige Symbol für diese nichtkristallographische Punktsymmetriegruppe lautet $\frac{10}{m} \frac{2}{m} \frac{2}{m}$; sie besitzt ein Inversionszentrum.

In Abbildung 2.23 sind typische Elektronenbeugungsdiagramme eines dekadagonalen $\text{Al}_{72}\text{Co}_9\text{Ni}_{19}$ -Quasikristalls (QX99) wiedergegeben. Nebenstehend sind Zeichnungen eines idealisierten dekadagonalen Quasikristalls in den Orientierungen entsprechend der Einstrahlrichtungen der Beugungsdiagramme dargestellt. Die idealisierten Kristallzeichnungen zeigen die an gezüchteten Kristallen morphologisch aufgetretenen Formen (siehe Tab. 2.4) und sollen dem Leser als Orientierungshilfe dienen. Die obere Abbildung zeigt das Beugungsdiagramm der quasiperiodisch geordneten Ebene mit der ebenen Symmetrie $10mm$, die Einstrahlrichtung ist parallel der zehnzähligen Achse $[00001]$. In der unteren Abbildung sieht man das Beugungsdiagramm unter der Einstrahlrichtung parallel der quasiperiodischen Achse $[10000]$. Man erkennt die Zweizähligkeit der Orientierung und die ebene Symmetrie $2mm$. Aus den Abständen der ebenen Reflexreihen ergibt sich die Translationsperiode entlang der zehnzähligen Achse. Alle Reflexe können ganzzahlig indiziert werden. Die Wahl der Basis ist jedoch nicht eindeutig. Durch die Invarianz gegenüber der Multiplikation mit einer Potenz von τ besteht ein Freiheitsgrad in der Indizierung.

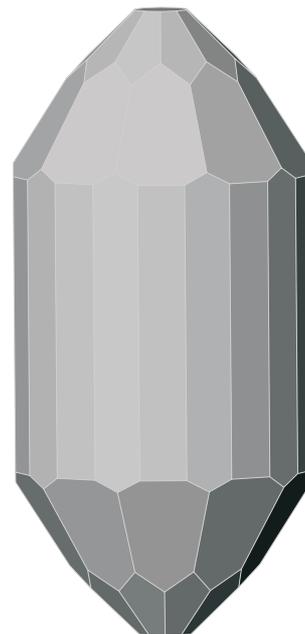
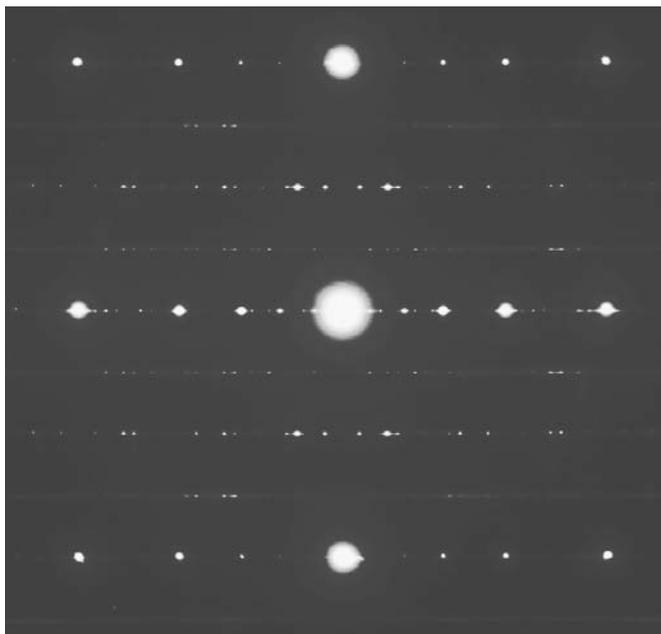
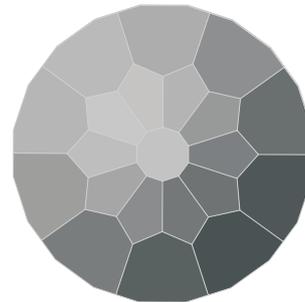
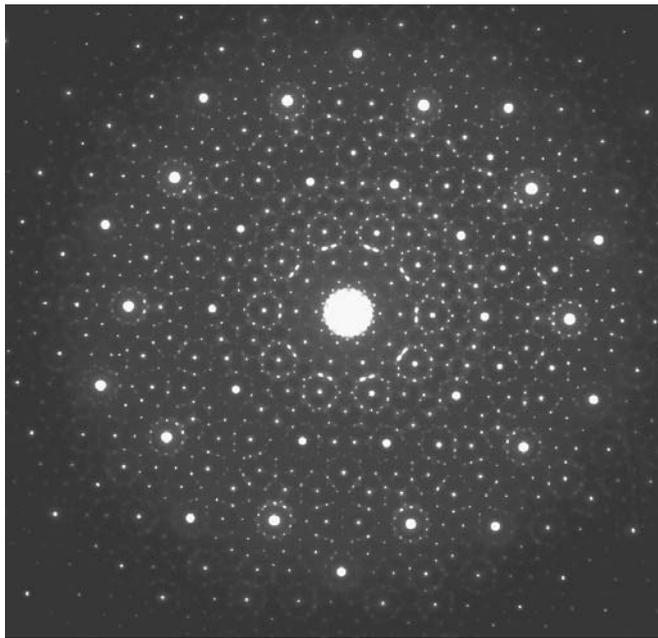


Abb. 2.23: Elektronenbeugungsbilder eines dekagonalen $\text{Al}_{72}\text{Co}_9\text{Ni}_{19}$ -Quasikristalls (QX99). Oben: Aufnahme $\parallel [00001]$; unten: Aufnahme $\parallel [10000]$. Die idealisierten Darstellungen zeigen unterschiedliche Formen von morphologischer Bedeutung entsprechend der Orientierung der Beugungsbilder (Aufnahmen: P. Schall, FZ Jülich).

2.3.2 cluster packing

Aus der fünfdimensionalen Strukturaufklärung an d -AlCoNi von STEURER *et al.* ist der Aufbau der Struktureinheiten für diesen Quasikristalltypus bekannt [Ste93]. Aufgrund der fehlenden Translationsperiodizität kann hier keine atomare Ordnung einer einzelnen Einheitszelle beschrieben werden. Als Baueinheit wurde eine zweilagige Anordnung von Atomen parallel der quasiperiodischen Ebene gefunden. Die lokale Anordnung innerhalb dieser beiden Ebenen ist identisch, sie sind jedoch um einen Winkel von 36° gegeneinander verdreht und um einen Betrag von ca. 2 \AA entlang der periodischen Achse $[00001]$ verschoben. Aus dieser Verschiebung ergibt sich eine Translationsperiode der zehnzähligen Achse von ca. 4 \AA . Die systematische Auslöschung von BRAGG-Reflexen der Form $h_1 h_2 \bar{h}_2 \bar{h}_1 h_5 = 2n + 1$ ($0000h_5 : h_5 = 2n + 1$) weisen auf das Vorhandensein einer c -Gleitebene und einer 10_5 -Schraubenachse hin, woraus auf die dekadagonale Raumgruppe $P_{\frac{10_5}{m} \frac{2}{m} \frac{2}{c}}$ geschlossen werden kann. Aus der Stapelung der quasiperiodisch geordneten Ebenen entlang einer periodischen Achse ergibt sich ein säulenartiger Aufbau mit der Stapelfolge $\dots ABAB \dots$ der dekadagonalen Quasikristalle, wobei diese Säulen als *Cluster* bezeichnet werden. Der Durchmesser der Säulen wurde mit ca. 20 \AA bestimmt. In Abb. 2.24 ist eine schematische Darstellung in Auf- und Seitenansicht eines Clusters gezeigt. Mit den verschiedenen Grautönen sind hier die unterschiedlichen Positionen von Aluminium (vier Positionen) und der Übergangsmetalle Cobalt und Nickel (TM_1 und TM_2) angezeigt. Eine Zuordnung kann bei [Fer04] gefunden werden. Abhängig von der Stöchiometrie⁵ weisen die einzel-

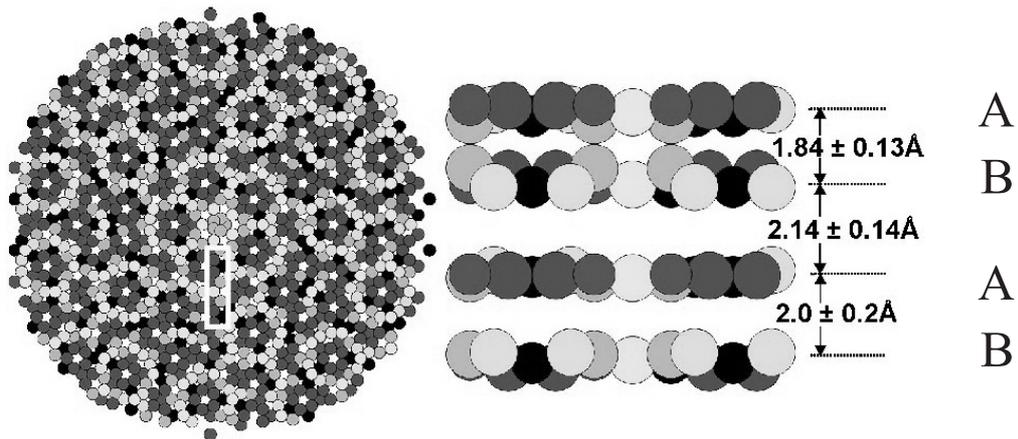


Abb. 2.24: Auf- und Seitenansicht eines Clusters. Die Stapelfolge der Cluster-Lagen entspricht $\dots ABAB \dots$ (aus [Fer04]).

nen Cluster-Lagen eine fünfzählige Rotationssymmetrie oder eine Spiegelsymmetrie auf [Yan01]. Wie die chemische Ordnung die Symmetrie der einzelnen Cluster-Lagen beeinflusst, ist in Abb. 2.25 wiedergegeben. Im ternären Phasendiagramm des Systems Al-Co-Ni sind in Abhängigkeit von der Stöchiometrie acht unterschiedliche strukturelle Modifikationen bekannt. Eine Übersicht ist in Absch. 4.2 (ternäre Systeme, Al-Co-Ni) gegeben. Die zehnzählige Rotationssymmetrie der Cluster ergibt sich aus der Projektion der einzelnen Lagen entlang der 10_5 -Schraubenachse. Der Aufbau der

⁵hier als Synonym für die *chemische Ordnung*

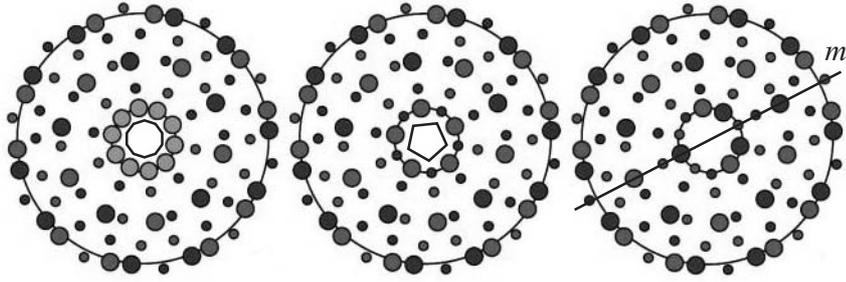


Abb. 2.25: Einfluss der *chemischen Ordnung* auf die Eigensymmetrie der Cluster-Lagen. Ohne chemische Ordnung (50% Al, 50% TM im inneren Ring) besteht eine zehnzählige Rotationssymmetrie (links). Unter vorherrschender chemischer Ordnung ist die Eigensymmetrie zu einer fünfzähligen Rotationssymmetrie (Mitte) oder einer Spiegelsymmetrie (rechts) erniedrigt. Symbole: kleine Kreise: Al, große Kreise: TM (nach [Yan01]).

Struktur ist isotyp zu der von $d\text{-Al}_{65}\text{Co}_{15}\text{Cu}_{20}$, wobei beide dekagonale Strukturen lokale Ähnlichkeiten zu der Struktur des monoklinen Approximanten $m\text{-Al}_{13}\text{Co}_4$ zeigen [Ste93]. Die Dekoration der Cluster-Lagen kann mit dem zweidimensionalen Penrose-Tiling (Absch. 2.1.2) beschrieben werden. So können die Cluster-Ebenen als Ausschnitte eines rhombischen Penrose-Tilings mit einer Kantenlänge a_r von ca. 2.5 Å betrachtet werden. Die Vertices der Rhomben sind dabei mit den Atomen der Cluster-Ebene dekoriert; in einigen Fällen findet man auch die Diagonalen mit Atomen besetzt. An den zuvor genannten Beispiel von STEURER *et al.* ist dies in Abb. 2.26 veranschaulicht. Ebenso ist das Modell des Gummelt-Dekagon geeignet, die Dekoration der Cluster-Lagen

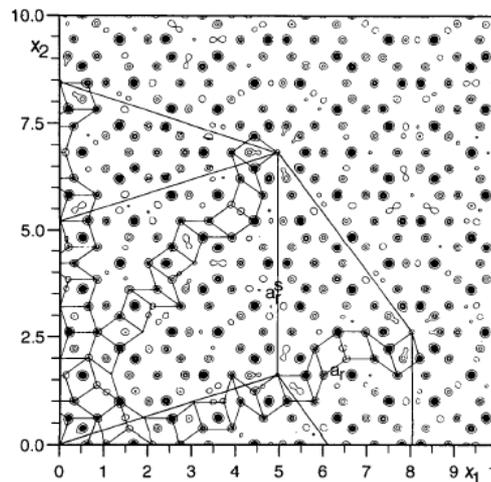


Abb. 2.26: Projektion der Struktur von $d\text{-Al}_{70}\text{Ni}_{15}\text{Co}_{15}$ und Ausschnitt aus dem rhombischen Penrose-Tiling mit einer Kantenlänge von ca. 2.5 Å. Hier sind die Kanten der Rhomben nicht mit Atomen dekoriert (aus [Ste93]).

2 Quasikristalle

zu beschreiben. Die Überlappungsregeln (Absch. 2.1.2) zeigen die gegenseitige Durchdringung der Cluster. Als experimenteller Nachweis gelten atomar aufgelöste *HRTEM*-Abbildungen [Abe02]. In Abb. 2.27 ist die Dekoration der Cluster-Säulen mit dem Motiv des Gummelt-Dekagon gezeigt. Die Überlappungsregeln entsprechen der gegenseitigen Durchdringung der Cluster.

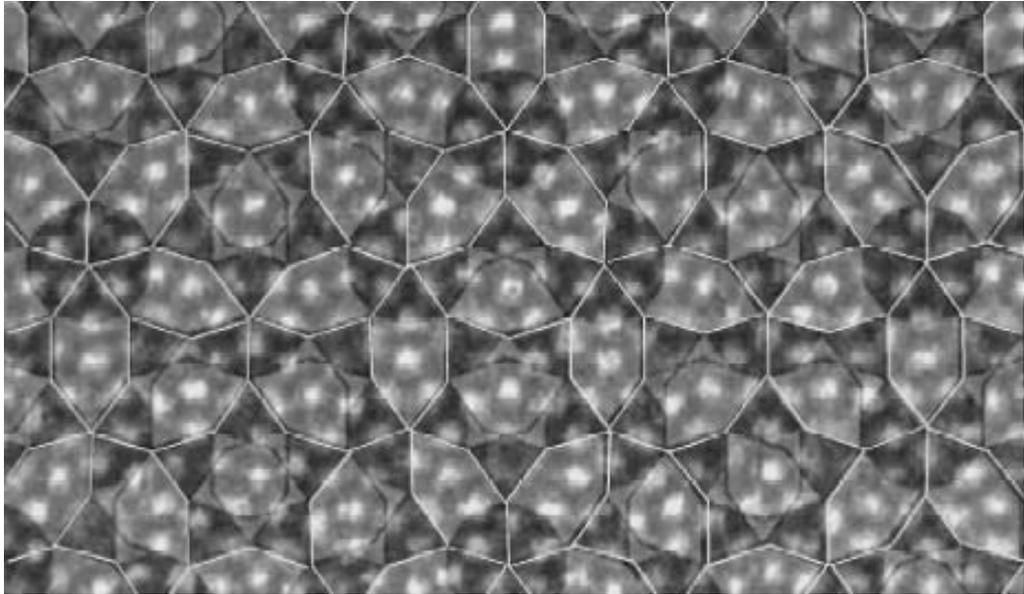


Abb. 2.27: Atomar aufgelöste *HRTEM*-Aufnahme. Die Cluster-Säulen sind mit dem Gummelt-Dekagon dekoriert. Bildbreite $\approx 100 \text{ \AA}$ (aus [Abe02]).

2.3.3 inclined net planes

Die Struktur periodischer Kristalle lässt sich als unendliche Stapelung einer Anzahl N unterschiedlicher Gitterebenen (hkl) mit periodischem Gitterebenen-Abstand d_{hkl} beschreiben. Jeder einzelne Satz dieser Gitterebenen enthält dabei den Satz an Translationsoperationen eines der n Atome der Einheitszelle. Die Atome einer einzelnen Gitterebene besetzen die Gitterpunkte eines $2d$ -Untergitters des Kristallgitters. Es gilt die Beziehung, dass mit steigendem d_{hkl} die Belegungsdichte der Gitterebene (hkl) mit Gitterpunkten zunimmt, da die Dichte ρ über den gesamten Kristall konstant bleiben muss. Damit nimmt auch die Intensität des ihr zugehörigen BRAGG-Reflexes hkl zu. Im Allgemeinen gilt, dass den am dichtest besetzten Gitterebenen eine große morphologische Bedeutung zukommt und diese als morphologische Flächen auftreten können [Don37].

Da bei Quasikristallen die Translationsperiodizität des Gitters in mindestens einer Raumrichtung nicht gegeben ist, können hier Gitterebenen unter den Voraussetzungen wie sie für klassische Kristallgitter gelten, nicht existieren. In ikosaedrischen Quasikristallen des Systems Al-Mn-Pd wurden von BOUDARD *et al.* Stapelungen von dicht besetzten Ebenen gefunden. Diese, den Gitterebenen ähnliche Ebenen, zeigen jedoch einen nicht konstanten interplanaren Abstand; er variiert in einer quasiperiodischen Sequenz [Bou92]. Gleiches gilt für dekagonale Quasikristalle: Im Penrose-Tiling kann ein Satz aus fünf symmetrisch äquivalenten Linienscharen beobachtet werden, welche sich jeweils unter einem Winkel von 72° schneiden (vergl. Abb. 2.12). Die interplanaren Abstände dieser so genannten *Ammann-Linien* folgen ebenfalls einer quasiperiodischen Sequenz [Lev86]. In Beugungsexperimenten von STEURER *et al.* an dekagonalen Quasikristallen der Zusammensetzung $\text{Al}_{71}\text{Co}_7\text{Ni}_{22}$ konnten eine Reihe starker Strukturamplituden \mathbf{H} bestimmt werden [Ste01]. Eine Auflistung der stärksten gefundenen Strukturamplituden ist in Tab. 2.4 wiedergegeben. Mit der Indizierung konnte gezeigt werden, dass ihre starken BRAGG-Reflexe von dicht besetzten Ebenen stammen, welche bezüglich der zehnzähligen, periodischen Achse *geneigt* sind. Aus der Wachstumsmorphologie dekagonaler Quasikristalle kennt man schon lange die ausgeprägte Wachstumsanisotropie. Während das Wachstum in periodischer Richtung schnell verläuft, ist es senkrecht dazu, in Richtungen der quasiperiodischen Achsen stark gehemmt. Daraus resultiert ein nadeliger Wachstumshabitus dekagonaler Quasikristalle. Die Nadeln treten als Form des dekagonalen Prismas auf und zeigen neben dem eigentlichen dekagonalen Prisma $\{10000\}$ auch das Pinakoid $\{00001\}$. In Abb. 2.28 ist die Morphologie von dekaprismatischen Al-Co-Ni-Nadeln gezeigt. Sie zeigen eine Reihe deutlicher, gegen die zehnzählige Prismenachse $[00001]$ geneigte Facetten, welche unterschiedlichen Pyramidenformen entsprechen. Sie schneiden gleichzeitig die quasiperiodischen Achsen und die periodische Achse und stellen einen Beweis für die Existenz *geneigter* Flächen in dekagonalen Quasikristallen dar. Mit ihrem Auftreten ist die Relevanz und morphologische Bedeutung der geneigten Netzebenen gezeigt. In Tabelle 2.4 sind die im Beugungsexperiment bestimmten Strukturamplituden $|\mathbf{F}(\mathbf{H})|$ wiedergegeben. Zu den bezüglich der zehnzähligen Achse $[00001]$ *geneigten* Netzebenen sind die Winkel der Flächennormalen als Poldistanz ρ angegeben.

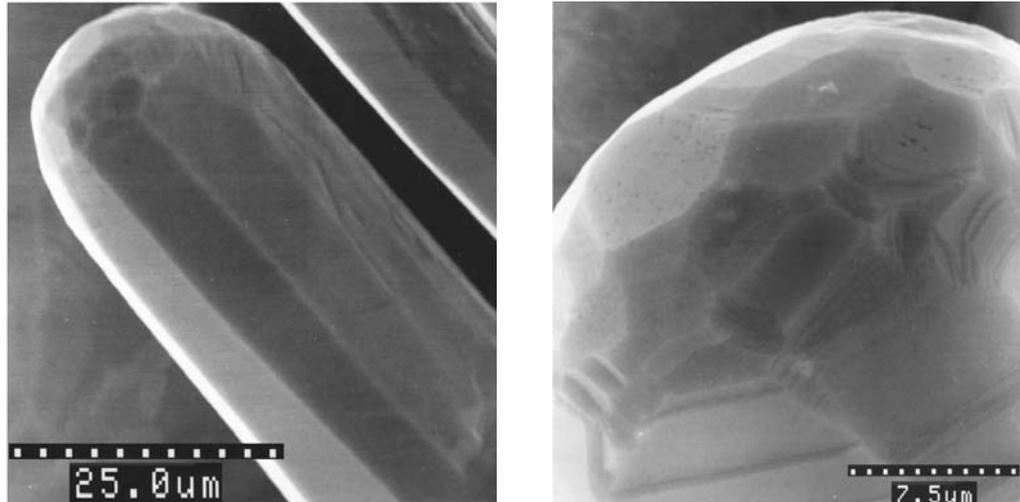


Abb. 2.28: Wachstumsmorphologie von dekaprisomatischen Al-Co-Ni-Nadeln. Es treten zahlreiche *geneigte* Flächen auf (aus [Ste01], alle Bilder A.P. Tsai).

Reflex \mathbf{H}	Strukturamplitude $ \mathbf{F}(\mathbf{H}) $	Poldistanz ρ [°]	morphologische Entsprechung
00002	91.9	0	Pinakoid
0 $\bar{1}\bar{1}$ 01	69.4	60.4	dekagonale Dipyramide
00004	54.4	0	Pinakoid
11 $\bar{1}$ 0	46.1	90	dekagonales Prisma
0 $\bar{1}\bar{1}$ 03	46.1	30.4	dekagonale Dipyramide
11 $\bar{1}$ 2	41.6	59.1	dekagonale Dipyramide
100 $\bar{1}$ 0	37.6	90	dekagonales Prisma
100 $\bar{1}$ 2	34.5	46.0	dekagonale Dipyramide
$\bar{1}\bar{1}\bar{1}$ 0	28.8	90	dekagonales Prisma
$\bar{1}\bar{1}\bar{3}\bar{3}$ 1	28.6	77.8	dekagonale Dipyramide
$\bar{1}\bar{1}\bar{1}$ 2	27.7	28.5	dekagonale Dipyramide
00006	25.6	0	Pinakoid
$\bar{1}\bar{2}\bar{2}$ 12	24.9	54.9	dekagonale Dipyramide
21 $\bar{1}$ 20	24.5	90	dekagonales Prisma
$\bar{1}\bar{2}\bar{2}$ 10	24.5	90	dekagonales Prisma
11 $\bar{1}$ 4	24.2	39.9	dekagonale Dipyramide

Tab. 2.4: Strukturfaktoren starker im Beugungsexperiment bestimmter Strukturamplituden, geordnet nach absteigender Strukturamplitude $|\mathbf{F}(\mathbf{H})|$ (nach [Ste01]).

2.4 Auftreten und Stabilisierung quasikristalliner Phasen

2.4.1 Auftreten quasikristalliner Phasen

Bis heute konnten in mehr als hundert Systemen quasikristalline Phasen gefunden werden. Dabei handelt es sich immer um intermetallische Systeme; d.h. - alle bekannten - Quasikristalle werden aus binären, ternären oder quaternären Legierungen der entsprechenden Metalle und Übergangsmetalle gebildet. Dabei kann man eine Einteilung in zwei Klassen vornehmen:

1. Al-TM₁-TM₂-Klasse

Quasikristalle dieser Klasse setzen sich zu ca. (60 - 70) % aus Aluminium und dem entsprechenden Anteil an einem (binäre Systeme) oder zwei verschiedenen Übergangsmetallen TM⁶ bei ternären Systemen zusammen. Hauptsächlich treten die Übergangsmetalle Co, Cu, Mn, Ni und Fe auf. Die bekanntesten Systeme sind: *i*-Al-Mn-Pd, *i*-Al-Mn-Re, *d*-Al-Co-Ni, *d*-Al-Co-Cu und *d*-Al-Cu-Fe [Tsa99].

2. Zn-Mg-RE-Klasse

In dieser Klasse von Quasikristallen tritt kein Aluminium als Hauptkonstituent auf. Dagegen können Seltene Erden als Bestandteil enthalten sein. Beispiele zeigen hier die Systeme *d*-Zn-Mg-RE⁷ (RE = Dy, Er, Ho, Lu, Tm, Y) [Tsa03]. Die Struktur von Quasikristallen dieses Typs können aus *Frank-Kasper-Polyedern* aufgebaut werden, weshalb sie auch als *Frank-Kasper-Quasikristalle* bezeichnet werden [Fra58, Fra59].

Derzeit am besten untersucht sind die ikosaedrischen Al-Pd-Mn- und die dekadagonalen Al-Co-Ni-Quasikristalle. Die Züchtung dieser Phasen nach der CZOCHRALSKI-Methode wird auf einem hohen Niveau beherrscht, und so können diese in ausreichender Qualität und Größe hergestellt werden.

Die erste Entdeckung der Quasikristalle hätte bei der Fülle der möglichen Systeme schon weit vor der Entdeckung der ikosaedrischen Phase *i*-Al₈₆Mn₁₄ geschehen können. So wurde z.B. bereits im Jahre 1939 bei der Untersuchung des Systems Al-Cu-Fe eine nicht identifizierbare Phase in der Al-reichen Ecke des Phasendiagramms gefunden. Sie wurde als Ψ-Phase bezeichnet. Zur damaligen Zeit stand lediglich die Röntgenpulverdiffraktometrie als Untersuchungsmittel zur Verfügung, womit es nicht möglich war, die ikosaedrische Symmetrie der Phase zu indizieren [Bra39]. Ähnliches gilt für eine Reihe weiterer Phasen, deren Existenz vor SHECHTMANS Entdeckung aus dem Jahre 1982⁸ für nicht möglich gehalten wurde. Sie wurden später eindeutig als quasikristalline Phasen identifiziert. Eine Zusammenfassung hierzu gibt [Ste04].

2.4.2 Stabilisierung quasikristalliner Phasen

Nach dem Kriterium der Stabilität können Quasikristalle ebenfalls in wiederum zwei Gruppen eingeteilt werden. Es existieren metastabile und stabile quasikristalline Phasen.

⁶engl.: Transition Metal, Übergangsmetall

⁷engl.: Rare Earth, Seltene Erden

⁸Die Entdeckung geschah bereits am 8. April 1982; erst zwei Jahre später folgte die Veröffentlichung.

Metastabile Quasikristalle können einerseits durch Abkühlen (Abschrecken) mit sehr großen Temperaturgradienten dargestellt werden. Dabei muss die Schmelze eine Unterkühlung unter die virtuelle Liquidustemperatur der metastabilen Phase erfahren. Als Verfahren dienen z.B. das Schmelzspinnen, das Laserschmelzen oder das Splatkühlen, wobei Abkühlraten im Bereich von 10^6 K/s erreicht werden können [Hol98]. Andererseits können sie auch unter einem langsamen Abkühlprozess (quasi-stationär) dargestellt werden. Dabei muss die heterogene Keimbildung vermieden werden. Dies kann z.B. durch tiegelfreies Prozessieren unter Nutzung der elektromagnetischen Levitation erreicht werden [Hol94]. Größere Einkristalle dieser Phasen können nicht gezüchtet werden.

Thermodynamisch stabile Quasikristalle können als Hoch- oder Tieftemperaturphasen existieren. Sie können ohne große Unterkühlung nahe am Zweiphasen-Gleichgewicht $l-s$ in einem langsamen Prozess gezüchtet werden. Dies ist eine Voraussetzung zur Züchtung größerer Einkristalle. Geeignete Verfahren sind das CZOCHRALSKI-Verfahren sowie das BRIDGMAN- und das Flux-growth-Verfahren.

Ein sich in einem metastabilen Zustand befindliches System besitzt eine höhere Energie als ein stabiles System. Es ist stets bestrebt, den energetisch günstigeren Zustand anzunehmen. In Abb. 2.29 ist schematisch der Verlauf der GIBBS'schen freien Enthalpie als Funktion der Konfiguration des Systems gezeigt: Eine metastabile Phase befindet sich in einem lokalen Minimum \textcircled{m} . Wird dem System ausreichend z.B. thermische oder mechanische Energie zugeführt, kann dies dazu führen, dass die Energiebarriere ΔG überwunden wird. Das System wird in dem globalen Minimum \textcircled{s} stabilisiert. Demnach kann die Umwandlung eines metastabilen Quasikristalls in eine stabilere

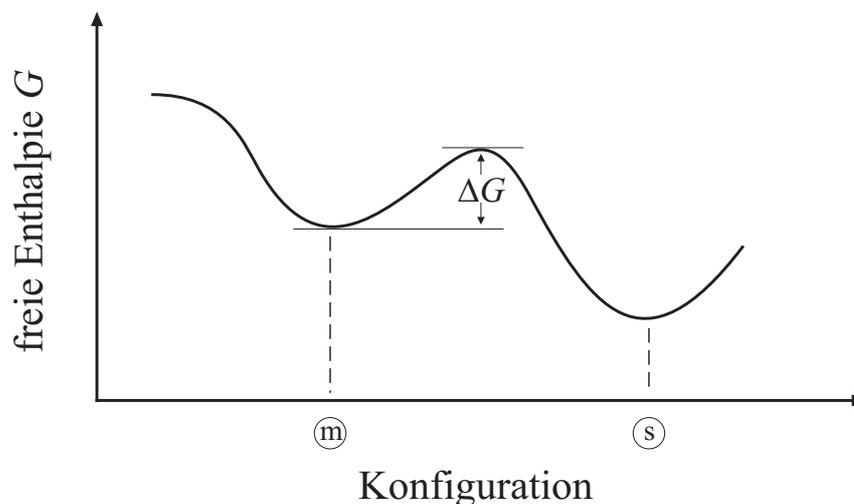


Abb. 2.29: Schematischer Verlauf der GIBBS'schen freien Enthalpie G . Die metastabile Phase in dem lokalen Minimum \textcircled{m} kann durch Überwindung der Aktivierungsenergie ΔG in die stabile Phase in dem globalen Minimum \textcircled{s} überführt werden.

kristalline Phase verstanden werden. Je nach Höhe der zu überwindenden Energiebarriere ΔG kann die Umwandlung durch Tempern oder bereits durch ein sehr langsames Abkühlen nach der

Züchtung bzw. Herstellung induziert werden.

Die zu thermodynamisch stabilen quasikristallinen Phasen führenden Mechanismen sind noch nicht endgültig geklärt. Als Ursache wird die komplexe atomare Struktur dieser Phasen angeführt. Erst in der jüngeren Vergangenheit konnte mit Röntgen- und Neutronenbeugungsuntersuchungen sowie mit Hilfe der hochauflösenden Transmissions-Elektronenmikroskopie (HRTEM) ein tieferes Verständnis der atomaren Struktur einiger Phasen erlangt werden [Ste04, Yam03, Abe03]. Zurzeit werden zwei Modelle zur Stabilisierung quasikristalliner Phasen diskutiert.

Für das stabile Auftreten einer Phase muss die GIBBS'sche Freie Enthalpie

$$G = H - T \cdot S \quad (2.15)$$

ein Minimum aufweisen. Dies kann über die Erhöhung des entropischen Anteils S oder über die Minimierung der Enthalpie H , die i.W. mit der inneren Energie U gleichgesetzt werden kann, erreicht werden. Eine Stabilisierung über die Entropie S wird allein über den Anteil der *strukturellen Entropie* (siehe Abschn. 2.1.2) erreicht. Ein weiterer in Frage kommender Stabilisierungsmechanismus ist die Energieminimierung des elektronischen Systems der quasikristallinen Phase. Dieser Ansatz wird als *Hume-Rothery-Stabilisierung* bezeichnet.

Zufallsparkettierung (random tiling)

Eine Beschreibung des *random tiling* ist bereits in Abschnitt 2.1.2 erfolgt. Die Anlegeregeln des *Penrose-Tiling* erlauben keine Fehlordnung in der Struktur. Durch eine Auflockerung der strengen Regeln kann das Modell des *random tiling* mit seiner zufälligen Parkettierung eine Zunahme der strukturellen Entropie bewirken. Über den Entropieanteil der Freien Enthalpie kann besonders bei hohen Temperaturen eine Stabilisierung quasikristalliner Phasen bewirkt werden.

HUME-ROTHERY-Stabilisierung

Die Stabilisierung von Quasikristallen bei tiefen Temperaturen kann mit dem Modell des *random tiling* nicht befriedigend beschrieben werden. Hier kann der *Hume-Rothery-Mechanismus* eine Erklärung liefern. HUME-ROTHERY stellte basierend auf Untersuchungen an Cu- und Ag-Legierungen eine Reihe von Regeln auf, welche die Bildung von Strukturtypen in Abhängigkeit enger stöchiometrischer Zusammensetzungsbereiche beschreiben [Hum26]. Sie besagen, dass bei intermetallischen Verbindungen bestimmte Strukturtypen bei bestimmten Valenzelektronenkonzentrationen⁹ e/a stabil auftreten. Als Ursache hierfür gilt die optimale Anpassung zwischen der Fermi-Fläche und der Brillouin-Zonengrenze¹⁰ [Jon37]. Die stabile Phase wird diejenige Kristallstruktur annehmen, in der die Fermi-Fläche und die Brillouin-Zone die größtmögliche gemeinsame Kontaktfläche

⁹Mit der Valenzelektronenkonzentration e/a wird die Anzahl der Valenzelektronen (e) pro Atom (a) angegeben.

¹⁰Brillouin-Zonen sind die Wigner-Seitz-Zellen des reziproken Raumes. Sie unterteilen den Kristall in identische Volumenbereiche. Begrenzt werden die Brillouin-Zonen durch zone boundaries, die mit den Bandlücken zwischen den einzelnen Energieniveaus korrespondieren.

haben [Bel94]. Dies ist für das *Hume-Rothery-Kriterium* $|k_P| = |2k_F|$ der Fall, wobei k_P dem Durchmesser der Brillouin-Zone und k_F dem Radius der konvexen Fermi-Fläche entspricht.

Für ein freies Elektronengas hat die Zustandsdichte einen glatten Verlauf. In einem kristallinen Festkörper steigt sie an der Grenze der Brillouin-Zone steil an und zeigt aufgrund der Bandstruktur eine Unstetigkeit. Wird bei der Zulegierung einer weiteren Komponente (Atomsorte) die Bandstruktur nicht geändert sondern lediglich aufgefüllt, tritt eine Verschiebung der Fermi-Energie E_F auf. Stimmen Fermi-Energie (ihr kann eine konvexe Gestalt in Form der *isoenergetischen Fermi-Fläche* zugeordnet werden) und Brillouin-Zone überein, können mehr Elektronen geringerer Energie innerhalb der Brillouin-Zone untergebracht werden, als wenn die Fermi-Fläche unterhalb der Brillouin-Zone liegen würde. Die Zustandsdichte wird gegenüber dem freien Elektronen-Modell unterhalb der Fermi-Energie erhöht. Es müsste mehr Energie aufgewendet werden, um die gleiche Menge an Elektronen unterzubringen. In dem Fall ist es für den Kristall energetisch günstiger, eine Struktur mit einer günstigeren Ausbildung der Brillouin-Zone(n) anzunehmen. Die Valenzelektronenkonzentration (VEK) bestimmt die Struktur der kristallinen Phase.

Das System nimmt ein Minimum an, wenn bei der Fermi-Energie eine durch eine Brillouin-Zonengrenze induzierte Bandlücke (*band gap*) entsteht. Für die Erklärung der Stabilität von Quasikristallen muss man beachten, dass Quasikristalle aufgrund der fehlenden Periodizität keine Brillouin-Zonen besitzen. Die Erklärung kann an der Tatsache ansetzen, dass Röntgenpulverdiffraktogramme und Elektronenbeugungsdiagramme von quasikristallinen Phasen eine geringe Anzahl starker Reflexe zeigen. Anhand dieser starken Beugungsmaxima kann man eine polyedrische *Pseudo-Brillouin-Zone* oder *Pseudo-Jones-Zone* konstruieren [Poo92]. In Abb. 2.30 ist die Pseudo-Brillouin-Zone für eine ikosaedrische Phase schematisch dargestellt. Sie ist nahezu kugelsymmetrisch und hat dadurch eine große Anzahl an Kontaktstellen mit der Fermi-Fläche, welche ebenfalls eine Kugelgestalt besitzt. Die Kontaktstellen führen dazu, dass die Zustandsdichte eine Pseudo-Lücke (*pseudo gap*) aufweist.

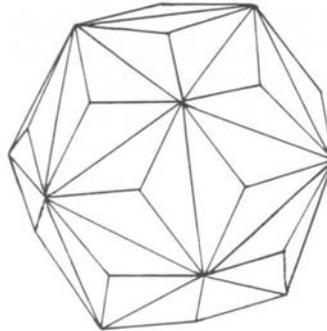


Abb. 2.30: Die Pseudo-Brillouin-Zone einer ikosaedrischen Phase weist nahezu Kugelgestalt auf (nach [Hip94]).

Durch Modellrechnungen an den Approximanten einiger quasikristalliner Systeme konnte eine Absenkung der Zustandsdichte an der Fermi-Energie E_F gezeigt werden [Sta99]. Bei den betrachteten Systemen handelt es sich z.B. um Al-Mn, Al-Fe-Cu und Al-Co-Cu. Betrachtet man die für

verschiedene Quasikristalle bekannten Valenzelektronen-Verhältnisse, so kann man feststellen, dass zwei voneinander getrennte e/a -Bereiche auftreten. Für Quasikristalle der Al-TM₁-TM₂-Klasse liegt die Valenzelektronenkonzentration bei etwa $(1.7 - 1.8) e/a$ während der Wert für Quasikristalle der Zn-Mg-RE-Klasse bei etwa $(2.0 - 2.15) e/a$ zu finden ist. Bei einigen ikosaedrischen Quasikristallen, an deren Aufbau Seltene Erden beteiligt sind, scheint zudem der Atomdurchmesser dieser Elemente einen Einfluss auf die Stabilisierung der jeweiligen Phasen zu haben. Das Verhältnis a_r/d , wobei a_r die Gitterkonstante des ikosaedrischen Quasikristalls und d den mittleren Atomdurchmesser beschreiben, führt bei den sogenannten *Frank-Kasper-Quasikristallen* ebenfalls zu einer Einteilung in zwei Klassen. Die aktuellen Untersuchungen zeigen, dass dem *Hume-Rothery-Mechanismus* bei der Stabilisierung quasikristalliner Phasen jedoch die bedeutendste Rolle zukommt [Tsa04].

2.5 Eigenschaften quasikristalliner Phasen

Quasikristalle zeichnen sich durch eine Reihe besonderer Eigenschaften aus. Obwohl sie ausschließlich aus metallischen Elementen aufgebaut sind, entsprechen ihre Eigenschaften nicht immer dem metallischen Charakter, den man für intermetallische Legierungen erwarten würde.

Zu Beginn der Quasikristall-Forschung standen lediglich Proben metastabiler Phasen zur Verfügung. Sie waren von minderer Qualität und wiesen zudem einen hohen Anteil an Fremdphasen auf. Die Untersuchung der physikalischen Eigenschaften konnte zu diesem Zeitpunkt nur eingeschränkt erfolgen. Mit der Entdeckung der ersten thermodynamisch stabilen Phasen durch TSAI *et al.* Ende der 1980er Jahre bestand zum ersten Mal die Möglichkeit, die besonderen physikalischen Eigenschaften quasikristalliner Phasen sinnvoll zu untersuchen [Tsa87]. Bis dahin war man der Ansicht, die physikalischen Eigenschaften würden zwischen denen der kristallinen und amorphen Metalle der entsprechenden Zusammensetzungen liegen [Poo85]. Mit der Verfügbarkeit der ersten thermodynamisch stabilen Quasikristalle musste dieses Bild jedoch revidiert werden [Tsa03]. Mittlerweile ist der Grad der strukturellen Perfektion der Quasikristalle mit dem von guten Metallkristallen vergleichbar, und die physikalischen Eigenschaften können ohne störende Faktoren wie z.B. Fremdphaseneinschlüsse untersucht werden. Hiernach wurde deutlich, dass die besonderen Eigenschaften der Quasikristalle keineswegs ein Bindeglied zwischen amorphen und kristallinen Festkörpern bilden.

Für die richtige Interpretation und das Verständnis der ungewöhnlichen Eigenschaften fehlen jedoch bis heute die theoretischen Grundlagen. Die auf dem Prinzip der Translationsinvarianz kristalliner Materialien beruhenden Ansätze werden durch die bei quasikristallinen Materialien vorliegende Quasiperiodizität ausgeschlossen. Hier fehlen adäquate theoretische Ansätze. Ein Hilfsmittel stellen die jeweiligen Approximanten dar. Aufgrund ihrer zu den Quasikristallen lokal ähnlichen Struktur werden theoretische Berechnungen unterschiedlicher Eigenschaften ausgehend von ihnen approximiert. Eine Sonderstellung nehmen die axialen Quasikristalle ein. Aufgrund ihres Aufbaus aus entlang einer periodischen Achse gestapelter quasiperiodischer Ebenen ergibt sich an z.B. dekadonalen Quasikristallen die Möglichkeit, den Einfluss quasiperiodischer Ordnung auf Transportvorgänge im direkten Vergleich mit den Vorgängen entlang einer periodischen Achse zu

messen. Hier sollen nur Beispiele von interessanten physikalischen Eigenschaften quasikristalliner Materie gegeben werden. Eine ausführliche Darstellung physikalischer Eigenschaften quasikristalliner Phasen findet man bei STADNIK [Sta99].

- spezifischer Widerstand ρ und Leitfähigkeit σ

Quasikristalle zeigen ein für metallische Legierungen ungewöhnliches Verhalten des elektrischen Widerstandes. Zum einen ist der spezifische Widerstand einiger quasikristalliner Phasen sehr hoch. Für i -Al-Pd-Re wurde ein Wert für den spezifischen Widerstand von $\rho(4\text{ K}) \approx 0.2\ \Omega \cdot \text{cm}$ gefunden, was über dem Wert für einen Metall-Isolator-Übergang einiger Systeme liegt [Aky93]. Zum anderen zeigt sich in quasikristallinen Materialien ein negativer Temperaturkoeffizient des elektrischen Widerstandes [Aky93]. Die Zunahme der Leitfähigkeit bei steigender Temperatur steht ganz im Gegensatz zu dem Verhalten von metallischen Systemen. Vergleichende Messungen an Quasikristallen und Approximanten zeigen ein gleiches Verhalten mit nur geringem quantitativem Unterschied. Dies rührt daher, dass die lokale Ordnung beider Strukturen einander sehr ähnlich ist und die Leitfähigkeit im Wesentlichen von der mittleren freien Weglänge bestimmt wird [Aky93]. Auch die Pseudo-Bandlücke hat einen Einfluss auf die Leitfähigkeit. Dagegen nimmt mit steigendem Ordnungsgrad der Struktur des Quasikristalls die elektrische Leitfähigkeit ab.

- elektrische Leitfähigkeit

Dekagonale Quasikristalle zeigen eine ausgeprägte Anisotropie der elektrischen Leitfähigkeit. Entlang der periodischen Achse findet man, einer metallischen Legierung entsprechend, hohe Werte, während senkrecht dazu entlang der aperiodischen Richtungen niedrige Werte mit halbleitendem Charakter auftreten [Mar91, Yun94].

- Thermokraft

Messungen der Thermokraft an einkristallinem d -Al-Co-Ni haben eine lineare Abhängigkeit der Thermokraft von der Temperatur nur in der periodischen Richtung zeigen können [Lin96].

- mechanische Eigenschaften

Quasikristalle sind bei Raumtemperatur sehr hart und gleichzeitig spröde. Bei erhöhten Temperaturen ($T \approx 0.7 \cdot T_L$) ändern sich die mechanischen Eigenschaften: Das Bruchverhalten wechselt von spröde nach duktil. Bei noch höherer Temperatur weisen Quasikristalle eine hohe Verformbarkeit auf [Tsa92].

- Benetzungsverhalten

Aufgrund der Pseudo-Bandlücke weisen quasikristalline Beschichtungen ein Benetzungsverhalten ähnlich dem von Teflon auf. Dabei sind diese Beschichtungen wesentlich abriebfester. Sie haben sich jedoch als wenig korrosionsbeständig erwiesen.

- Wasserstoffspeicherung

Ikosaedrische Quasikristalle auf Titan-Basis eignen sich als Wasserstoffspeicher [Tak05]. Der gasförmige Wasserstoff bildet Metallhydride; die Aufnahmekapazität von Wasserstoff pro Metallatom (H/M) liegt bei ca. 2.8, was 4 Gew.% entspricht [Kel05]. Die Speicherung des Wasserstoffs erfolgt gebunden in einem ionisierten Zustand, indem das Proton von einem Überschuss an Leitungselektronen abgeschirmt wird.

3 Kristallwachstum

Die Theorien und Modellvorstellungen zur Beschreibung des Wachstums periodischer Kristalle basieren auf der translationsperiodischen Anlagerung von Bauelementen. Diese Konzepte versagen jedoch bei der Entwicklung von Modellvorstellungen zum Wachstum von Quasikristallen, da hier die Translationsperiodizität in mindestens einer Raumrichtung fehlt. Im Folgenden werden die Mechanismen zur Keimbildung und zum Wachstum periodischer Kristalle vorgestellt.

3.1 Keimbildung

Die Voraussetzung zum Entstehen eines Kristalls ist die Bildung eines Keimes. Zu seiner Bildung ist eine treibende Kraft, wie eine Temperaturniedrigung oder Übersättigung der Nährphase nötig. Ein weiteres Merkmal für das Kristallwachstum ist der Phasenübergang erster Ordnung, welcher beim Übergang von der flüssigen oder gasförmigen Nährphase in die kristalline Phase stattfindet.

Wird eine Schmelze unter ihren Schmelzpunkt T_m abgekühlt, so resultiert eine zur Kristallisation treibende Kraft

$$\Delta G_V = G_V^l - G_V^s \quad (3.1)$$

wobei G_V^l und G_V^s die GIBBS'sche freie Enthalpie der flüssigen (l) und festen (s) Phase bei konstantem Volumen bezeichnen. Die dabei freiwerdende Energie ΔG_V wird auch als *latente Kristallisationswärme* bezeichnet. Abbildung 3.1 zeigt diesen Vorgang schematisch. Am Schmelzpunkt T_m befinden sich G_V^l und G_V^s im thermodynamischen Gleichgewicht:

$$\Delta G_V = \Delta H_m^V - T_m \Delta S_m^V = 0 \quad (3.2)$$

mit

$$\Delta S_m^V = \frac{\Delta H_m^V}{T_m}. \quad (3.3)$$

Für kleine Unterkühlungen ΔT sind ΔH_V und ΔS_V unabhängig von der Temperatur T , sodass gilt:

$$\Delta G_V \approx \Delta H_m^V - T^* \frac{\Delta H_m^V}{T_m} = \frac{\Delta H_m^V \Delta T}{T_m}. \quad (3.4)$$

Für jede Temperatur $T^* < T_m$ existiert eine zur Kristallisation treibende Kraft. Trotzdem muss die Schmelze nicht bei Unterschreiten der Schmelztemperatur auskristallisieren. Wird Energie *schnell* ab- oder zugeführt, kann das System deutlich unterkühlt bzw. überhitzt werden. Die Betrachtung der Kinetik der Phasenumwandlung von der flüssigen in die feste Phase liefert die Erklärung für dieses Verhalten.

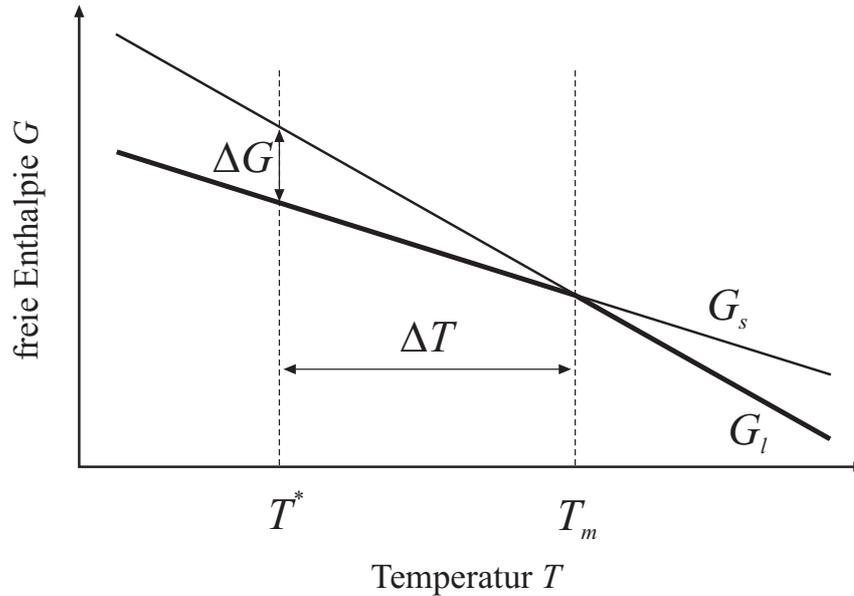


Abb. 3.1: Thermodynamische Zustände beim Unterschreiten der Schmelztemperatur T_m .

Man unterscheidet zwischen der homogenen und der heterogenen Keimbildung. Die homogene Keimbildung tritt in einer leicht unterkühlten Schmelze spontan auf, während die Bildung einer neuen Phase bei der heterogenen Keimbildung an Fremdphasen wie z.B. Verunreinigungen, der Tiegelwand oder einem der Schmelze angebotenen Keimkristall beginnt.

3.1.1 Homogene Keimbildung

Ein System erfährt mit der Bildung eines Keimes mit dem Radius r eine Änderung der GIBBS'schen freien Enthalpie. Die dabei freiwerdende GIBBS'sche freie Enthalpie kann in einen Oberflächen- und einen Volumenanteil zerlegt werden, was anhand Gl. 3.5 ersichtlich ist.

$$\Delta G_r = -V_s \Delta G_V + A^{ls} \gamma^{ls} = \underbrace{-\frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_V}_{\text{Volumenterm}} + \underbrace{4\pi r^2 \gamma^{ls}}_{\text{Oberflächenterm}} \quad (3.5)$$

Das Maximum dieser Funktion findet man für einen *kritischen Keimdurchmesser* r^* bei

$$r^* = -2\gamma \frac{\nu}{\Delta g} > 0 \quad \text{mit} \quad \Delta G^* = \frac{16\pi}{3} \gamma^3 \frac{\nu^2}{(\Delta g)^2}, \quad (3.6)$$

wobei mit ν das Molvolumen angegeben ist.

Für einen Keim mit einem Radius $r < r^*$ bestimmt der Oberflächenanteil mit dem Faktor r^2 den Verlauf der GIBBS'schen freien Enthalpie und verhindert das eigenständige Weiterwachsen. Für einen Keimdurchmesser $r > r^*$ bestimmt der mit dem Faktor r^3 proportionale Volumenanteil den Verlauf der Enthalpie und der Keim kann weiterwachsen. Die Änderung der GIBBS'schen freien

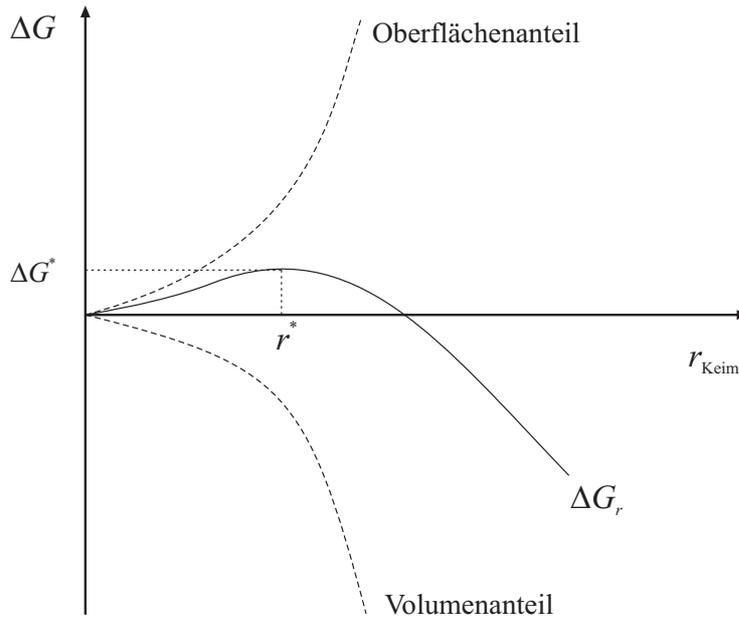


Abb. 3.2: Die Änderung der GIBBS'schen freien Enthalpie des Systems als Funktion des Keimradius r_{Keim} .

Enthalpie des Systems zeigt Abb. 3.2 als Funktion des Keimradius r_{Keim} . Zur Bildung des Keims und des Wachstums bis zu seinem kritischen Radius muss die sogenannte *Keimbildungsarbeit* aufgebracht werden. Danach kann die GIBBS'sche freie Enthalpie G des Systems mit zunehmendem Keimradius einem Minimum zustreben. Die vorgestellten Beziehungen gelten jedoch nur für die Betrachtung eines ideal-kugelförmigen Keimes.

Für die Keimbildung durch thermische Fluktuationen kann man eine Keimbildungsrate definieren. Dabei muss zur Bildung eines Keimes des kritischen Radius r^* eine *Keimbildungsarbeit* aufgewendet werden, die ΔG^* entspricht. Als Wahrscheinlichkeit für das Auftreten einer Fluktuation der Größe ΔG^* kann man eine BOLTZMANN-Verteilung ansehen. Die Keimbildungsrate I^{hom} der homogenen Keimbildung ist gegeben durch

$$I^{\text{hom}} = I_0 \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{k_B T}\right) \quad (3.7)$$

mit k_B als BOLTZMANN-Konstante und entspricht der Bildung einer Anzahl von wachstumsfähigen Keimen pro Volumen- und Zeiteinheit. Danach ist die Keimbildungsgeschwindigkeit I^{hom} bei kleinen thermischen Fluktuationen (Übersättigungen oder Unterkühlungen) sehr klein, bei größeren Werten steigt sie durch die exponentielle Abhängigkeit steil an (Abb. 3.3). Dies geschieht mit dem Erreichen der *kritischen Unterkühlung* ΔT^{kr} .

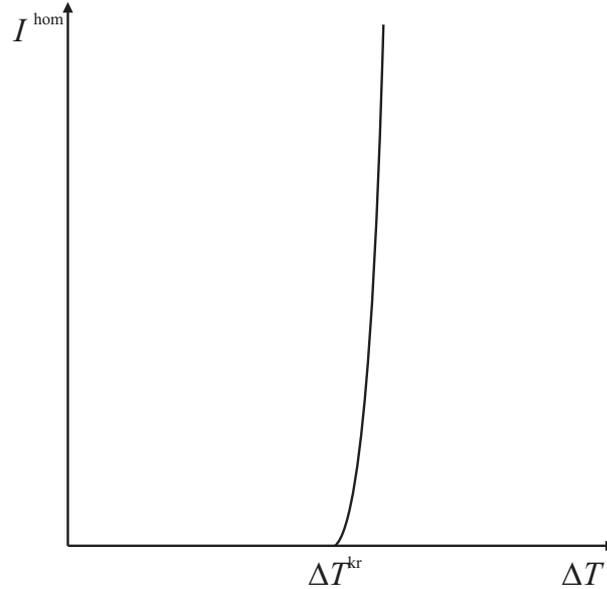


Abb. 3.3: Mit dem Erreichen der kritischen Unterkühlung ΔT^{kr} steigt die Keimbildungsrate exponentiell an.

3.1.2 Heterogene Keimbildung

Bei der heterogenen Keimbildung scheiden sich Keime an Fremdphasen wie z.B. Verunreinigungen oder auch an amorphen oder kristallinen Oberflächen wie z.B. Tiegelwänden ab. Dabei wird davon ausgegangen, dass sich die neue Phase an einer festen Fremdphase als ein ideal-kugelförmiger Keim abscheidet. Die Form bzw. der Krümmungsradius r dieses Keimes wird von dem Kontaktwinkel θ , der auch als *Benetzungswinkel*, *Rand-* oder *YOUNG-Winkel* bezeichnet wird, bestimmt. Der Kontaktwinkel θ resultiert aus dem Kräftegleichgewicht der Grenz- und Oberflächenspannungen γ am Rand des Keimes. Ist θ klein, so ist der resultierende Krümmungsradius r größer als für einen sphärischen Keim mit gleicher Anzahl an Atomen. In diesem Zustand kann die neue Phase bei einer bereits sehr kleinen Unterkühlung kristallisieren. Im konkreten Fall wird die Bildung eines sphärischen Keimes an einer ebenen Fläche wie z.B. einer Tiegelwand (Substrat, S) beschrieben, was für alle Kontaktwinkel $0^\circ < \theta < 180^\circ$ zutrifft. Die Anordnung ist in Abb. 3.4 gezeigt. Unter Berücksichtigung der YOUNG'schen Randwinkelbeziehung [You05] ergibt sich für die notwendige Keimbildungsarbeit die Beziehung

$$\Delta G^* = \frac{16\pi\nu^2\gamma^3}{3(\Delta g)^2} \underbrace{\left(\frac{1}{2} - \frac{3}{4} \cos \theta + \frac{1}{4} \cos^3 \theta \right)}_{\text{geometrischer Faktor}} \quad (3.8)$$

wobei ν das Molvolumen und Δg die Differenz der molaren freien Enthalpien der unbegrenzten Phasen bedeuten. Der geometrische Faktor berücksichtigt die Form des Kugelsegments; für den Fall $\theta = 180^\circ$ wird er gleich eins, was der Bedingung für die homogene Keimbildung entspricht. Für die Fälle $0^\circ < \theta < 180^\circ$ wird die heterogene der homogenen Keimbildung vorgezogen.

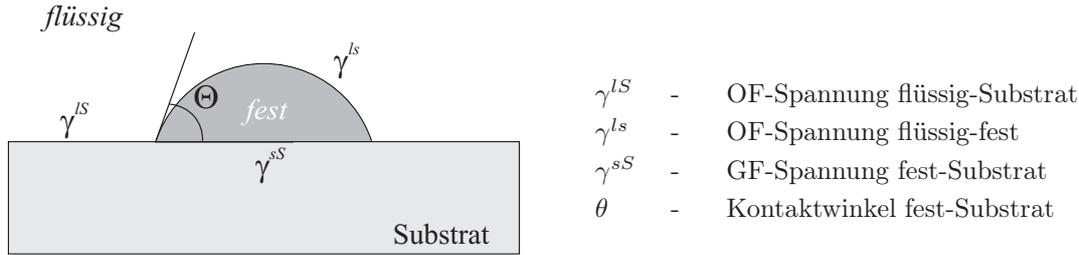


Abb. 3.4: Fallbeispiel für die heterogene Keimbildung an einem ebenen Substrat. Der Kontaktwinkel θ ist das Resultat der wirkenden Oberflächen- (OF) und Grenzflächenspannungen (GF).

Für das Kräftegleichgewicht der an der Keimbildung beteiligten Oberflächen- und Grenzflächenenergien gilt

$$\gamma^{lS} = \gamma^{sS} + \gamma^{ls} \cos(\theta) \quad (3.9)$$

wobei der Kontakt- bzw. Benetzungswinkel θ als

$$\cos(\theta) = \frac{(\gamma^{lS} - \gamma^{sS})}{\gamma^{ls}} \quad (3.10)$$

definiert ist. Die Bildung eines Keimes als neue Phase führt zu einer Änderung der GIBBS'schen freien Enthalpie entsprechend

$$\Delta G = -V_s \Delta G_V + A^{ls} \gamma^{ls} + A^{sS} \gamma^{sS} - A^{lS} \gamma^{lS} \quad (3.11)$$

Hier bedeuten

$$V_s = \frac{\pi r^3 (2 + \cos(\theta)(1 - \cos(\theta))^2)}{3}, \quad (3.12)$$

$$A^{ls} = 2\pi r^2 (1 - \cos(\theta)) \quad (3.13)$$

und

$$A^{sS} = \pi r^2 \sin(\theta). \quad (3.14)$$

Da bei der heterogenen Keimbildung ein Teil der Oberfläche des Keimes von einer Fremdphase begrenzt wird, verringert sich die zur Keimbildung notwendigerweise aufzubringende Energie; der Keim kann im Vergleich zum homogenen Fall leichter wachsen.

Für die Einkristallzüchtung ist der Fall der homogenen Keimbildung unerwünscht. Es muss eine relativ große Unterkühlung bzw. Übersättigung eingestellt werden, was mit einer spontanen Bildung einer großen Anzahl an Keimen einhergeht. Diese hohe Zahl an Keimen kann nicht schnell genug zurückgelöst werden und die Schmelze kristallisiert an vielen Stellen gleichzeitig aus. Bei der CZOCHRALSKI-Methode wird dieses Problem gelöst, indem ein (arteigener) Keimkristall mit der Schmelze in Kontakt gebracht wird. An ihm erfolgt die Kristallisation unter kontrollierten Bedingungen und die spontane Keimbildung wird unterdrückt.

3.2 Kristallwachstum

Nach der Bildung eines stabilen Keimes kann dieser durch Anlagerung weiterer Bausteine zu einem Kristall weiterwachsen. Dabei handelt es sich um einen komplexen Vorgang, der sowohl vom Zustand der Kristalloberfläche als auch von Einflüssen der Nährphase abhängig ist. Die Wachstumskinetik wird vor allem von der Beschaffenheit der Phasengrenze bestimmt. Hier kann man eine grundlegende Unterscheidung zwischen dem Wachstum an der *atomar rauhen* sowie an der *atomar glatten* Phasengrenze finden.

Bei Wachstum an einer *atomar rauhen* Phasengrenze existiert eine große Anzahl von statistisch verteilten Anlagerungsplätzen. Ihnen kommt eine Bindungsenergie entsprechend der *Halbkristalllage* (vgl. Abschn. 3.2.3) zu. An ihnen beobachtet man aufgrund eines kontinuierlichen Anlagerns von Bauelementen ein isotropes Wachstum, welches auch als *kontinuierliches* oder *Normalwachstum* bezeichnet wird. Im Gegensatz dazu befinden sich an einer *atomar glatten* Phasengrenze nur wenig energetisch günstige Anlagerungsplätze. Das Wachstum erfolgt hier an Stufen auf der Phasengrenze und ist geprägt von der Bildung ebener Kristallflächen. Bei diesem anisotropen Wachstum ist die Verschiebungsgeschwindigkeit der Phasengrenze kleiner als bei dem kontinuierlichen Wachstum. Dieser anisotrope Mechanismus wird als *Schicht-* bzw. *Stufenwachstum* bezeichnet [Wil88].

Bei beiden Wachstumsmechanismen stehen atomare Anlagerungs- und Abbauvorgänge miteinander in Konkurrenz. Eine Verschiebung des Gleichgewichts beider Vorgänge resultiert in der Wachstumsgeschwindigkeit bzw. der parallelen Verschiebungsgeschwindigkeit der Phasengrenze v . Sie ist gleich Null, wenn das Anlagern und der Abbau im Gleichgewicht stehen ($v = 0$).

3.2.1 Wachstum bei atomar rauher Phasengrenze

Nach WILSON und FRENKEL wird die *ideal raue* Phasengrenze als eine Oberfläche beschrieben, an der jeder Anlagerungsplatz eine *Halbkristalllage* bietet [Wil00, Fre32]. Das Wachstum wird als thermisch aktivierter, reversibler Prozess angesehen, bei dem sich Bauelemente sowohl anlagern als auch ablösen können.

Für das thermodynamische Gleichgewicht bei der Temperatur T_e ist die Wachstumsgeschwindigkeit $v = 0$, d.h. es lagern sich in einem Zeitintervall gleich viele Bauelemente an die Oberfläche an wie wieder von ihr getrennt werden. Mit einer Abweichung von dem thermodynamischen Gleichgewicht durch eine eingestellte Unterkühlung $\Delta T = T_e - T$ nimmt die Zahl der an der Oberfläche angelagerten Bauelemente gegenüber den wieder abgelösten Bauelementen zu. Mit Gl. 3.15 ist für einen schmalen Temperaturbereich eine Proportionalitätsbeziehung zwischen der Wachstumsgeschwindigkeit v und der Unterkühlung ΔT beschrieben:

$$v \approx K_T \Delta T \quad (3.15)$$

Der als WILSON-FRENKEL-Theorie bekannte Ansatz zur Beschreibung des Kristallwachstums ist an eine *ideale Rauigkeit* der Phasengrenze gebunden. Unter dieser Annahme können hohe Wachstumsraten vorausgesagt werden, die im Experiment jedoch nicht beobachtet werden können. Die

Ursache hierfür ist in der Realstruktur der Oberfläche zu finden, da nicht alle Oberflächenplätze als geeignete Anlagerungsstellen im Sinne der Halbkristalllage betrachtet werden können.

3.2.2 Wachstum bei atomar glatter Phasengrenze

Auf einer atomar glatten Phasengrenze befinden sich nur wenige für Baueinheiten zur Verfügung stehende Anlagerungspositionen. Die Vorstellung des Normalwachstums liefert hier jedoch nur äußerst geringe Wachstumsraten, die mit experimentellen Beobachtungen nicht erklärt werden können. Hier erfolgt die Verschiebung der atomar glatten Phasengrenze durch Anlagerung von Baueinheiten an vorhandene Stufen. Diese Stufen werden durch die Realstruktur vorgegeben; es handelt sich z.B. um die Oberfläche durchstoßende (Schrauben-) Versetzungen. Sind solche Elemente in der Realstruktur nicht vorhanden, müssen Wachstumsstufen auf der atomar glatten Phasengrenze gebildet werden. Dies geschieht durch die Bildung zweidimensionaler Flächenkeime, wofür eine Keimbildungsarbeit aufgewendet werden muss. Die Bildung von zweidimensionalen Flächenkeimen ist der langsamste und somit geschwindigkeitsbestimmende Schritt beim Wachstum eines *idealen* Kristalls.

Flächenkeimbildung

Die Bildung eines zweidimensionalen Flächenkeimes kann analog zu der in Abschnitt 3.1.1 beschriebenen homogenen Bildung dreidimensionaler Keime beschrieben werden.

Wie das einfache KOSSEL-Modell (Abschn. 3.2.3) zeigt, ist die Anlagerung eines Bauelementes auf einer glatten Fläche energetisch ungünstig. Selbst bei hohen Übersättigungen bzw. Unterkühlungen bleibt der adsorbierte Baustein in seiner Position instabil und wird wieder von der Phasengrenze abgetrennt. Als *Flächenkeim* kann sich ein zufällig entstandenes Aggregat aus Baueinheiten erst in einem (metastabilen) Gleichgewicht befinden, wenn es eine kritische Größe erreicht hat. Da ein einmal gebildeter Flächenkeim auf einer *arteigenen* Unterlage weiterwächst, ändert sich die Oberflächenenergie des Systems nicht. Lediglich die zur Länge L_R des Randes proportionale Randenergie des Flächenkeimes erfährt eine Energieänderung:

$$\Delta G_\gamma = \gamma_R L_R, \quad (3.16)$$

wobei γ_R eine als isotrop angenommene spezifische freie Randenergie bezeichnet. Die zur Bildung eines zweidimensionalen Keimes aufzubringende Arbeit ΔG_K^* ist mit Gl. 3.17 beschrieben:

$$\Delta G_K^* = \frac{\pi \gamma_R^2 A}{2 \Delta g}, \quad (3.17)$$

wobei mit A die spezifische Fläche, γ_R die isotrope spezifische freie Randenergie des Keimes und g eine Potenzialdifferenz beschrieben sind.

Spiralwachstum / B.C.F.-Theorie

Das Wachstum glatter, gerader Flächen erfolgt diskontinuierlich. Wenn die lateral auswachsende Fläche bzw. Phasengrenze den Rand des Kristalls erreicht, kommt das Wachstum zum Stillstand. Erst durch die erneute Flächenkeimbildung kann das Wachstum einer neuen Stufe beginnen. Dieser Vorgang prägt jedoch die Wachstumskinetik in einer charakteristischen Weise: Im realen Experiment werden hohe Wachstumsraten beobachtet, welche allein mit der Vorstellung des Wachstums atomar glatter Flächen nicht erklärt werden können. Mit der Entdeckung der Bedeutung von Schraubenversetzungen für das Kristallwachstum als kontinuierliche Quelle von Wachstumsstufen im Sinne der *Halbkristalllage* durch FRANK konnte jedoch eine Erklärung gefunden werden [Fra49]: Eine die Kristalloberfläche durchstoßende Versetzung mit zur Oberfläche senkrechter Komponente des BURGERS-Vektors erzeugt auf der ansonsten glatten Oberfläche eine Stufe. An diese Stufe angelagerte Bauelemente lassen die Stufe nicht zum Rand des Kristalls hin auswachsen. Vielmehr windet sie sich in Form einer Spirale, deren Zentrum von dem Durchstoßpunkt der Versetzung durch die Oberfläche gebildet wird. Durch diesen Mechanismus sind während des gesamten Wachstums immer Stufen zur Anlagerung vorhanden und es muss keine weitere Arbeit zur Bildung von zweidimensionalen Flächenkeimen aufgewendet werden. Von BURTON, CABRERA und FRANK wurden diese Überlegungen zu der sogenannten *B.C.F.*-Theorie zusammengefasst, die auch als *Spiralwachstum* bekannt ist [Bur51].

3.2.3 KOSSEL-Kristall

Ein einfaches Modell zur Beschreibung des Kristallwachstums wurde von KOSSEL und STRANSKI vorgestellt [Kos27, Str28]. Es zeigt die möglichen Anlagerungsplätze an einer realen Kristalloberfläche auf. Der Modellkristall wird aus einheitlichen Würfeln atomarer Höhe schichtweise aufgebaut. Innerhalb der Phasengrenze kann ein Elementarbaustein unterschiedliche Positionen einnehmen. Hierbei werden die Positionen durch die Anzahl ihrer nächsten Nachbarn definiert (Abb. 3.5).

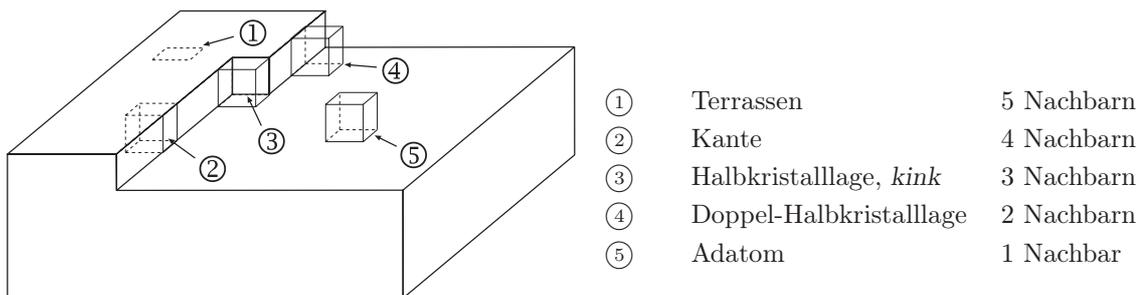


Abb. 3.5: Darstellung des Kossel-Kristalls. Die *Halbkristalllage* ③ ist als Anlagerungsposition energetisch begünstigt und stellt den *wiederholbaren Schritt* dar (nach [Kos52a]).

Sie unterscheiden sich durch unterschiedlichen Energiegewinn bei der Anlagerung eines Bausteines. Eine besondere Rolle kommt der *Halbkristalllage* ③ zu: Der Baustein ist von drei nächsten Nachbarn umgeben und drei benachbarte Koordinationsplätze bleiben frei. Bei der Anlagerung

oder dem Entfernen eines Bausteines aus dieser Lage entsteht wiederum eine neue *Halbkristalllage*, womit dieser Mechanismus den *wiederholbaren Schritt* darstellt. Diese Position bietet einen kontinuierlichen Mechanismus für das Wachstum oder die Auflösung eines Kristalls. Eine energetische Betrachtung der unterschiedlichen Anlagerungsplätze kann für das Beispiel eines Ionenkristalls bei KLEBER gefunden werden [Kle90a]. Mit der Einführung der *Halbkristalllage* (KOSSEL) und der *Abtrennungsarbeit* $\varphi_{\frac{1}{2}}$ (STRANSKI) wurde mit diesem Modell die molekular-kinetische Theorie des Kristallwachstums begründet.

Die einfache Modellvorstellung des KOSSEL-Kristalls gilt allerdings nur für den absoluten Nullpunkt ($T = 0$ K). Für Temperaturen über $T = 0$ K tritt eine atomare Aufrauung der glatten Oberfläche ein mit einer temporären Bildung von Lochkeimen und Anlagerung von Adatomen. Dabei gilt im Allgemeinen $\varphi_L - \varphi_{\frac{1}{2}} = \varphi_{\frac{1}{2}} - \varphi_{Ad}$, wobei φ_L die Abtrennarbeit eines Lochkeimes und φ_{Ad} die Abtrennarbeit eines Adatoms bedeuten.

3.2.4 Wachstum quasiperiodischer Kristalle

Die beschriebenen Mechanismen der Keimbildung und des Kristallwachstums basieren auf der dreidimensional translationsperiodischen Anordnung eines Elementarbausteines. Aufgrund der bei den Quasikristallen fehlenden Translationsperiodizität in mindestens einer Raumrichtung und der Notwendigkeit zur Verwendung zweier Bauelemente versagen hier die klassischen Beschreibungen des Kristallwachstums.

Die in Kap. 2.1.2 (Parkettierungen & Tilings) vorgestellten Anlegeregeln können als erstes Wachstumsmodell für quasiperiodische Kristalle angesehen werden. Sie spiegeln jedoch theoretische Ansätze wider und sind nicht durch experimentelle Beobachtungen gestützt.

3.3 Wachstumsmorphologie

Nach der erfolgten Keimbildung liegt der Kristall als ein von ebenen Flächen begrenztes Polyeder vor. Das weitere Wachstum eines solchen Polyeders geschieht, indem sich seine Flächen parallel nach außen verschieben. Die Wachstumsgeschwindigkeit des Kristalls wird durch die parallele Verschiebungsgeschwindigkeit v der einzelnen Flächen entlang ihrer Flächennormalen bestimmt. Im Verlauf des Wachstums dehnen sich Flächen geringerer Verschiebungsgeschwindigkeit relativ zu denen höherer Verschiebungsgeschwindigkeit aus. Die endgültige *Morphologie* eines Kristalls wird so durch die Formen der geringsten parallelen Verschiebungsgeschwindigkeit begrenzt sein. Es ist bekannt, dass für kristalline Substanzen einige wenige charakteristische Formen existieren, welche unter den jeweiligen Wachstumsbedingungen die *Kristallform* (die Kombination von *Tracht* und *Habitus*) eines Kristalls bestimmen. Es handelt sich dabei um dicht besetzte Netzebenen (bzw. Gitterebenen), die aufgrund ihrer geringen parallelen Verschiebungsgeschwindigkeit die endgültige Morphologie des Kristalls bestimmen. Sie sind beim Wachstum morphologisch bevorzugt. In Abb. 3.6 ist an einem zweidimensionalen kubischen Beispiel dargestellt, wie eine langsamwachsende Fläche (10) mit zunehmender Zentraldistanz eine schnellwachsende Fläche (11) unterdrückt; es gilt

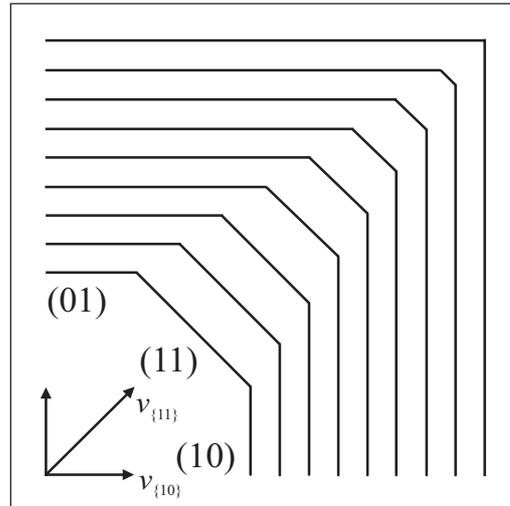


Abb. 3.6: Die Entwicklung der Kristallform aus der Form der geringsten parallelen Verschiebungsgeschwindigkeit.

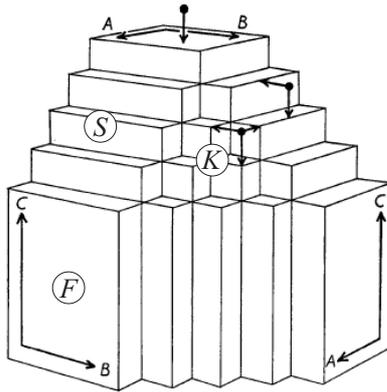
$v_{10} < v_{11}$. Zu Beginn des Wachstums sind beide Flächen gleichwertig ausgebildet. Die endgültige Kristallform bzw. Morphologie dieses Beispiels wird von Flächen der Form $\{10\}$ gebildet.

3.3.1 Struktur und Morphologie

Die Bedeutung der Kristallstruktur für die Morphologie von Kristallen wurde erstmalig von NIGGLI erkannt und beschrieben [Nig20]. In der von HARTMAN und PERDOCK zur *P.B.C.-Theorie*¹ weiterentwickelten Theorie werden in einer Struktur die stärksten Bindungen ermittelt, welche sich zu ununterbrochenen Ketten zusammenfügen [Har55]. Diese Ketten sind untereinander gleich dem Translationsgitter des Kristalls periodisch angeordnet. Sie werden unter Angabe ihrer Richtung als *P.B.C.-Vektoren* bezeichnet. Die an einem Kristall gebildeten Flächen werden dazu in drei Klassen eingeteilt: Flächen, die zwei oder mehr P.B.C.-Vektoren enthalten, werden als *flat* bezeichnet; sie sind dicht besetzt und wachsen mit der geringsten parallelen Verschiebungsgeschwindigkeit. Flächen, die nur einen P.B.C.-Vektor enthalten, werden als *stepped* bezeichnet. Besitzt eine Fläche keinen P.B.C.-Vektor, wird sie als *kinked* bezeichnet. Die Anlagerungsposition, welche eine solche Fläche bietet entspricht der *Halbkristalllage* in dem in Abschnitt 3.2.3 vorgestellten KOSSEL-Modell. In Abb. 3.7 ist an einem Beispiel gezeigt, wie mit der Zahl der P.B.C.-Vektoren die morphologische Bedeutung von Flächen zunimmt. Die P.B.C.-Theorie stellt eine erste chemisch-physikalische Betrachtungsweise der realen, durch die Struktur bestimmten, morphologischen Aspekte dar.

Eine Anpassung und Anwendung dieser Theorie auf das Gebiet der Quasikristalle erfolgte durch BENNEMA [Ben93] und STEURER [Ste01], wobei Letzterer durch die Verwendung des Begriffes *Q.B.C. (quasiperiodic bond chain)* die Besonderheiten der quasiperiodischen Kristalle von den

¹periodic bond chain



Fläche	P.B.C.-Vektoren	Bezeichnung
F	2 oder mehr	<i>flat</i>
S	1	<i>stepped</i>
K	keine	<i>kink-Position</i>

Abb. 3.7: Ein Modell-Kristall mit drei P.B.C.-Vektoren. Analog zum KOSSEL-Modell können unterschiedliche Anlagerungspositionen gefunden werden, die unterschiedlichen Verschiebungsgeschwindigkeiten entsprechen (aus [Har55]).

klassischen Kristallen trennt. Nach BENNEMA können auf der Basis des Penrose-Tilings auch in einer quasiperiodischen Struktur ununterbrochene Ketten starker Bindungen identifiziert werden. Dazu werden die Kanten der beiden Elementarzellen als Bindungen und die Vertices als Atompositionen betrachtet. Das aus Abb. 2.12 bekannte Liniensystem stellt hier die $Q.B.C.$ -Vektoren dar. Ebenso kann dieses Verfahren auf das dreidimensionale Penrose-Tiling angewendet werden und der Quasikristall in ein eindeutiges Netz zueinander paralleler Netzebenen unterteilt werden. Nach dieser Überlegung kann ein facettiertes Wachstum quasiperiodischer Kristalle verstanden werden.

3.3.2 Gleichgewichtsform vs. Wachstumsformen

An einem wachsendem Kristall können zwei Arten von Formen auftreten. Dies sind *Wachstumsformen* W und *Gleichgewichtsformen* G , die entsprechend an der Bildung der Wachstums- oder Gleichgewichtsform beteiligt sind. An denen während dieser Arbeit ausschließlich nach der CZOCHRALSKI-Methode (Kap. 6.1) gezüchteten dekadagonalen Quasikristallen können lediglich W -Flächen identifiziert werden. Dabei muss man die an der Dreiphasengrenzlinie $v-l-s$ gebildeten Flächen von jenen an der Zweiphasengrenze $l-s$ gebildeten Flächen unterscheiden.

Ein Ansatz zur thermodynamischen Betrachtung der Morphologie eines wachsenden Kristalls wurde von GIBBS und CURIE mit der Einführung der *Gleichgewichtsform* gegeben [Gib78, Cur85]. Darunter versteht man diejenige Form, welche bei einem gegebenen Volumen die kleinste freie Enthalpie G aufweist. Die freie Enthalpie G eines Kristalls beinhaltet auch seine freie Oberflächenenthalpie, womit die *Gleichgewichtsform* durch ein Minimum der freien Oberflächenenthalpie gekennzeichnet ist.

Methode von GIBBS-WULFF

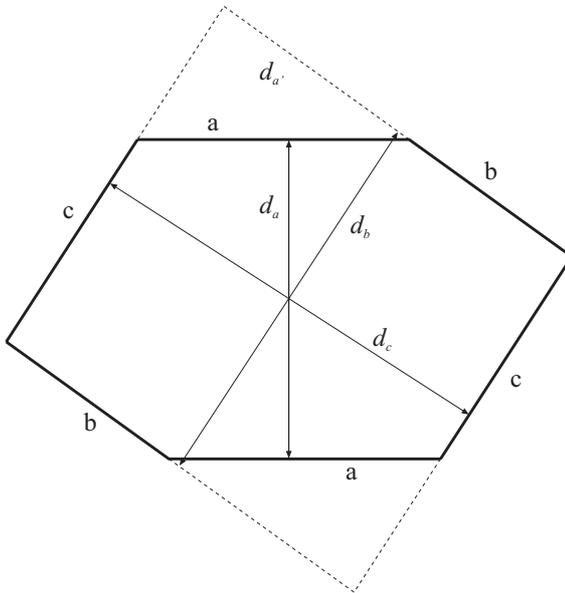
Nach der Methode von GIBBS-WULFF kann die freie Enthalpie eines Kristalls in einen Oberflächen- und einen Volumenterm zerlegt werden. Ein Kristall liegt in seiner Gleichgewichtsform vor, wenn die freie Enthalpie minimal ist. Dies wird erreicht, wenn für ein gegebenes Volumen des Kristalls eine minimale Oberflächenenergie gefunden wird. Es gilt:

$$\sum F_i \gamma_i = \min.; V = \text{const.} \quad (3.18)$$

mit F_i als Flächeninhalt und γ_i als spezifische freie Oberflächenenergie der Fläche i sowie V als Volumen. Nach dem WULFF'schen Satz wird ein Polyeder mit der kleinsten freien Oberflächenenergie aus der Beziehung

$$\frac{\gamma_i}{d_i} = \text{const.} \quad (3.19)$$

gefunden. Darin bedeuten γ_i die spezifische freie Oberflächenenergie der Fläche i sowie d_i die Zentraldistanz der Fläche i . Sind diese Werte bekannt, kann mit Hilfe der WULFF'schen Konstruktion die Gleichgewichtsform eines Kristalls bestimmt werden (Abb. 3.8).



Die abgetragenen Strecken d_i stellen die Zentraldistanzen der Flächen a, b und c dar; sie sind den Werten γ_i proportional.

Es gilt $\frac{\gamma_a}{\gamma_b} = \frac{d_a}{d_b}$.

Abb. 3.8: WULFF'sche Konstruktion der Gleichgewichtsform.

Die Gleichgewichtsform ist eine Funktion der spezifischen freien Oberflächenenthalpie G , welche mit der Oberflächenspannung γ identisch ist. Es gilt dann der Ausdruck

$$\gamma = \frac{\partial G}{\partial A}. \quad (3.20)$$

Ist die Oberflächenspannung γ isotrop, so erhält man als Gleichgewichtsform eine Kugel. Sie ist die Form mit der relativ kleinsten Oberfläche A . Dies ist der Fall für Flüssigkeiten oder amorphe Festkörper, was als Grenzfall betrachtet werden kann. Für Kristalle zeigt die Oberflächenspannung in Abhängigkeit von der kristallographischen Orientierung spitze, diskontinuierliche Minima auf.

Den Normalen dieser Minima entsprechen *singuläre* Flächen. Danach ist die Form der kleinsten freien Oberflächenenthalpie ein Polyeder, das aus singulären Flächen A_i der relativ geringsten Oberflächenspannungen

$$\gamma_i = \frac{\partial G}{\partial A_i} \quad (3.21)$$

gebildet wird. An der Gleichgewichtsform müssen jedoch nicht alle möglichen Flächen beteiligt sein. Es ist anzumerken, dass die Gleichgewichtsform nur für mikroskopisch kleine Kristalle eine Bedeutung hat.

Methode von STRANSKI-KAISCHEW

Aufbauend auf die molekularkinetische Betrachtung des Kristallwachstums von KOSSEL (Absch. 3.2.3) wurde von STRANSKI und KAISCHEW eine weitere Methode zur Bestimmung der Gleichgewichtsform entwickelt [Str34]. Sie geht von der Tatsache aus, dass die Flächen der Gleichgewichtsform den gleichen Dampfdruck besitzen. Damit verbunden ist eine gleich große Wahrscheinlichkeit für das Auflösen oder die Bildung einer neuen Netzebene. Damit kommt zum Ausdruck, dass alle Grenzflächen die gleiche mittlere Abtrennarbeit für jeden Elementarbaustein aufweisen. Die Bestimmung der zu einem Dampfdruck p gehörenden Gleichgewichtsform geschieht dann durch das Abtrennen aller Bausteine, deren Abtrennarbeit φ_v geringer als die mittlere Abtrennarbeit $\bar{\varphi}_h$ ($\varphi_v < \bar{\varphi}_h < \varphi_{\frac{1}{2}}$) ist. Beginnt dieser Prozess bei einer beliebigen Kristallform, so erhält man alle zur Gleichgewichtsform gehörenden Flächen. Abschließend variiert man die Flächeninhalte, bis für jede Fläche die mittlere Abtrennarbeit $\bar{\varphi}_h$ pro Baustein gleich groß wird. Die Bestimmung der Gleichgewichtsform unter Verwendung der Abtrennarbeiten gilt allerdings nur für den absoluten Nullpunkt ($T = 0$ K). Für höhere Temperaturen ist die Berücksichtigung des chemischen Potentials μ notwendig.

Der Prozess des Kristallwachstums verläuft nicht im thermodynamischen Gleichgewicht. Es muss eine (geringe) Übersättigung bzw. Unterkühlung der Ausgangsphase vorliegen. Weiter steht sie mit einem Keim von kritischem Radius² im Gleichgewicht. Es besteht eine Abhängigkeit zwischen dem kritischen Keimradius r^* (Absch. 3.1.2) und der Oberflächenspannung γ . Für ein Einstoffsystem mit $\Delta g = \Delta\mu$, $\Delta'\mu = |\Delta\mu|$ und dem Molvolumen v gilt für die Abhängigkeit der Ausdruck

$$\Delta'\mu = 2v\frac{\gamma}{r^*} \text{ mit } \Delta'\mu = RT \ln \frac{p}{p_\infty}. \quad (3.22)$$

Dies ist die allgemeine Form der GIBBS-THOMSON'schen Gleichung, womit die Erhöhung des Dampfdruckes p kleiner Tröpfchen gegenüber dem Dampfdruck p_∞ einer unendlich ausgedehnten Phase beschrieben ist.

Die GIBBS-THOMSON'sche Gleichung (Gl. 3.22) beschreibt, dass beim Wachstum eines Kristalls die Wachstumsform W nur selten der Gleichgewichtsform G entspricht. Für Kristalle mit einem Durchmesser größer als 10^{-6} m hat die allgemeine Form der GIBBS-THOMSON'schen Gleichung (Gl. 3.22) keinen Einfluss mehr auf die Ausbildung der Morphologie; der Oberflächenanteil verliert mit zunehmendem Volumen an Bedeutung. Die Gleichgewichtsform wurde aus thermodynamischen Überlegungen abgeleitet.

²auch: *kritischer Keim*

4 Ternäre Systeme

4.1 Allgemeines

Die vorliegende Arbeit beschreibt Wachstums- und Kinetikexperimente in den ternären intermetallischen Systemen Al-Co-Ni und Al-Co-Cu. Der Hauptteil der Experimente wurde dabei in dem System Al-Co-Ni durchgeführt, während in dem System Al-Co-Cu die Züchtung großer dekadonaler Einkristalle nach der CZOCHRALSKI-Methode erstmals gelang. Voraussetzung für das Züchten einkristalliner Proben ist die Kenntnis der Phasenbeziehungen in den betreffenden intermetallischen Systemen, da sich die dekadonale Phase jeweils durch eine *peritektische Reaktion* bei der peritektischen Temperatur $T_{\mathbf{p}}$ bildet. Diese Reaktion ist zur Züchtung von Einkristallen jedoch ungeeignet. Mit der CZOCHRALSKI-Methode kann bei Temperaturen unterhalb $T_{\mathbf{p}}$ und damit unter Vermeidung dieser Reaktion ein einkristalliner Quasikristall aus einer nichtstöchiometrischen Schmelze gewonnen werden.

Die mögliche Anzahl der in einem Multikomponenten-System im thermodynamischen Gleichgewicht liegenden Phasen und verbleibenden Freiheitsgrade wird durch die GIBBS'sche Phasenregel bestimmt:

$$P + F = K + 2 \quad (4.1)$$

wobei P die Anzahl der möglichen Phasen, F die Anzahl der verbleibenden Freiheitsgrade und K die Anzahl der Komponenten in dem System beschreiben. Für ein binäres System ($K = 2$) gilt demnach $F = 4 - P$, wonach unter Vernachlässigung der Dampfphase maximal drei Phasen im Gleichgewicht koexistieren können. Unter dieser Voraussetzung können eutektische (**e**) und peritektische Punkte (**p**) existieren, an denen jedoch kein Freiheitsgrad mehr vorhanden ist. Für die Anzahl der kondensierten Phasen in einem ternären System ($K = 3$) gilt $F = 5 - P$. Eutektische Punkte gehen hier in Dreiphasen-Koexistenzlinien über. An ihnen bleibt ein Freiheitsgrad erhalten. Es existieren Vierphasengleichgewichte wie ternäre Peritektika (**P**), ternäre Eutektika (**E**) und Umwandlungsebenen (**U**). Beispiele sind in Abb. 4.3 zu finden.

4.1.1 Züchtung unterhalb eines binären Peritektikums

Die meisten binären und ternären (auch quaternären) Phasendiagramme stellen nichtkongruent schmelzende Systeme dar. Hier muss aufgrund einer Segregation zwischen der Zusammensetzung der Schmelze und der Zusammensetzung der festen Phase aus einer nichtstöchiometrischen Schmelze gezüchtet werden. Zur Veranschaulichung der Gegebenheiten bei einer Züchtung in einem nichtkongruent schmelzenden System soll das folgende schematische Beispiel (Abb. 4.1) der Züchtung

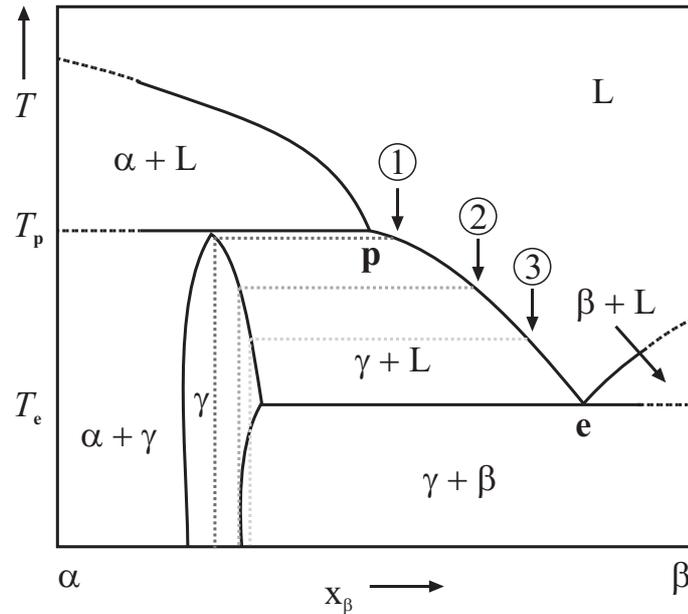


Abb. 4.1: Unterhalb des binären Peritektikums wird die Phase γ für die Einkristallzüchtung zugänglich (nach [Grä00]).

unterhalb eines binären Peritektikums betrachtet werden. Das binäre System der reinen Randkomponenten α und β beinhaltet die thermodynamisch stabilen Phasen α , β und γ . Die Phase γ existiert unterhalb eines binären Peritektikums. Zugänglich wird sie durch die peritektische Reaktion $L + \alpha \rightarrow \gamma$, welche nur bei der Temperatur des Peritektikums T_p stattfindet. Aus diesem Grund ist die Verwendung einer Schmelzenzusammensetzung mit einer Liquidustemperatur $T_L > T_p$, was einer Ausgangszusammensetzung der flüssigen Phase links des Peritektikums p entspricht, zur Züchtung homogener Kristalle ungeeignet. Die Phase γ wird für die Einkristallzüchtung zugänglich, wenn man als Ausgangszusammensetzung eine Schmelze mit einer Liquidustemperatur T_L unterhalb der peritektischen Temperatur T_p entsprechend ① wählt. Für diese Schmelzzusammensetzungen ist die Phase γ die primär erstarrende Phase. Hier existiert das Gleichgewicht $L + \gamma$. Unter langsamem Abkühlen erreicht die Temperatur der Schmelze die Liquiduskurve. An dem Schnittpunkt steht die Schmelze L mit der festen Phase γ in der entsprechenden Zusammensetzung im Gleichgewicht. Weiteres Abkühlen der Schmelze führt zu weiterer Kristallisation der Phase γ bis die Temperatur der Restschmelze eine Zusammensetzung entsprechend dem eutektischen Punkt e erreicht. Ab hier kristallisiert neben der Phase γ auch die Phase β und die flüssige Phase L ist vollständig aufgebraucht. Zur Vermeidung der eutektischen Kristallisation, welche nicht mit einem einkristallinen Wachstum vereinbar ist, steht zur Einkristallzüchtung der Temperaturbereich zwischen der peritektischen Temperatur T_p und der Temperatur des Eutektikums T_e zur Verfügung. Das Abkühlen einer Schmelze der Ausgangszusammensetzung entsprechend ① führt zur Kristallisation der festen Phase γ . Aus dem Verlauf der Soliduskurve von γ ist ersichtlich, dass sich mit fortschreitender Kristallisation und Änderung der Zusammensetzung der Schmelze auch die Zusammensetzung des Kristalls ändert. Dies ist der Fall, da die kristallisierte Phase eine gewisse

Phasenbreite aufweist. Nur für scharf begrenzte *Strichverbindungen* mit fester Stöchiometrie bleibt die Änderung der Zusammensetzung der flüssigen Phase c^L ohne Konsequenz für die Zusammensetzung der festen Phase c^S . Demnach stellt die Phase γ eine *feste Lösung* bzw. einen *Mischkristall* dar. Hat die Schmelze eine Zusammensetzung entsprechend ② erreicht, so hat die feste Phase γ ihr Existenzminimum bezüglich der Temperatur T erreicht. Ein Abkühlen der Restschmelze in Richtung des binären Eutektikums e führt dazu, dass sich bei tieferen Temperaturen ($T < T_e$) in Folge der resultierenden Übersättigung Ausscheidungen der Phase β in der Matrix γ bilden. Dies gilt z.B. für eine Zusammensetzung der Restschmelze entsprechend ③. Ab hier kristallisiert zuerst die Phase γ , welche bei tieferen Temperaturen auf die Soliduskurve des Zweiphasengebietes $\gamma + \beta$ trifft. Es folgt eine Festkörperreaktion, unter der die feste Phase γ zu einem Teil in die ebenfalls feste Phase β zerfällt. Die Reaktion setzt einen Diffusionsvorgang voraus, welcher sehr langsam abläuft. Die kristallisierende Phase γ erfährt mit der Änderung der Temperatur eine Änderung der Zusammensetzung. So ist der zuletzt gewachsene Teil eines Kristalls reicher an der Komponente β als der zuerst erstarrte Bereich. Wie ausgeprägt diese *axiale Segregation* ist, hängt in dem jeweiligen System von der Form der Soliduskurve ab. In mehrkomponentigen Systemen kann man für eine Phase i.a. keine feste Schmelztemperatur T_m angeben. Der Schmelzpunkt einer Phase ist von der jeweiligen Stöchiometrie abhängig, weswegen man hier von der *Liquidustemperatur* T_L spricht.

4.1.2 Übertragung auf ein ternäres Peritektikum

Das im vorherigen Abschnitt erläuterte schematische Beispiel eines binären Peritektikums kann auf ein ternäres System übertragen werden, um hier die Phasenbeziehungen um ein ternäres Peritektikum zu beschreiben.

Das Phasendiagramm eines Dreistoffsystems ist im Allgemeinen so angelegt, dass die Molenbrüche der drei beteiligten Komponenten auf den Seiten eines GIBBS'schen Dreiecks abgetragen werden. Die reinen Randkomponenten befinden sich in den Eckpositionen des Dreiecks. Senkrecht auf der Ebene des Dreiecks wird die Temperatur abgetragen und die Isothermen werden in die Ebene projiziert. Es entsteht ein Diagramm entsprechend Abbildung 4.3, in dem ternäre Eutektika (**E**), Peritektika (**P**) und Umwandlungsebenen (**U**) zu finden sind.

4.1.3 Segregation und konstitutionelle Unterkühlung

Bei der Kristallzüchtung in einem inkongruent schmelzenden System tritt der Effekt der Segregation auf, d.h. dass sich die Konzentration einer Komponente j im Kristall von der in der Ausgangsschmelze unterscheidet. Das Verhältnis der beiden Konzentrationen wird als *Verteilungskoeffizient* k bezeichnet. Befinden sich flüssige und feste Phase in einem thermodynamischen Gleichgewicht, spricht man von einem *Gleichgewichtsverteilungskoeffizienten* k_0 . Erfolgt die Kristallisation mit einer Überschreitung des Gleichgewichts, tritt an die Stelle von k_0 der *effektive Verteilungskoeffizient* k_{eff} . Er ist abhängig von der Wachstumsgeschwindigkeit, der Wachstumskinetik an der Phasengrenze und von Transportvorgängen in der Ausgangsphase. Bei einem effektiven Verteilungskoeffizienten von $k_{eff} \neq 1$ wird eine Komponente in einer Konzentration in den Kristall eingebaut, die von jener in der Ausgangsschmelze verschieden ist. Je nach dem Wert für k_{eff} wird die

Komponente in der Schmelze an- oder abgereichert, womit sich mit fortschreitender Kristallisation auch die Konzentration der Komponente in dem Kristall ändert. Unter konstanten Züchtungsbedingungen bleibt die Zu- bzw. Abnahme der Konzentration einer Komponente in einer Phase konstant; es handelt sich dabei um einen *konstanten effektiven Verteilungskoeffizienten* k_{eff} . Ändert sich ein Parameter, z.B. die Wachstumsgeschwindigkeit v (als Verschiebungsgeschwindigkeit der Phasengrenze $l-s$), ändert sich auch der effektive Verteilungskoeffizient k_{eff} und es entstehen Verteilungsinhomogenitäten. Durch solche Inhomogenitäten kann es zu einer Vergrößerung der Wachstumsfront kommen. Dies ist der Fall, wenn sich Komponenten mit einem effektiven Verteilungskoeffizienten $k_{eff} < 1$ vor der Phasengrenze bzw. der Wachstumsfront anreichern. Der Verlauf der Konzentration c^L einer Komponente in der Schmelze ist im oberen Teil der Abb. 4.2 gegen die Ortskoordinate x ($x = 0$: Phasengrenze $l-s$) aufgetragen. Sie wächst mit größerer Annäherung an die Wachstumsfront von einem Wert $c^{L\infty}$ auf einen Wert $c^{L0} > c^{L\infty}$ an. Die Angabe c^S bezeichnet die Konzentration der Komponente in der festen (kristallinen) Phase. Dadurch kommt es an der Phasengrenze zu einer Erniedrigung der Liquidustemperatur $T_e^L(x)$ von $T_e^{L\infty}$ zu einem Wert von T_e^{L0} in unmittelbarer Nähe der Phasengrenze. Zur Fortführung der Kristallisation muss die Temperatur der Schmelze an der Wachstumsfront auf die erniedrigte Liquidustemperatur abgesenkt werden. Im unteren Teil von Abb. 4.2 ist der mögliche Verlauf des Temperaturgradienten in der Schmelze schematisch dargestellt. Für den ersten Fall ① verläuft er mit einer größeren Steigung oberhalb der Liquidustemperatur. Die Temperatur für ein *flüssig-fest-Gleichgewicht* ist nur am Ort der Phasengrenze gegeben. Vor der Phasengrenze ($x > 0$) ist keine Kristallisation möglich, da die Temperatur $T_e^L(x)$ größer als die Liquidustemperatur $T_e^{L\infty}$ ist. Demnach ist die Phasengrenze stabil gegenüber Störungen. Im zweiten Fall ② verläuft der Temperaturgradient mit einer kleineren Steigung teilweise unterhalb der Liquidustemperatur $T_e^L(x)$ (schraffierter Bereich). Es gilt der Ausdruck $grad T_{①} > grad T_{②}$. Die Temperatur der Schmelze bleibt unterhalb der lokalen Liquidustemperatur $T_e^L(x)$. Dies bezeichnet man als eine *konstitutionelle Unterkühlung*. Hier ist eine makroskopisch glatte Wachstumsfläche instabil. Eine zufällig entstandene Störung der Phasengrenze reicht in ein Gebiet stärkerer Unterkühlung und wird schneller wachsen als das umgebende Gebiet. Es entwickelt sich eine Vergrößerung und makroskopische Aufrauung der Phasengrenze bis dahin, dass ein unorientiertes, gestörtes Wachstum einsetzt. Eine Bedingung zur Vermeidung der konstitutionellen Unterkühlung ist durch das TILLER-Kriterium gegeben [Til53]:

$$\frac{grad_T^0}{v} \geq \frac{(1 - k_0)(-m^L) c^{L\infty}}{k_0 D}. \quad (4.2)$$

Die makroskopische Stabilität der glatten Wachstumsfront kann erhalten werden, wenn der Quotient aus dem Temperaturgradienten $grad_T^0$ und der Verschiebungsgeschwindigkeit v der Phasengrenze einen aus der Ausgangskonzentration der Schmelze $c^{L\infty}$, der Steigung der Liquiduskurve m^L , dem Diffusionskoeffizienten D und dem Gleichgewichtsverteilungskoeffizienten k_0 gebildeten Wert nicht unterschreitet.

Bei der Kristallisation aus einem endlichen Volumen an Ausgangsschmelze ändert sich mit der zunehmenden Masse an kristallisiertem Material bei einem effektiven Verteilungskoeffizienten $k_{eff} \neq 1$ die Konzentration einer Komponente j in der Restschmelze. Für den Fall $k_{eff} < 1$ bedeutet dies, dass die Konzentration der Komponente j in der Restschmelze zunimmt. Als Folge steigt - trotz eines konstanten effektiven Verteilungskoeffizienten k_{eff} - auch die Konzentration der betreffenden

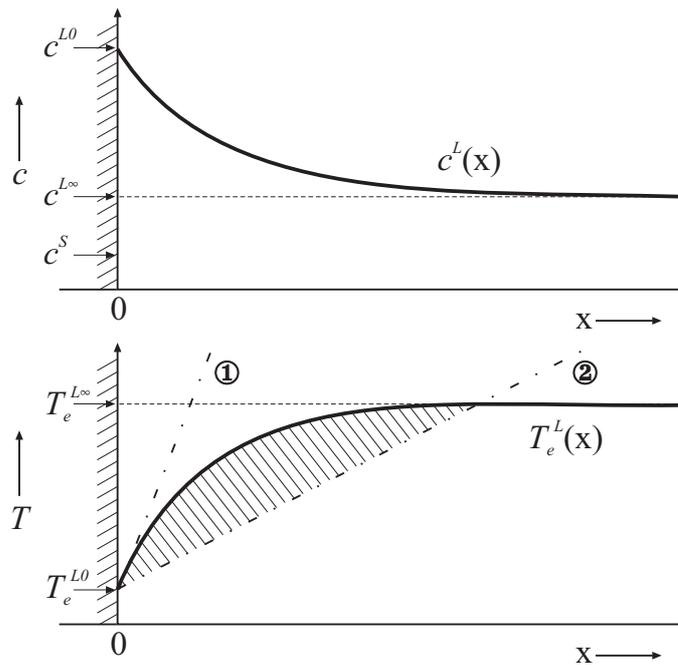


Abb. 4.2: Konzentrationsverlauf (oben) und Temperaturverlauf (unten) in der Nähe der Phasengrenze bei konstitutioneller Unterkühlung (nach [Wil88a]).

Komponente im Kristall. Dieses Verhalten wird als *Makrosegregation* bezeichnet und bedingt eine (kontinuierliche) Inhomogenität des Kristalls. Bei der in dieser Arbeit angewendeten CZOCHRALSKI-Methode zur Züchtung von Einkristallen bleibt die Phasengrenze *l-s* im Idealfall stationär und beschränkt sich auf den jeweiligen Querschnitt des rotationssymmetrischen Kristalls. Aus diesem Grund ist bei nach dieser Methode gezüchteten Kristallen mit einer größeren axialen als einer radialen Segregation zu rechnen.

4.2 Al-Co-Ni

Das Vorkommen einer dekadagonalen Phase in dem ternären Legierungssystem Al-Co-Ni entdeckte TSAI [Tsa91]; die erste eingehende Untersuchung der dekadagonalen Phase ist bei KEK [Kek91] zu finden.

In Abb. 4.3 ist die Projektion der Liquidusfläche aus der Al-reichen Ecke des ternären Systems Al-Co-Ni wiedergegeben [Göd97]. Hier treten neben der dekadagonalen Phase (D) eine Anzahl periodischer Phasen auf. Den größten Anteil in dem gezeigten Ausschnitt nimmt dabei das Primärerstarrungsgebiet der β -Phase ein. Sie ist im unteren, Al-ärmeren Bereich des Diagramms zu finden und kristallisiert in der CsCl-Struktur. Den zentralen Bereich nimmt das Primärerstarrungsgebiet der dekadagonalen Phase (D) ein. Er wird von Dreiphasengleichgewichtslinien (Doppelpfeile) begrenzt. Kreuzungen dieser Bergenzung stellen Vierphasengleichgewichte ($U_{1...7}$) unter Beteiligung der flüssigen Phase dar.

Im Existenzgebiet der dekadonalen Phase (D) können acht verschiedene quasiperiodische Modifikationen unterschieden werden: Typ I, Typ II, Typ S1 und S2, Typ b_{Ni} (*basic nickel*) und b_{Co} (*basic cobalt*) sowie $5f$ (*five-fold*) und $5f_{HT}$ (*five-fold high temperature*) [Rit98]. Der pseudobinäre Schnitt $Al_{74}Co_{26}-Al_{69}Ni_{31}$ in Abb. 4.4 ist gegen die Temperatur T aufgetragen und zeigt die enge Abhängigkeit der Struktur von der Stöchiometrie (vergl. Abschn. 2.3.2, cluster packing) und der Temperatur. Dieser Schnitt zeigt die größte Ausdehnung der dekadonalen Phase. Die Unterscheidung der Modifikationen wurde alleine anhand der Elektronenbeugungsbilder bei Durchstrahlung parallel der periodischen Achse $[00001]$ getroffen. Sie unterscheiden sich durch das Auftreten von Satellitenreflexen und diffuser Streuung und der unterschiedlichen Intensitäten voneinander. Bei den Modifikationen $5f$ und $5f_{HT}$ wird eine Lageänderung der BRAGG-Positionen beobachtet.

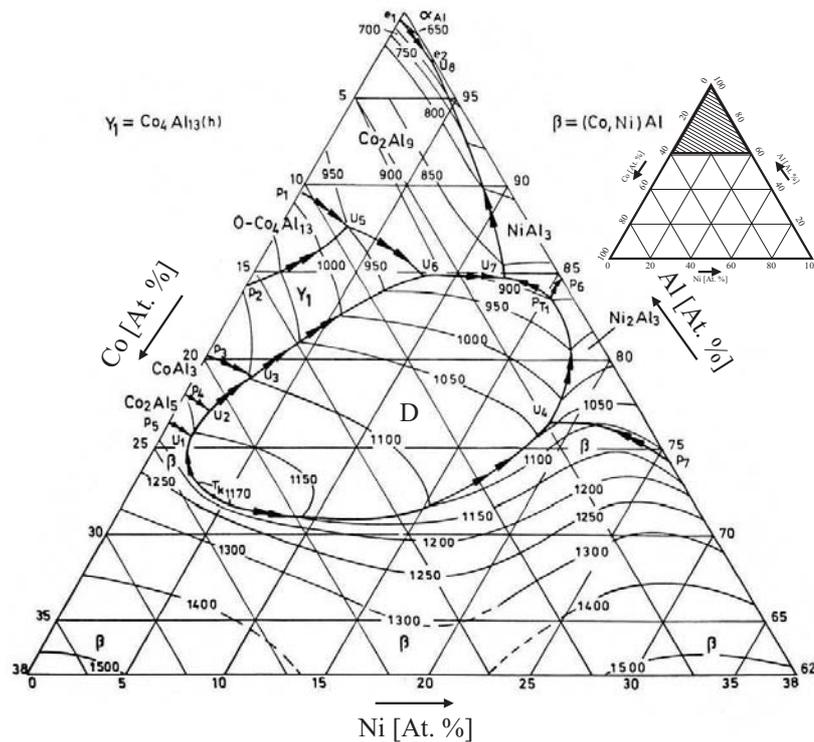


Abb. 4.3: Ausschnitt des ternären Systems Al-Co-Ni: Projektion der Liquidusfläche. Gezeigt ist der Al-reiche Bereich des Phasendiagramms mit dem Primärerstarrungsgebiet der dekadonalen Phase (D) [Göd97].

Aufgrund des nichtstöchiometrischen Schmelzverhaltens in diesem System muss zur gezielten Züchtung einer Phase bzw. Modifikation der Verlauf der *Konoden* bekannt sein. Konoden verbinden in inkongruent schmelzenden Systemen die Zusammensetzungen der Ausgangsschmelze und der mit ihr im Gleichgewicht befindlichen festen Phase. Die Bestimmung der Stöchiometrie des zuerst erstarrten Bereiches eines Kristalls markiert den Endpunkt einer Konode bei bekannter Ausgangszusammensetzung. Von GRÄBER wurden Phasengleichgewichte in der Umgebung der 1050°C -Isotherme bestimmt [Grä00]. Anhand der Stöchiometrie unterschiedlicher, primär erstarr-

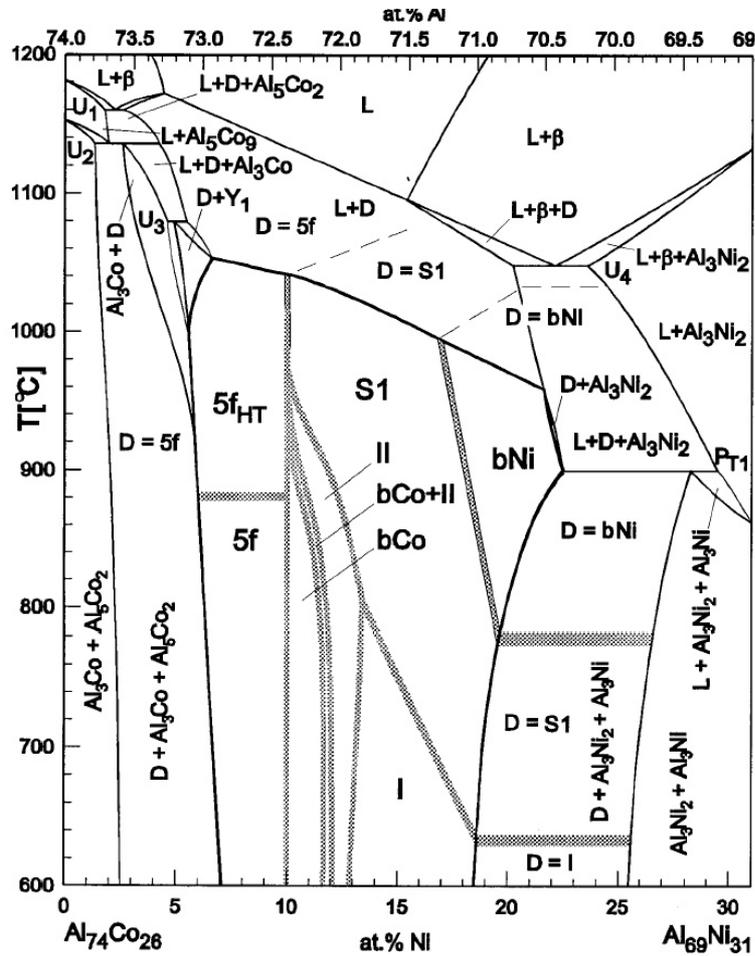


Abb. 4.4: Pseudobinäarer Schnitt im Al-reichen Bereich des Systems Al-Co-Ni in der größten Ausdehnung des Existenzgebietes der dekalagonalen Phase. Darstellung der strukturellen Modifikationen der *d*-Phase (aus [Rit98]).

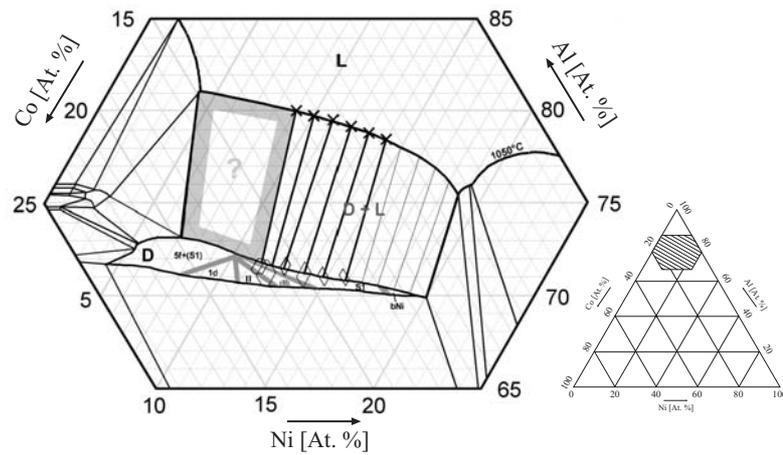


Abb. 4.5: Verlauf der Konoden im Primärerstarrungsgebiet der dekagonalen Phase (links). Dargestellt sind die Phasengleichgewichte $l-s$ im Umfeld der 1050°C-Isotherme (nach [Grä00]). Lage des gezeigten Ausschnittes im ternären System Al-Co-Ni (rechts).

ter Kristallbereiche und der jeweiligen Zusammensetzung der flüssigen Phase konnte im Primärerstarrungsgebiet der dekagonalen Phase der Verlauf einiger Konoden, was in Abb. 4.5 wiedergegeben ist, bestimmt werden. Der linke, Ni-ärmere Bereich des Primärerstarrungsgebietes ist hier gesondert markiert. In diesem Zusammensetzungsbereich ist die Züchtung einer stabilen, quasikristallinen Phase nach der CZOCHRALSKI-Methode bisher nicht reproduzierbar gelungen [Grä00]. Das Primärerstarrungsgebiet der dekagonalen Phase ist in Abb. 4.6 wiedergegeben. Die mit der Schmelze bei unterschiedlichen Temperaturen im Gleichgewicht stehenden festen Phasen sind mit ihren Stabilitätsgebieten gekennzeichnet. Die Experimente im System Al-Co-Ni wurden mit einer festen

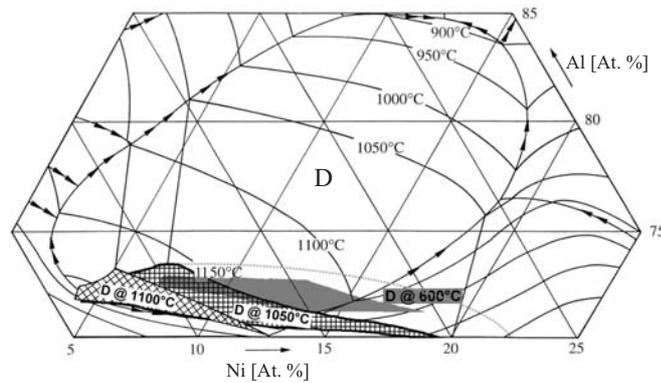


Abb. 4.6: Das Primärerstarrungsgebiet der dekagonalen Phase (D). Angegeben sind die Stabilitätsgebiete bei unterschiedlichen Temperaturen (aus [Grä00]).

Ausgangszusammensetzung der flüssigen Phase entsprechend $Al_{77}Co_6Ni_{17}$ durchgeführt. Die Zusammensetzung der festen Phase entspricht nach dem Verlauf der Konode $d-Al_{72}Co_9Ni_{19}$. Da also

weniger Aluminium in die feste Phase eingebaut wird als in der Ausgangsschmelze angeboten ist, nimmt der Aluminiumgehalt der Schmelze während der Züchtung zu, während sie an den beiden Übergangsmetallen Kobalt und Nickel verarmt. Im Verlauf der Züchtung sinkt demnach die Liquidustemperatur mit steigendem Al-Gehalt, was durch ein entsprechendes Temperaturprogramm korrigiert werden muss.

4.3 Al-Co-Cu

Das ternäre System Al-Co-Cu wurde erstmals von SKOLOZDRA *et al.* untersucht und veröffentlicht [Sko71]. Die erste Beschreibung der stabilen dekadagonalen Phase erfolgte durch HE *et al.* [He88, He88a] und TSAI *et al.* [Tsa89]. Untersuchungen zum Erstarrungsverhalten der dekadagonalen Phase unterschiedlicher Stöchiometrien wurden von GRUSHKO und URBAN durchgeführt und erbrachten den Nachweis des inkongruenten Schmelzverhaltens der dekadagonalen Phase [Gru91]. Eingehende Untersuchungen der Phasengleichgewichte im System Al-Co-Cu sind bei ZHANG und GILLE zu finden [Zha04]. Trotz des inkongruenten Schmelzverhaltens wird die dekadagonale Phase für die Einkristallzüchtung zugänglich, wenn aus einer nichtstöchiometrischen Schmelzzusammensetzung gezüchtet wird. Abb. 4.7 zeigt die Projektion der Liquidusfläche im Bereich des Primärerstarungsgebietes der dekadagonalen Phase (D) im Al-reichen Bereich des ternären Systems Al-Co-Cu. Neben der dekadagonalen Phase existieren in diesem Legierungssystem eine Reihe peri-

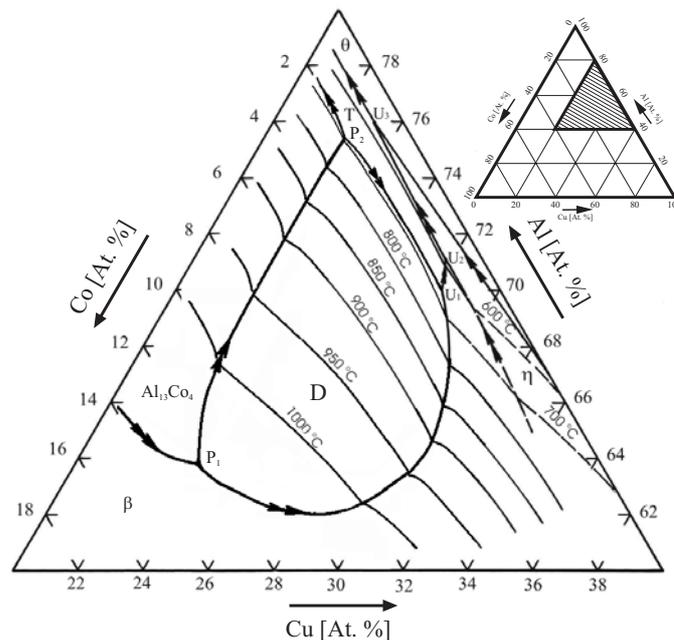


Abb. 4.7: Projektion der Liquidusfläche im Bereich der dekadagonalen Phase (D) im Al-reichen Bereich des Phasendiagramms (nach [Zha03]). Oben rechts: Lage des Ausschnitts im ternären System Al-Co-Cu.

odischer Phasen. Eine Übersicht hierzu kann bei [Mas92] gefunden werden. Der Verlauf von für die Einkristallzüchtung wichtigen Konoden ist weitgehend unbekannt, da frühere Züchtungsexperimente nach der CZOCHRALSKI-Methode erfolglos geblieben sind. Eigene Züchtungsexperimente, die Gegenstand dieser Arbeit sind (Kap. 6.3.2), zeigen jedoch die Reproduzierbarkeit der Einkristallzüchtung in diesem System [Mei06]. In den Experimenten (QX423 . . . QX425) wurde stets eine identische Ausgangszusammensetzung der flüssigen Phase entsprechend $\text{Al}_{66}\text{Co}_{10}\text{Cu}_{24}$ eingesetzt. Die Untersuchung des zuerst erstarrten Bereiches des gewachsenen Einkristalls (*first-to-freeze*) mit Hilfe der Elektronenstrahlmikroanalyse ergab eine Zusammensetzung der festen Phase entsprechend $d\text{-Al}_{67.5}\text{Co}_{20.2}\text{Cu}_{12.3}$. Damit ist ein Zusammensetzungspaar bekannt, welches den Verlauf einer Konode beschreibt. Der Verlauf der Konode aus diesen Experimenten ist in Abb. 4.8 dargestellt.

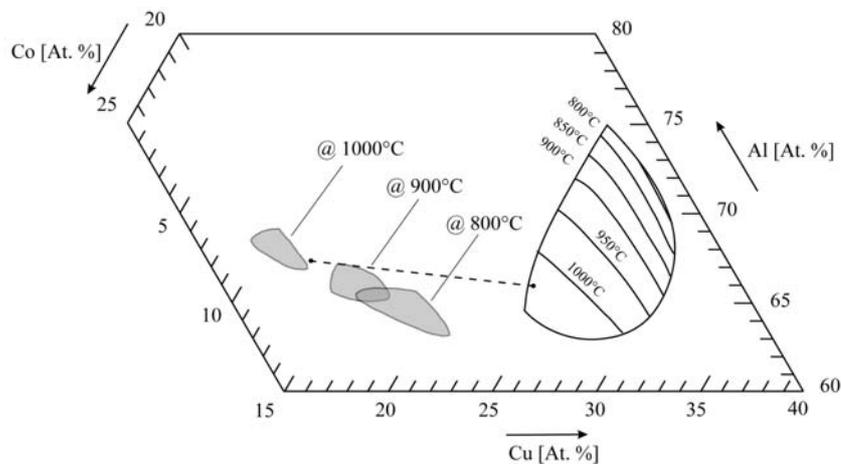


Abb. 4.8: Temperaturabhängigkeit der Lage des Existenzgebietes der dekadagonalen Phase. Mit abnehmender Temperatur verschiebt sich das Stabilitätsgebiet zu abnehmenden Al- und zunehmenden Cu-Gehalten (nach [Gru93, Mei06]). Die Konode resultiert aus den ersten erfolgreichen Züchtungsexperimenten.

Die Lage und die Größe des Existenzgebietes der dekadagonalen Phase zeigen eine starke Abhängigkeit von der Temperatur, was für die drei Temperaturen 1000°C, 900°C und 800°C in Abb. 4.8 wiedergegeben ist [Gru93, Mei06]. Wie zu erkennen ist, überlappen sich die dargestellten Existenzgebiete nicht kontinuierlich. Dies bedeutet, dass bei hohen Temperaturen entstandene dekadagonale Phasen bei der Abkühlung ihre Existenzgebiete verlassen. Damit ist eine Triebkraft gegeben, welche die Entstehung von Ausscheidungen von Fremdphasen begünstigt. Nach dem Erstarren der dekadagonalen Phase folgen entsprechend dem Kristallisationspfad die Phasen $t\text{-Al}_2\text{Cu}$, $T\text{-Al}_7\text{CoCu}_2$ und $\beta\text{-Al}_3(\text{Co}, \text{Cu})_2$ [Zha04].

5 Züchtungsapparatur

Die Züchtungs- und Kinetikexperimente wurden in einer modifizierten CZOCHRALSKI-Apparatur durchgeführt. Abb. 5.1 zeigt die Frontansicht der zur Durchführung der Experimente aufgebauten und nachfolgend als *Wachstumschamber* bezeichneten Apparatur. Die unterschiedlichen Experimente stellten Anforderungen, welchen eine rein zur Züchtung ausgelegte Apparatur nicht gerecht werden kann. Aufgrund dessen mussten bei der Konstruktion einige Besonderheiten berücksichtigt werden. Die verwendeten Al-reichen metallischen Schmelzen sind bei Liquidustemperaturen T_L im Bereich von 1100°C sehr reaktiv. Deswegen muss sichergestellt sein, dass der Rezipient und alle angeschlossenen Systeme das Eindringen von Umgebungsgasen (i.W. O₂, H₂O und CO₂) über einen für die Experimente typischen Zeitraum von ca. 14 Tagen verhindern. Andernfalls würde die damit einhergehende sofortige Bildung von Oxiden und Karbiden zu einer Oberflächenkontamination der Schmelze führen. Für die Durchführung der CZOCHRALSKI-Abreißexperimente (Kap. 7) war es notwendig, unterschiedliche Ziehgeschwindigkeiten mit einer Genauigkeit von $1 \cdot 10^{-6}$ mm/s darstellen zu können. Zusätzlich musste es zur Durchführung der Substratexperimente (Kap. 8.1) möglich sein, die (weitergewachsenen) Substrate mit einer hohen vertikalen Ziehgeschwindigkeit v_z abrupt von der Schmelze zu trennen und zeitgleich die Substratrotation stark zu beschleunigen, um die an der Phasengrenze *flüssig-fest* anhaftende Restschmelze vor dem Auskristallisieren abzuschleudern.

Die geforderte Reinheit der Atmosphäre wird durch einige konstruktive Besonderheiten gewährleistet. Der Rezipient und das gesamte Vakuumsystem wurden komplett unter Verwendung standardisierter metallgedichteter UHV-Komponenten¹ ausgeführt. Als Zugänge zum Beschicken der Kammer dienen CF-Flansche, welche ebenfalls mit Cu-Einmaldichtungen versehen sind. Alle Nähte wurden innengeschweißt ausgeführt, um mögliche Quellen für *virtuelle* Lecks² zu vermeiden. Bei den Innenaufbauten wurde konsequent die Verwendung poröser Materialien vermieden, da auch diese als *virtuelle* Lecks wirken. So wurde im Gegensatz zu einer früheren Züchtungsapparatur das Heizelement nicht mehr aus Grafit sondern aus KANTHAL AF-Draht³ gefertigt und der ebenfalls aus Grafit gefertigte Stütztiegel zur Aufnahme des Schmelzentiegels wurde durch einen Nickel-Tiegel ersetzt. Unmittelbar vor den Experimenten wurden Umgebungsgase und adsorbiertes Wasser in einem ca. einwöchigen Ausheizprozess bei $T \approx 120^\circ\text{C}$ unter ständigem Evakuieren aus dem fertig bestückten Rezipienten entfernt. Es konnte eine Restatmosphäre von $1 \cdot 10^{-7}$ mbar mit entsprechend geringen Partialdrücken der Restgase erreicht werden. Zur Kontrolle der Qualität

¹UHV: Ultrahochvakuum

²Als *virtuelles* oder auch *inneres* Leck bezeichnet man Kavitäten oder poröse Materialien innerhalb einer UHV-Umgebung. Sie geben Restgas zeitverzögert an die Restatmosphäre ab und täuschen so eine hohe Leckrate und ein reales Leck vor.

³KANTHAL ist die Markenbezeichnung für Widerstandsheizelemente aus einer ferritischen Legierung (FeCrAl).

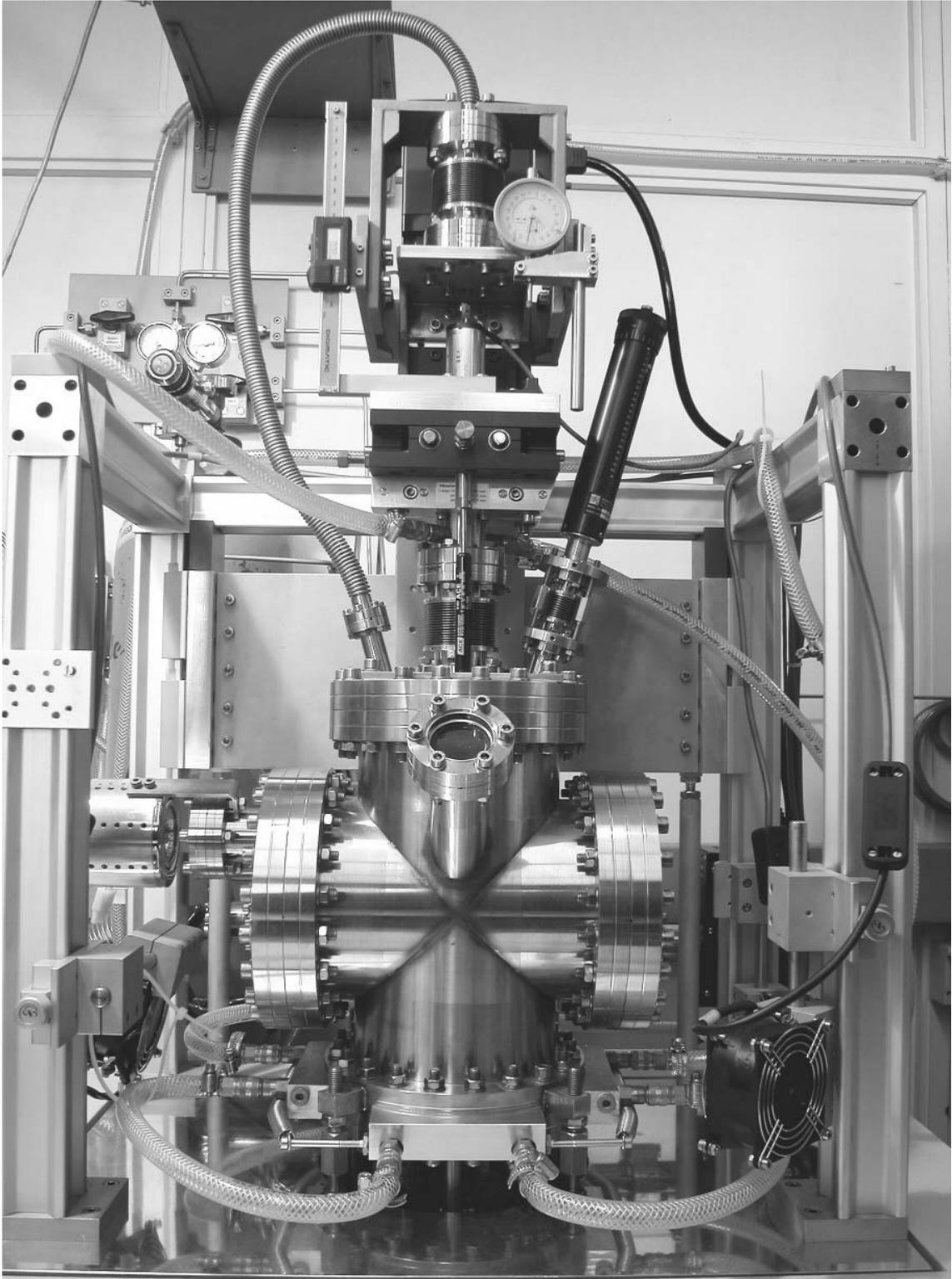


Abb. 5.1: Ansicht der Wachstumskammer.

der nach dem Ausheizen des Rezipienten verbleibenden Restatmosphäre wurde ein Quadrupol-Massenspektrometer Typ AX200 (Fa. Larimax) in den Vakuumtrakt integriert. Die Lage des Massenspektrometers *zwischen* Rezipient und Vakuumpumpe ermöglicht dabei die Lecksuche mit einem Testgas wie z.B. Helium. Die Messung der Leckrate L diente zur abschließenden Kontrolle der Dichtigkeit des geschlossenen Rezipienten. Die Bestimmung der Leckrate erfolgt nach Gleichung 5.1:

$$L = \frac{\Delta p \cdot V}{t}, \left[\frac{\text{Pa} \cdot \text{m}^3}{\text{s}} \right] \quad (5.1)$$

Dabei bedeuten Δp die Druckdifferenz in Pa zwischen Beginn und Ende der Messung, V das Volumen des Rezipienten in m^3 und t die Dauer der Messung in s . Die übliche Leckrate L des Rezipienten mit einem angenommenen Volumen von 0.01 m^3 liegt zwischen $5 \cdot 10^{-10}$ und $2 \cdot 10^{-11} \text{ Pa m}^3 \text{ s}^{-1}$; gemessen wurde jeweils über einen Zeitraum von 300 Sekunden. Größere Werte für L sind ein Hinweis auf eine Undichtigkeit, welche so sicher vor Beginn eines Experimentes nachgewiesen und beseitigt werden kann. Die Experimente fanden unter identischen Druckbedingungen unter Argon-Atmosphäre (5N) als Inertgas statt. Den Erfolg der Maßnahmen zur Reinhaltung der Atmosphäre zeigt der Vergleich zwischen einem in einer früheren Apparatur und einem in der modifizierten Wachstumskammer gezüchteten Quasikristall (Abb. 5.2). Die jetzt metallisch *blanke* Oberfläche ermöglicht erstmals die Beobachtung morphologischer Details, da sie nicht mehr von einer störenden Oxidschicht bedeckt ist. Eine maßstäbliche Zeichnung der Wachstumskammer und der angeschlossenen Aggregate zeigt Abb. 5.3.

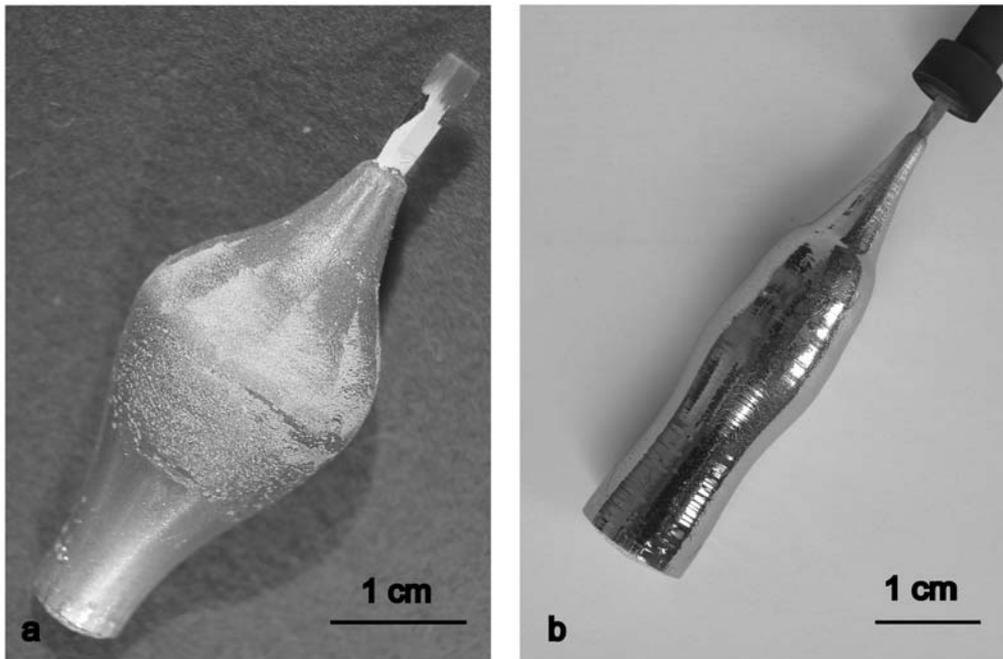


Abb. 5.2: Der Vergleich zeigt die Oberflächenqualität typischer dekadonaler Quasikristalle (Züchtungsrichtung $\parallel [00001]$) gezüchtet mit dem konventionellen (links) und dem modifizierten Vakuumsystem (rechts).

Neben einer oxidfreien Oberfläche der Schmelze ist für die Durchführung der Substratexperimente und CZOCHRALSKI-Abreißexperimente eine präzise arbeitende Lineartranslation eine Grundvoraussetzung. Hierfür wurde die Lineartranslationseinheit M-ILSPP 50 (Fa. Newport) als Aufnahme für den gesamten Ziehkopf (Abb. 5.3: (17)) verwendet. Diese Einheit erreicht eine Positionsauflösung in z -Richtung von $5 \cdot 10^{-4}$ mm über einen maximalen Translationsweg Δz von 50 mm. Die Ansteuerung der Einheit über einen Encoder MM4005 (Fa. Newport) erlaubt Translationsbewegungen in einem Geschwindigkeitsbereich von $3.6 \cdot 10^{-3}$ mm/h bis $1.8 \cdot 10^5$ mm/h in minimalen Inkrementen von $3.6 \cdot 10^{-3}$ mm/h zu fahren. Damit können die zur Bestimmung der maximalen Kristallisationsgeschwindigkeit von dekadonalen Quasikristallen in den CZOCHRALSKI-Abreißexperimenten notwendigen unterschiedlichen Ziehgeschwindigkeiten mit hoher Auflösung eingestellt werden. Außerdem ist es möglich, in den Substratexperimenten die Ziehgeschwindigkeit von 0.15 mm/h während des Wachstums abrupt auf einen Wert von (5–10) mm/s zu erhöhen, sodass die Phasengrenze l - s schnell von der Schmelze getrennt werden kann. Zusätzlich zu der exakten z -Position muss die Lineartranslationseinheit die Drehachse der Kristallrotation erhalten. Dazu muss sich die Einheit über den gesamten Translationsbereich hinweg kräftefrei bewegen können, um die maximale Ortsauflösung Δz von $5 \cdot 10^{-4}$ mm einzuhalten. Abhängig von der Temperatur und dem Volumen in dem Rezipienten, welches sich mit der Position z des Ziehkopfes ändert, wirkt aufgrund einer Druckänderung zusätzlich zu der Gewichtskraft F_g eine Scherkraft F_s auf die Aufhängung. Daher wurde zur Kräfteentkopplung des Ziehkopfes ein Membranbalg CF16 (Abb. 5.3: (18)) angebracht. Er verbindet den Rezipienten mit einem zusätzlichen Membranbalg CF40 zum Volumen- und Druckausgleich.

Die Durchführungen der Tiegel- und Kristallrotation sind UHV-dicht ausgeführt, wobei für die Kristallrotation eine magnetfluidgedichtete Drehdurchführung verwendet wurde. Wegen der höheren Temperaturen im Bereich der Kristallrotation ist diese Drehdurchführung mit einer Wasserkühlung versehen (Abb. 5.3: (16)); im Bereich der Tiegelrotation ist eine Luftkühlung ausreichend. Zur individuellen Einregelung der Rotationsgeschwindigkeiten werden die Gleichstrommotoren der Kristall- und Tiegelrotation mit variablen Spannungen versorgt. Dabei rotieren Schmelze und Kristall mit entgegengesetztem Vorzeichen, um trotz der Segregation und der damit verbundenen Gefahr der konstitutionellen Unterkühlung (Kap. 4.1.3) an der Phasengrenze l - s eine ausreichende Durchmischung der Schmelze zu gewährleisten. Zusätzlich steht eine ACRT-Steuerung⁴ zur Homogenisierung der Schmelze während des Aufschmelzens zur Verfügung [Sch71].

Die Experimente in der Wachstumskammer fanden unter Ar-Atmosphäre als Inertgas statt. Da die Fassungen der Viewports (Abb. 5.3: (7), (12)) nicht überdruckfest sind, muss der Füllungsgrad des Rezipienten bei Raumtemperatur so gewählt werden, dass der Innendruck den gegebenen Umgebungsdruck bei der maximalen während eines Experimentes erreichten Temperatur nicht wesentlich übersteigt. Dies war bei einem anfänglichen Fülldruck von (525 ± 5) mbar Argon bei Raumtemperatur gegeben; es stellte sich während der Phase des Homogenisierens ($T_{\max} = 1150^\circ\text{C}$) der Schmelze ein Maximaldruck von (1000 ± 10) mbar ein.

Für die Energieversorgung des Heizelementes wurde ein Wechselspannungs-Transformator mit einer Nennleistung von 3 kW (30 V, 100 A) und ein Einphasen-Stellthyristor Typ 425A (Fa.

⁴ACRT: *accelerated crucible rotation technique*, eine Methode zur rührerlosen Durchmischung einer flüssigen Phase indem die Tiegelrotation alternierend gegensinnig beschleunigt und abgebremst wird.

Eurotherm) eingesetzt. Die Regelung und Steuerung der Temperaturprofile wurde dabei von einem Programmregler Serie 902 / 904 (Fa. Eurotherm) übernommen. Die Einbaulage der beiden Thermoelemente (Abb. 5.3: ③) in örtlicher Nähe zu dem KANTHAL-Widerstandsheizelement (Abb. 5.4: ③) garantiert eine direkte thermische Kopplung. Dies zeigt sich in einem Regelverhalten mit einer zeitlichen Abweichung der Isttemperatur T_{ist} von der Solltemperatur T_{soll} von $\Delta T/\Delta t \pm 0.1 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$.

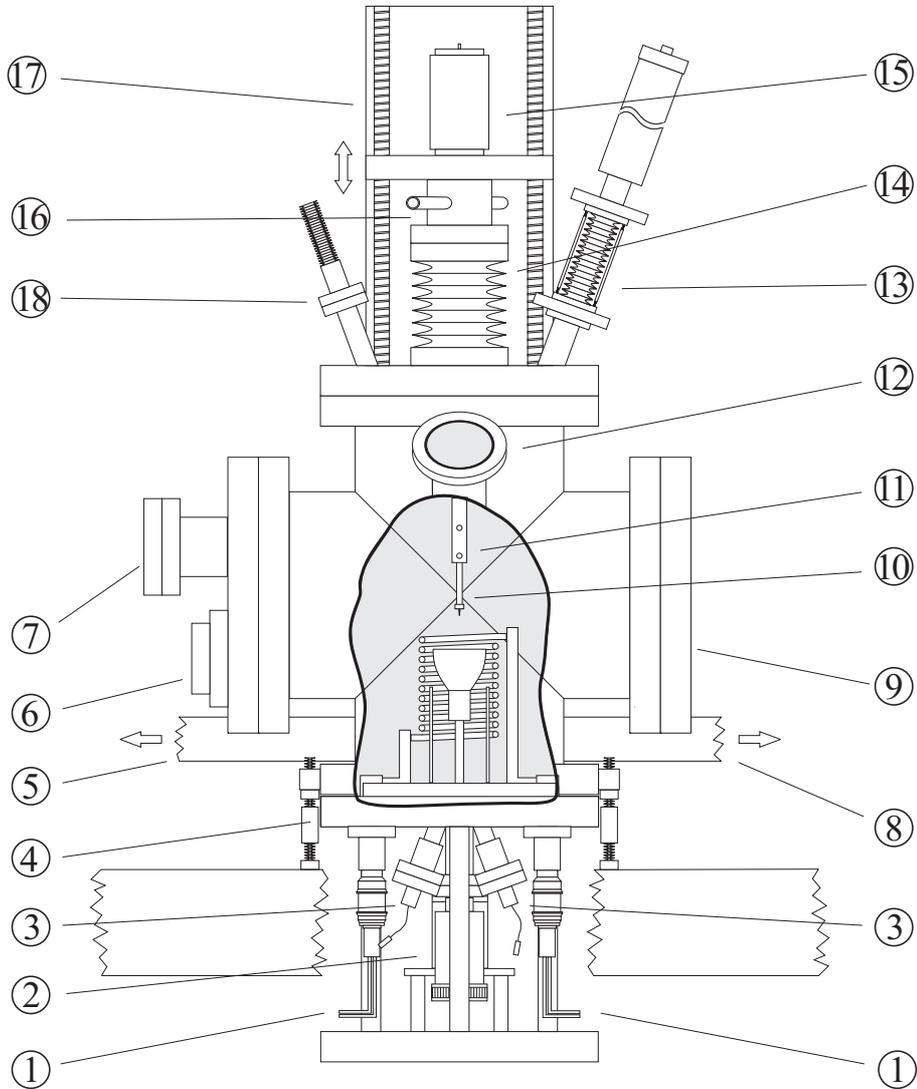


Abb. 5.3: Aufbau der Züchtungskammer. Der Blick in das Innere zeigt die Anordnung von Heizelement, Thermoelementen (Regelung und Kontrolle) und Stütztiegel. Nicht wiedergegeben ist die Lage der beiden Molybdän-Strahlungsbleche. Maßstab 1 : 5.8 (Legende s. Tab. A.1, S. 181).

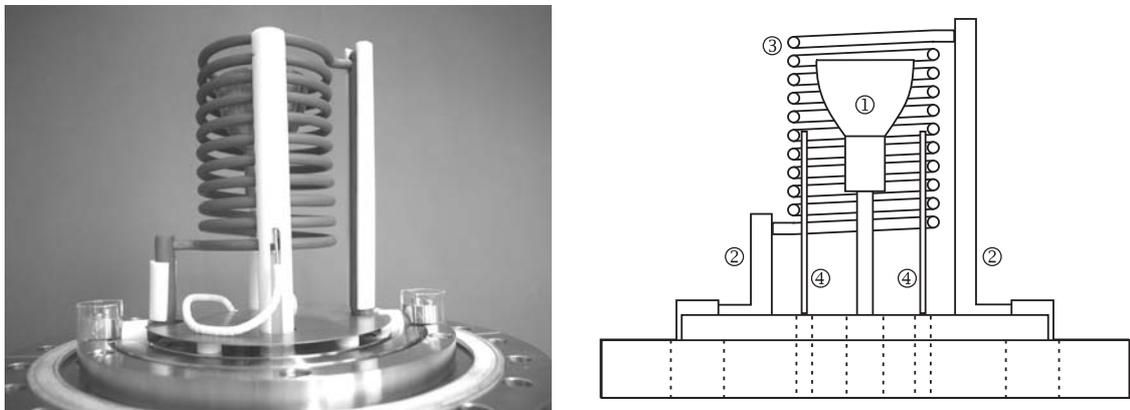


Abb. 5.4: Detailansicht (links) und Zeichnung (rechts) der Innenaufbauten des Bodenflansches. Die Einbaulage der Thermoelemente ist um 90° versetzt wiedergegeben um die örtliche Nähe zu dem Heizelement zu demonstrieren (Legende s. Tab. A.2, S. 182).

6 Czochralski-Züchtungsexperimente

In dieser Arbeit wurden CZOCHRALSKI-Züchtungsexperimente in den quasikristallbildenden Bereichen der ternären Systeme Al-Co-Ni und Al-Co-Cu durchgeführt. Mit der Vorgabe unterschiedlich orientierter Keime wurden definierte Wachstumsrichtungen ausgewählt. In Experimenten in dem System d -AlCoNi wurden als Wachstumsrichtungen die periodische Richtung $[00001]$, die quasiperiodischen Richtungen $[10000]$ und $[10\bar{1}00]$ sowie die bezüglich der periodischen Achse *geneigten* Richtungen $[0\bar{1}\bar{1}01]$ und $[10\bar{1}02]$ gewählt. Anhand der Morphologie der Phasengrenze l - s wurde untersucht, welche der Züchtungsrichtung $[h_1h_2h_3h_4h_5]$ entsprechende Formen $\{h_1h_2h_3h_4h_5\}$ als Wachstumsfläche W auftreten. In dem System d -AlCoCu gelang die Züchtung großer dekadogaler Einkristalle erstmals. Hier resultierte die Züchtung in der periodischen Richtung $[00001]$ in jedem Fall in einem polykristallinen Wachstum. Der Wechsel zu den quasiperiodischen Richtungen $[10000]$ und $[10\bar{1}00]$ führte hingegen zu einem einkristallinen Wachstum.

6.1 Die CZOCHRALSKI-Methode

Aus dem im Jahre 1918 publizierten Verfahren zur Bestimmung der maximalen Kristallisationsgeschwindigkeit von Metallen [Czo18] wurde die CZOCHRALSKI-Methode zur Züchtung von Einkristallen aus der Schmelze weiterentwickelt. Im Laufe der Jahre wurde die nach JAN CZOCHRALSKI benannte Methode zu dem heute bedeutendsten Verfahren zur Gewinnung hochreiner und strukturell perfekter Einkristalle. Besonders die Halbleiterindustrie profitiert mit der Produktion von einkristallinem Reinstsilicium im Maßstab von mehreren tausend Tonnen pro Jahr von dem Verfahren. Das CZOCHRALSKI-Verfahren bietet den Vorteil, dass mit der Vorgabe eines orientierten Keimes die Wachstumsrichtung des Kristalls bestimmt werden kann. Außerdem ist mit dieser Methode die Züchtung von phasenreinen Einkristallen inkongruent schmelzender Phasen möglich.

Das Prinzip der CZOCHRALSKI-Methode ist an dem konkreten Beispiel der hier verwendeten Wachstumskammer in Abb. 6.1 gezeigt. Die Schmelze ① befindet sich in einem 10 ml-Tiegel (AlSint¹, breite Form) ②, welcher von einem aus Nickel gefertigten Stütztiegel ③ aufgenommen wird. Eine Welle aus Kieselglas ④ dient zur Positionierung der Schmelze innerhalb des Widerstandheizelementes ⑤ und zur Tiegelrotation. An den von oben in die Schmelze eingetauchten (orientierten) Keim ⑥ wächst der Kristall ⑦ an. Ein selbstklemmender Keimhalter (AlSint) ⑧ stellt dabei die Aufnahme für den Keim dar. Entsprechend der gegebenen Kristallisationsgeschwindigkeit v_{kr} einer zum Wachstum angebotenen Orientierung wird der wachsende Kristall mit einer konstanten

¹AlSint ist die Markenbezeichnung für eine dichtgesinterte Korundkeramik der Fa. Haldenwanger.

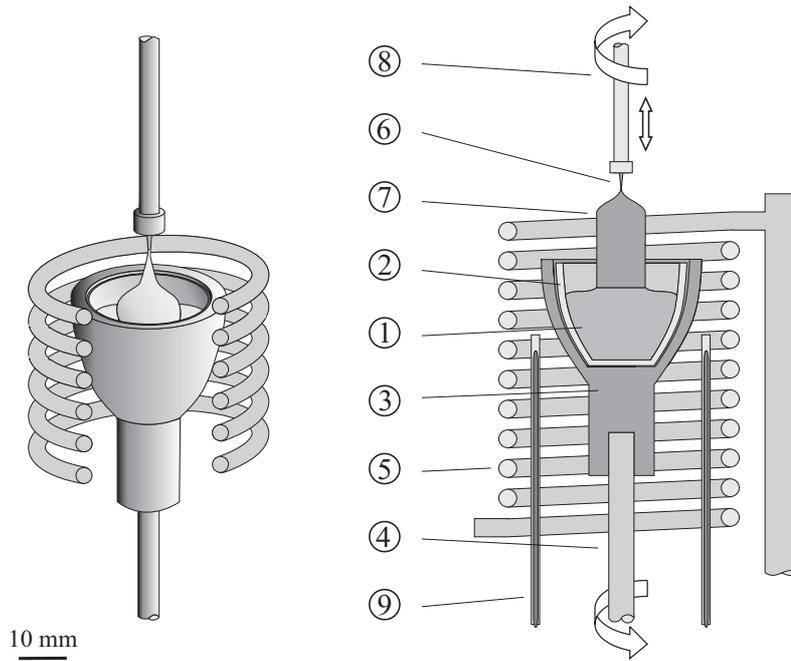


Abb. 6.1: Perspektivische Ansicht (links) und Schnittdarstellung (rechts) des CZOCHRALSKI-Verfahrens (Legende s. Tab. A.3, S. 182).

Geschwindigkeit v_z nach oben gezogen. Stimmen die Ziehgeschwindigkeit v_z und die Kristallisationsgeschwindigkeit v_{kr} überein, befindet sich die Phasengrenze $l-s$ auf einer (Gleichgewichts-) Höhe h_0 über der Schmelzenoberfläche, bei welcher der Kristall mit einem konstanten Durchmesser d wächst (Abb. 6.2 Mitte). Der Durchmesser des Kristalls wird über den Durchmesser d und die Höhe h des angehobenen *Schmelzenmeniskus* bestimmt. Die Position h der Phasengrenze $l-s$ über der Schmelzenoberfläche wird durch den Isothermenverlauf des thermischen Feldes bestimmt: Die Lage der *Schmelzpunktisothermen* bestimmt die Höhe h_0 der Phasengrenze $l-s$ über der Schmelzenoberfläche. In Abb. 6.2 ist dieser Sachverhalt dargestellt und es wird deutlich, wie der Kristalldurchmesser d beeinflusst werden kann. Durch Ziehen mit einer Geschwindigkeit $v_z > v_{kr}$ wird die Phasengrenze $l-s$ um einen Betrag Δh auf eine Höhe $h^+ > h_0$ angehoben. Die Kristallisation neuer Substanz bleibt hinter der schnelleren Anhebung der *Kristallisationsfront*² zurück. Als Folge engt sich der jetzt weiter angehobene Schmelzenmeniskus ein und der Kristalldurchmesser nimmt ab (Abb. 6.2 links). Im Extremfall führt eine zu hohe Ziehgeschwindigkeit zum Abriss des Schmelzmeniskus von dem Keim bzw. Kristall. Der gleiche Effekt kann bei unveränderter Ziehgeschwindigkeit über eine Erhöhung der globalen Heizleistung erreicht werden. Hierbei wird die Temperatur T der Schmelze erhöht, was eine Verschiebung des Isothermenverlaufes zu Folge hat. Die Schmelzpunktisotherme wird über die Höhe h_0 verschoben und bewirkt so ebenfalls eine Einengung des Schmelzenmeniskus und eine Abnahme des Kristalldurchmessers. Im Extremfall bewirkt eine weitere Temperaturerhöhung ein Trennen von Kristall und Schmelze. Im Gegensatz dazu bewirkt eine Erniedrigung der Temperatur ein Absinken der Schmelzpunktisothermen um

²Die Begriffe *Kristallisationsfront* und Phasengrenze $l-s$ werden gleichwertig verwendet.

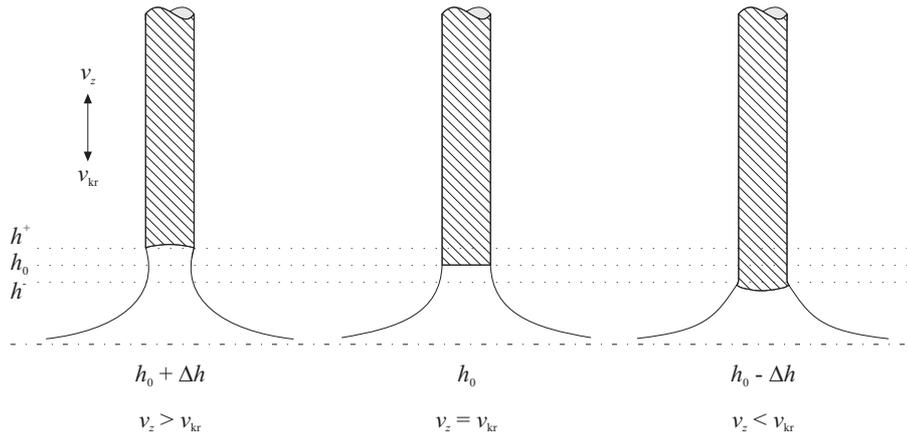


Abb. 6.2: Schmelzenmeniskus und Durchmesserbeeinflussung beim CZOCHRALSKI-Verfahren (nach [Wil88b]).

einen Betrag Δh auf eine Höhe $h^- < h_0$ über der Schmelzenoberfläche. Entsprechend dem größeren Querschnitt des angehobenen Schmelzenmeniskus an dieser Position wächst der Kristall mit einem größeren Durchmesser (Abb. 6.2 rechts). Auch die Reduzierung der Ziehgeschwindigkeit v_z ermöglicht eine Querschnittsvergrößerung. Die Kristallisationsfront bewegt sich schneller abwärts als sie durch die Ziehgeschwindigkeit aufwärts gezogen wird ($v_{kr} > v_z$) und der Kristall wächst mit einem größeren Querschnitt. Die Möglichkeiten der Querschnittsbeeinflussung werden bei dieser Züchtungsmethode gezielt genutzt.

Beim *Ankeimen* wird der Keimkristall langsam der Schmelzenoberfläche angenähert, wodurch sich die Temperatur des Keimes an die Temperatur der Schmelze angleicht. Damit wird ein thermischer Schock und die Störung der Realstruktur des Keimes durch einen zu großen Temperatursprung weitgehend vermieden. Zuvor wurde die Schmelze durch Überhitzen ($T_L + 100$ K) und intensives Durchmischen unter ACRT-Bedingungen [Sch75] über einige Stunden homogenisiert. Anschließend wurde die Temperatur um den Betrag der Temperatur zum Überhitzen gesenkt und unter Beobachtung die exakte Liquidustemperatur T_L eingestellt. Jetzt kann der Keim mit der Schmelzenoberfläche in Kontakt gebracht werden. Da der relativ zur Schmelze kältere Keim eine Wärmesenke darstellt, beginnt an der Kontaktstelle häufig ein polykristallines Wachstum. Nach einem erfolgten Temperatúrausgleich wird der Keim mit dem angewachsenen Material unter Beobachtung und langsamer Temperaturerhöhung weiter in die Schmelze eingetaucht, bis die Kontaktstelle vollständig bedeckt ist. Das polykristallin angewachsene Material wird so weit zurückgelöst, bis nur noch ursprüngliches (ungestörtes) Keimmaterial mit der Schmelze in Kontakt steht. Die Schmelze zieht sich dabei meniskusförmig bis zur Phasengrenze $l-s$ empor (Abb. 6.2 Mitte). Für die Züchtung ungestörter Einkristalle hat es sich als günstig erwiesen, wenn sich der Schmelzenmeniskus etwas verjüngt (Abb. 6.2 links). Startet man nun die Kristallisation durch Absenken der Temperatur, wächst der Kristall mit einem dünnen Hals nach unten in den Meniskus hinein. Nach dem Starten der Translation lässt man den Kristall unter konstanter Temperatur mit dem verringerten Querschnitt weiterwachsen. Durch die geometrischen Verhältnisse in solch einem *Dünnhals* können die vom Ankeimen herrührenden oder im Keim vorhandenen Baufehler (Versetzungen,

Subkorn Grenzen) lateral auswachsen bzw. werden nicht in den Kristall übernommen. Mit dieser als *Dünnhaltstechnik* bekannten Methode gelang DASH erstmals das Züchten von versetzungsfreien Siliciumkristallen [Das59]. Anschließend erreicht man durch eine Erniedrigung der Temperatur eine allmähliche Verbreiterung des Kristalls über eine so genannte *Schulter* bis zu dem gewünschten Durchmesser. Die Rate der Temperaturerniedrigung bestimmt dabei die Steigung der Schulter. Im weiteren Verlauf der Züchtung soll der Kristalldurchmesser konstant gehalten werden. Bei der Züchtung von kongruent schmelzenden Materialien ist es dazu im Wesentlichen ausreichend, die Temperatur der Schmelze auf einem konstanten Wert zu halten. Im vorliegenden Fall handelt es sich um inkongruent schmelzende ternäre Legierungen (Kap. 4). Hier sinkt die Liquidustemperatur T_L der Schmelze aufgrund der Segregation mit fortschreitender Kristallisation der festen Phase (Kap. 4.1.3). Um einer damit bei konstanter Temperatur der Schmelze verbundenen Querschnittseinengung entgegenzuwirken, muss im Verlauf der Züchtung die Temperatur der Schmelze T_{soll} der sich ändernden Liquidustemperatur T_L angepasst werden. Die Wahl der Abkühlrate $\Delta T/\Delta t$ erfolgt empirisch aus der Beobachtung der Entwicklung des Kristallquerschnittes und der Einbeziehung von Erfahrungswerten aus vorangegangenen Züchtungsexperimenten.

6.2 Vorbereitende Arbeiten

Um die verwendeten Al-reichen Schmelzen vor möglicher Kontamination zu schützen, muss bereits im Vorfeld eines Experimentes während aller Arbeitsschritte auf größte Reinheit geachtet werden. Im Folgenden sind die notwendigen Schritte zur Vorsynthese des Schmelzenbarrens beschrieben.

6.2.1 Ausgangsmaterialien

Zur Synthese der Schmelzen wurden die Elemente Aluminium (Al) und Kobalt (Co) sowie Nickel (Ni) oder Kupfer (Cu) verwendet. In Tab. 6.1 sind die Reinheitsgrade der Metalle nach Herstellerangabe wiedergegeben. Die Metalle werden in Stangenform geliefert und zur weiteren Verarbeitung mittels einer Funkenerosionssäge in kleinere Stücke gesägt.

Element	Reinheit [%]	N-Notation	Hersteller
Al	99.99	4N	Fa. CrysTec GmbH
Co	99.9	3N	Fa. CrysTec GmbH
Cu	99.99	4N	Fa. CrysTec GmbH
Ni	99.9	3N	Fa. CrysTec GmbH

Tab. 6.1: Ausgangsmaterialien zur Vorsynthese der Schmelze.

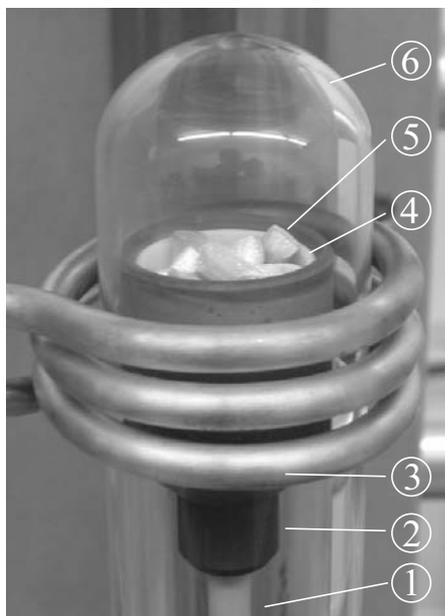
6.2.2 Präparation der Schmelze

Die Zusammensetzungen der Schmelzen entsprechend $\text{Al}_{77}\text{Co}_6\text{Ni}_{17}$ und $\text{Al}_{66}\text{Co}_{10}\text{Cu}_{24}$ wurden so berechnet, dass jeweils eine Schmelzenmenge von ca. 19 Gramm bereit stand. Das Einstellen der einzuwiegenden Massen der einzelnen Elemente wurde durch nasschemische Ätzung unter Wägekontrolle nach elementspezifischen Verfahren (Tab. 6.2) erreicht, wobei der maximale Wägefehler ± 0.05 Gew.% betrug. Zwischen den einzelnen Ätzstufen erfolgte ein Spülen in H_2O (dest.), und das anhaftende Wasser wurde mit Aceton (p.a.) entfernt. Durch die Anwendung unterschiedlicher

Element	Schritt 1	Schritt 2	Schritt 3
Al	HCl / H_2O (1:1), heiß	HNO_3 / HCl	-
Co	HNO_3 (konz.)	HNO_3 / H_2O (1:2)	HNO_3 / HCl
Ni	HNO_3 , heiß / H_2O (1:1)	HNO_3 / H_2O (1:2)	-
Cu	HNO_3 (konz.)	-	-

Tab. 6.2: Elementspezifische Ätzverfahren.

Ätzstufen ist sichergestellt, dass die durch das Funkenerosionssägen verursachten Verunreinigungen und Reaktionsprodukte von der Oberfläche der Metalle entfernt werden. Bis zur Vorsynthese durch Aufschmelzen mit einem Hochfrequenz-Ofen werden die im eingewogenen Massenverhältnis vorliegenden Elemente unter Stickstoff-Atmosphäre gelagert. Die Vorsynthese der Schmelze wurde in einem HF-Generator unter inerter Atmosphäre (Ar) durchgeführt; Abb. 6.3 zeigt die Anordnung. Dort befinden sich die Metalle in einem 10 ml-Tiegel (AlSint, hohe Form) ④. Dieser wird



Position	Beschreibung
①	Korundstange, AlSint
②	Suszeptor, Grafit
③	HF-Spule, wassergekühlt
④	Schmelzentiegel, AlSint
⑤	Metallstücke
⑥	Rezipient, Kieselglas

Abb. 6.3: Die Ausgangsschmelze wird in einem HF-Generator vorsynthetisiert.

von einem Suszeptor (Stütztiegel) aus Grafit ② auf einer Korundstange ④ gehalten. Über einen Zeitraum von ca. einer Woche wird der Rezipient unter ständigem Evakuieren von einem externen Ringofen bei ca. 500°C ausgeheizt. Der erreichbare Enddruck der Restatmosphäre bei Raumtemperatur entspricht ca. $1 \cdot 10^{-6}$ mbar. Anschließend wird der Rezipient mit Argon (5N) gefüllt. Der Fülldruck bei Raumtemperatur ist so gewählt, dass sich bei der höchsten Arbeitstemperatur von ca. 1200°C ein Druck von ca. 1000 mbar in dem Rezipienten einstellt. Das Argon bildet beim Aufschmelzen als Inertgas einen Gegendruck zu dem Dampfdruck des niedrigschmelzenden Aluminium. Die Metalle werden in einem von außen eingekoppelten Hochfrequenzfeld in mehreren Leistungsstufen aufgeschmolzen und die Schmelze um $(100 - 200)$ K über die jeweilige Liquidustemperatur überhitzt. Damit ist sichergestellt, dass auch die höherschmelzenden Elemente vollständig in die flüssige Phase übergegangen sind und die Schmelze homogen ist. Nach dem Erstarren wird der Schmelzenbarren aus dem hohen Korundtiegel gelöst und in den für das eigentliche Experiment vorgesehenen breiten Tiegel überführt. Nach dieser Vorsynthese werden der Barren und der Tiegel bis zur Verwendung in der Wachstumskammer unter Vakuum aufbewahrt.

6.2.3 Keim- und Substratpräparation

Zur Präparation der Keime wurde mit einer Drahtlängssäge eine Scheibe mit einer Dicke von 1.5 mm aus einem Einkristall geschnitten, in welcher die spätere Wachstumsrichtung bzw. Ziehrichtung liegt. Die Orientierung wird mit Hilfe der LAUE-Methode bestimmt und kontrolliert. Abb. 6.4 stellt die Präparation und die Geometrie der Keime dar. Die Breite der Basis des Keimes beträgt 2 mm,

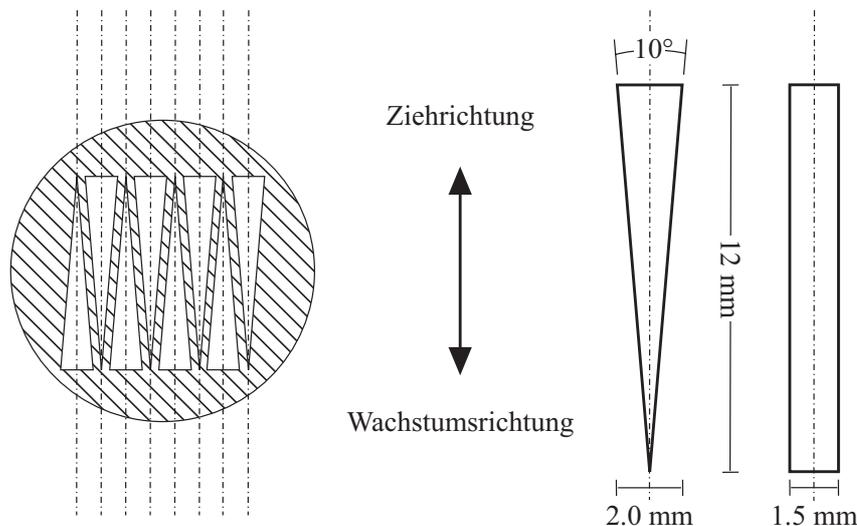


Abb. 6.4: Präparation von Keimen aus einer Kristallscheibe (links). Geometrie der Keime: Front- (Mitte) und Seitenansicht (rechts).

woraus sich bei einem Öffnungswinkel von 10° eine Gesamtlänge von 12 mm ergibt. Aus einer entsprechend großen Kristallscheibe können durch Kippen der Scheibe von $\pm 5^{\circ}$ um die Keimachse mehrere äquivalente Keime gewonnen werden. Nach dem Sägen müssen die Keime individuell auf

die Aufnahme des Keimhalters eingeschliffen werden. Vor der Verwendung wird der Keim in Aceton p.a. und Ethanol p.a. ausgekocht, um anhaftende Verunreinigungen zu beseitigen. Die Keilform der Keime ist durch die Geometrie des Keimhalters vorgegeben. Das Prinzip des selbstklemmenden und metallfreien Keimhalters ist in Abb. 6.5 gezeigt. Bei der Befestigung eines Keimes muss auf die Verwendung von Metallteilen wegen der Gefahr der Bildung lokaler Eutektika verzichtet werden. Die Klemmung der Keime wird durch zwei AlSint-Backen erreicht, welche durch einen Überwurfring fixiert werden. Die Drehachse der Keimrotation durchstößt die Schneide des Keimes.

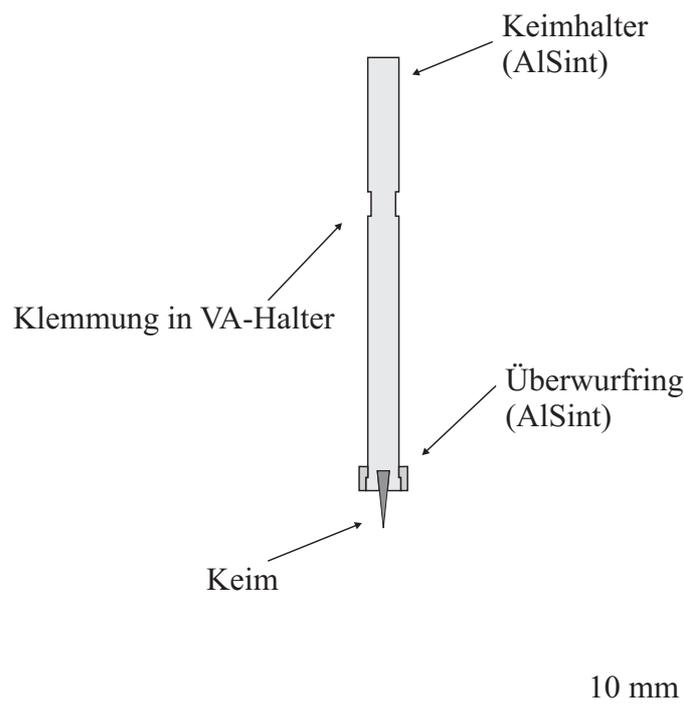


Abb. 6.5: Selbstklemmender Keimhalter: Schnittdarstellung. Die AlSint-Backen zur Klemmung des Keimes sind nicht dargestellt.

Für die Durchführung der *Substratexperimente* und zur Messung des Temperatursprunges beim Ankeimen wurden in entsprechender Orientierung präparierte Substrate³ der Abmessungen 6 mm × 6 mm × (9–12) mm (Länge × Breite × Höhe) verwendet. Die der Schmelze zum weiteren Wachstum angebotene Orientierung war senkrecht der Längsrichtung des Substrates gewählt. Mittels Läppen und Polieren wurde die durch das Lämpf-sägen und Schleifen entstandene Störschicht abgetragen und man erhält einen definierten Zustand der Substratfläche. Die sichere Aufnahme und Führung der Substrate bei hohen Zieh- und Rotationsgeschwindigkeiten erforderte die Neukonstruktion eines

³Im Weiteren wird ein großflächiger, massiver Keim als *Substrat* bezeichnet.

entsprechend dimensionierten Substrathalter. Abb. 6.6 zeigt eine Gesamtansicht des neu konstruierten und ebenfalls aus AlSint gefertigten Halters. Das Substrat wird mit zwei AlSint-Stiften ($\varnothing = 2 \text{ mm}$) gehalten. Dazu befinden sich in dem Halter und dem Substrat an den entsprechenden Positionen zueinander korrespondierende (Halb-) Bohrungen. Haltebacken und ein Überwurfring sichern die Konstruktion. In der Mitte des Halters wurde eine Nut von 1.5 mm Breite und 6 mm Tiefe angebracht. Über sie kann ein Thermoelement Typ S über eine entsprechende Bohrung in einem Substrat zur Temperaturmessung *in situ* eingebracht werden.

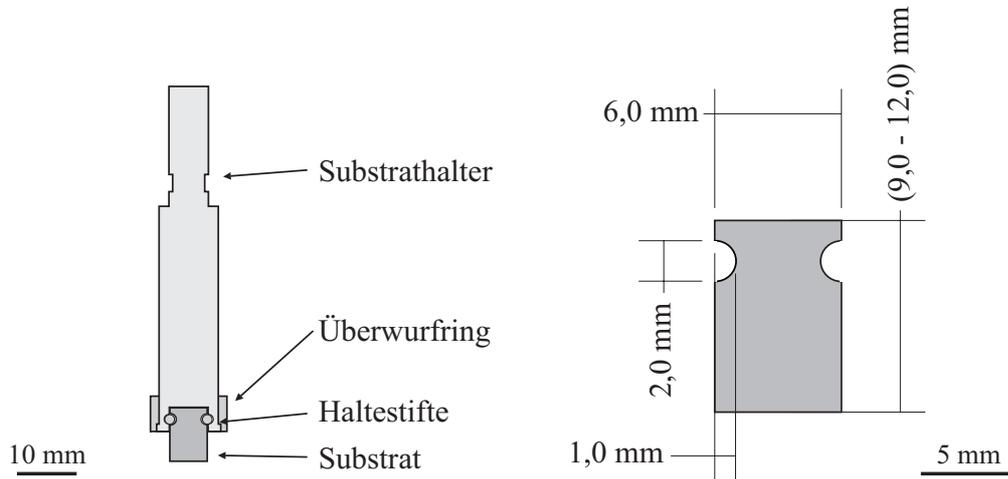


Abb. 6.6: Der Substrathalter kann massive Keime (*Substrate*) bei hohen Rotations- und Ziehgeschwindigkeiten sicher halten.

6.3 Züchtungsexperimente

6.3.1 System Al-Co-Ni

Die Züchtungsexperimente in dem ternären System Al-Co-Ni wurden mit Schmelzen der Zusammensetzung $\text{Al}_{77}\text{Co}_6\text{Ni}_{17}$ durchgeführt, mit welcher eine dekadonale Phase der Zusammensetzung $d\text{-Al}_{72}\text{Co}_9\text{Ni}_{19}$ im thermodynamischen Gleichgewicht steht. Mit der Röntgenpulverdiffraktometrie wurden für diese Phase anhand der Reflexe 00002 und 10000 die Gitterkonstanten bestimmt [Gil05]. Aus den entsprechenden Reflexlagen $d_{10000} = 0.3767(3)$ nm und $d_{00002} = 0.2043(1)$ nm erhält man die reziproken Gittervektoren $a_1^* = 2.655(1)$ nm⁻¹ und $a_5^* = 2.447(1)$ nm⁻¹. Wie bereits in Kap. 4 beschrieben, finden die Züchtungen unterhalb der Temperatur des ternären Peritektikums T_P statt. Während die Züchtung in der zehnzähligen, periodischen Richtung [00001] bereits von früheren Arbeiten [Grä00] bekannt ist, wurden Züchtungsexperimente in den beiden zweizähligen, quasiperiodischen Orientierungen [10000] und [10 $\bar{1}$ 00] sowie in den beiden *geneigten* Orientierungen [0 $\bar{1}$ $\bar{1}$ 01] und [10 $\bar{1}$ 02] hier erstmals durchgeführt. Die Verwendung arteigener Keime hat den Vorteil, dass eine definierte Züchtungsrichtung vorgegeben werden kann und zwischen Keim und neu kristallisierter Phase keine Gitterfehlpassungen aufgrund einer Variation der Zusammensetzung auftreten.

In Tab. 6.3 sind die in den verschiedenen Orientierungen durchgeführten Experimente aufgelistet. Die Differenzen der Liquidustemperaturen bei nominell gleicher Schmelzenzusammensetzung kann durch eine Lageänderung der Thermolemente zwischen den einzelnen Experimenten verursacht worden sein. Auch ist ein Altern und eine damit verbundene thermische Drift der Thermolemente als Ursache nicht ausgeschlossen. Abb. 6.7 zeigt die Züchtungsrichtungen $[h_1h_2h_3h_4h_5]$ mit den entsprechenden Formen $\{h_1h_2h_3h_4h_5\}$ an einem idealisierten dekadonalen Quasikristall (links) sowie die Lage der beiden bezüglich der zehnzähligen Achse *geneigten* Orientierungen [10 $\bar{1}$ 02] und [0 $\bar{1}$ $\bar{1}$ 01] (Mitte und rechts). Obwohl es sich bei den Experimenten QX411, QX418, QX412, QX414 und QX419 um CZOCHRALSKI-Abreißexperimente (Kap. 7) handelt, sind sie in dieser Reihe aufgeführt. Am Ende jedes Züchtungsexperimentes wurde der gewachsene Kristall mit einer hohen Ziehgeschwindigkeit ($v_z \gg v_{kr}$) von der Schmelze getrennt. Durch dieses *Dekantieren* wird der Zustand der Phasengrenze *l-s* bei einem Wachstumsstadium mit großem Durchmesser konserviert und kann *ex situ* in Hinsicht auf die Morphologie beurteilt werden. Bei dem Experiment QX416 handelt es sich um eine Züchtung an einem massiven Keim zur Gewinnung von Probenmaterial zur Charakterisierung der Realstruktur unter dem Einfluss des thermischen Schocks beim Ankeimen (Kap. 8.1, Substratexperimente).

Orientierung $[h_1h_2h_3h_4h_5]$	morphologische Entsprechung der Phasengrenzfläche senkrecht zur Ziehrichtung	Experiment	Ankeimtemperatur T [°C]
[00001]	Pinakoid	QX401	1121.5
[00001]	Pinakoid	QX410	1096.0
[00001]	Pinakoid	QX411	1096.0
[00001]	Pinakoid	QX416	1104.6
[10000]	dekagonales (Haupt-) Prisma	QX418	1102.0
$[10\bar{1}00]$	dekagonales (Neben-) Prisma	QX412	1105.0
$[10\bar{1}00]$	dekagonales (Neben-) Prisma	QX414	1102.6
$[10\bar{1}00]$	dekagonales (Neben-) Prisma	QX419	1092.5
$[10\bar{1}02]$	dekagonale Dipyramide	QX420	1098.3
$[0\bar{1}\bar{1}01]$	dekagonale Dipyramide	QX421	1104.5

Tab. 6.3: Züchtungsexperimente und Ankeimtemperaturen im System Al-Co-Ni.

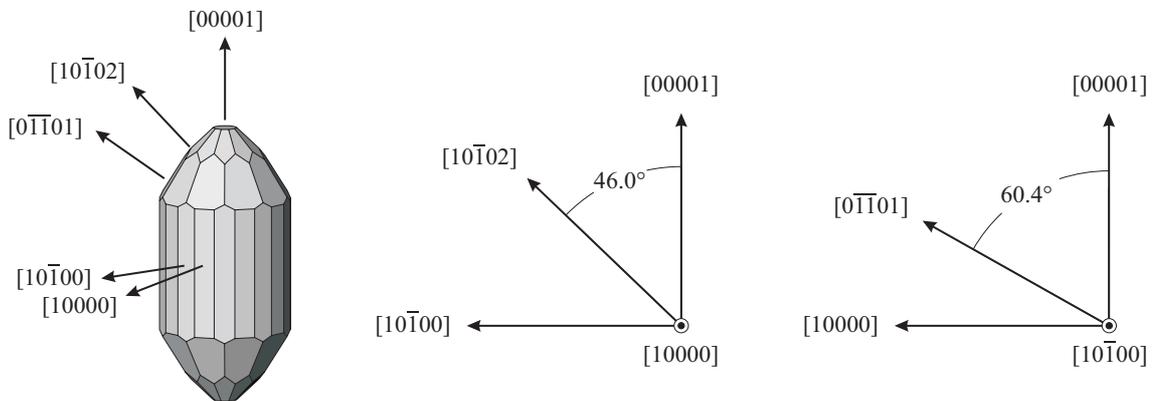


Abb. 6.7: Links: Die verwendeten Züchtungsrichtungen an einem idealisierten dekagonalen Quasikristall. Mitte und rechts: Darstellung der *geneigten* Züchtungsrichtungen $[10\bar{1}02]$ und $[0\bar{1}\bar{1}01]$ bezüglich ihrer Lage zu den Hauptachsen.

Zehnzählige Orientierung [00001]

Zum Ankeimen wird die Liquidustemperatur T_L der Schmelze eingestellt. Dazu gibt das anisotrope Wachstumsverhalten der dekadagonalen Phase folgende Hilfestellung: Bei einer Temperatur der Schmelze unterhalb der Liquidustemperatur bilden sich im Zentrum der Schmelzenoberfläche (an der kältesten Stelle) durch spontane Keimbildung dekadagonale Nadeln. Diese wachsen aufgrund der Wachstumsanisotropie in periodischer Richtung [00001] schnell aus. Die Nadeln wachsen dabei parallel der Schmelzenoberfläche, wobei ihre Länge durch die Lage der Schmelzpunktisothermen im thermischen Feld begrenzt wird. Mit einer schrittweisen Erhöhung der Schmelzentemperatur wird das Rücklösen der Nadeln gesteuert. Das Auflösen der letzten Nadel zeigt an, dass die Liquidustemperatur der Schmelze erreicht ist.

Nach dem Ankeimen ist mit der einsetzenden Querschnittszunahme die dekadagonale Wachstumsmorphologie zu beobachten. Es treten Flächen der Form des dekadagonalen Hauptprismas $\{10000\}$ als W -Flächen auf, welche an der Dreiphasengrenzlinie v - l - s am Meniskus gebildet werden. Abb. 6.8 zeigt die beginnende Querschnittsvergrößerung und die dekadagonale Wachstumsmorphologie zu zwei unterschiedlichen Zeitpunkten (QX140). In den Orientierungen des dekadagonalen Nebenprismas $\langle 10\bar{1}00 \rangle$ treten keine ebenen Flächen auf; diesen Bereichen ist die Rotationsymmetrie der Kristallrotation im thermischen Feld aufgeprägt. Bei einer Ziehgeschwindigkeit $v_z = 0.15$ mm/h wird

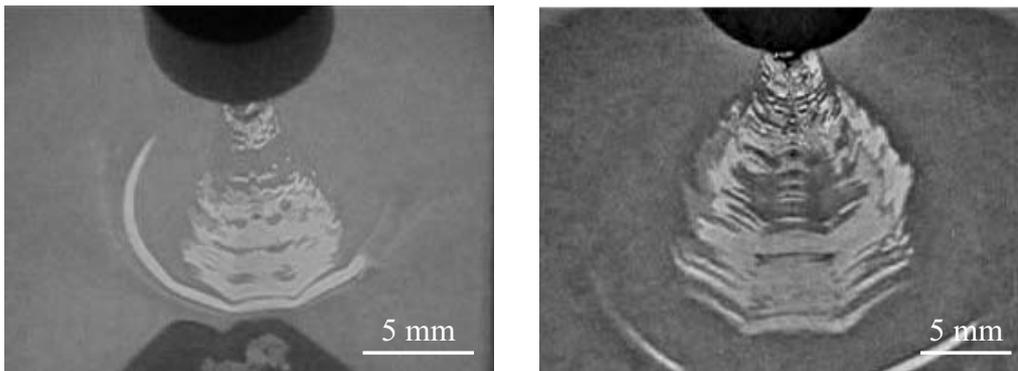


Abb. 6.8: Dekadogonaler AlCoNi-Quasikristall (QX140) in zehnzähliger Züchtungsrichtung nach 48 h (links) und 72 h (rechts). Flächen der Form $\{10000\}$ werden am Meniskus als Wachstumsflächen W gebildet (Die Aufnahmen entstammen Videoaufzeichnungen.).

der Durchmesser über die Abkühlrate $\Delta T/\Delta t$ eingestellt und kontrolliert. Aufgrund der Segregation steigt die Al-Konzentration in der Schmelze mit zunehmender Kristallisation der festen Phase an, woraus eine Senkung der Liquidustemperatur T_L resultiert. Um einen konstanten Querschnitt zu erhalten, muss das Sinken der Liquidustemperatur durch ein geeignetes Abkühlprogramm kompensiert werden. Die mit der Elektronenstrahlmikrosonde gemessene *relative* Segregation ist in Abb. 6.9 gezeigt. Dort ist das gemessene axiale (links) und radiale (rechts) Segregationsprofil eines in zehnzähliger Richtung [00001] gezüchteten dekadagonalen AlCoNi-Quasikristalls (QX132) dargestellt. Die axiale Elementverteilung zeigt über die Länge des Kristalls von ca. 30 mm eine Zunahme von Al und Ni gegenüber einer Abnahme von Co. Die am größten Querschnitt gemessene radiale

6 Czochralski-Züchtungsexperimente

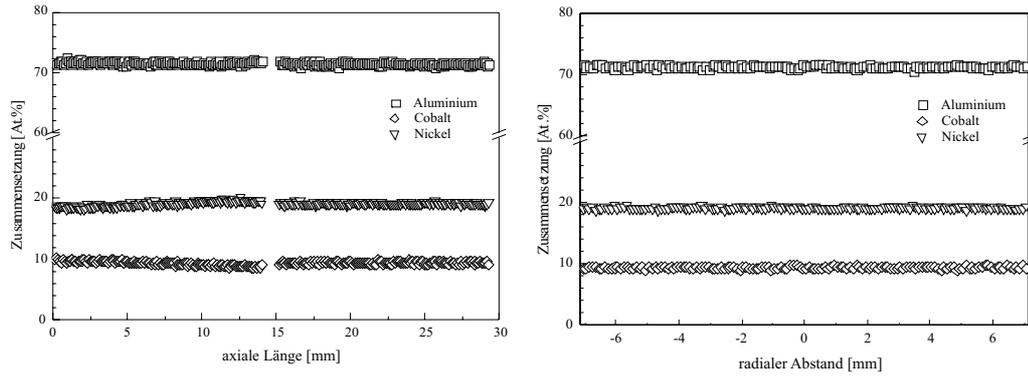


Abb. 6.9: Axiale (links) und radiale Elementverteilung (rechts) eines in zehnzähliger Richtung gezüchteten AlCoNi-Quasikristalls (QX132).

Elementverteilung zeigt innerhalb des Auflösungsvermögens der verwendeten Elektronenstrahlmikrosonde (Cameca SX 50) von ± 1 At.% keine Änderung. Als ein Ergebnis dieser Züchtungsreihe zeigt Abb. 6.10 einen dekadagonalen AlCoNi-Quasikristall (QX401). Dieser Kristall zeigt die dekaprismatrische Wachstumsmorphologie unter Ausbildung von Facetten der Form $\{10000\}$; weitere kristallographische Formen treten nicht auf. Die Schulter des Kristalls ist als eine Abfolge von Stufen von $\{10000\}$ -Flächen gebildet. Abb. 6.11 zeigt die Detailansicht dieses Aufbaus als Aufsicht auf den Pol einer $\{10000\}$ -Facette. Die dekantierte Grenzfläche l - s (Interface) ist mit dekagona-

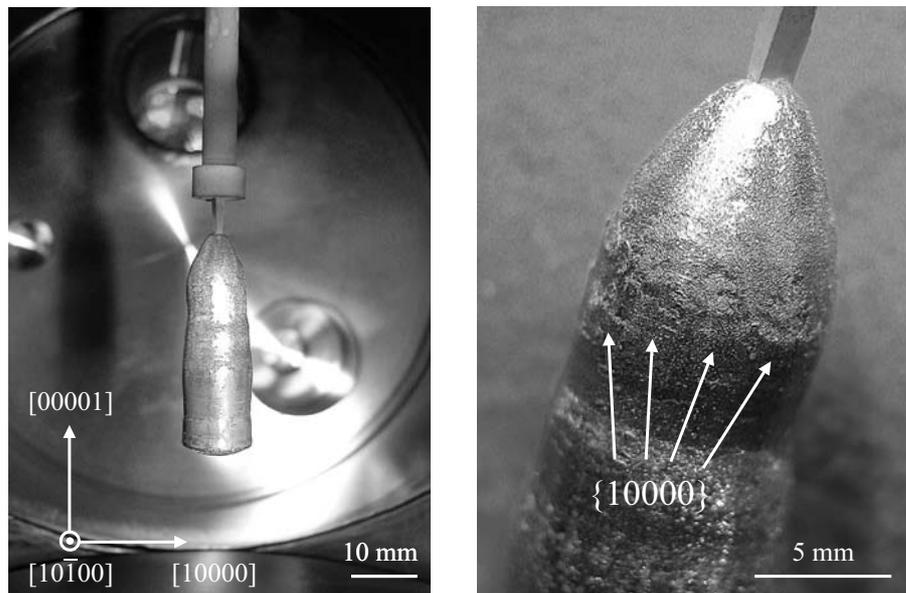


Abb. 6.10: In zehnzähliger Richtung $[00001]$ gezüchteter AlCoNi-Quasikristall (QX401). Die Morphologie ist durch Flächen $\{10000\}$ bestimmt.

len Hohladeln bedeckt, welche aus der an der Grenzfläche anhaftenden Restschmelze kristallisiert

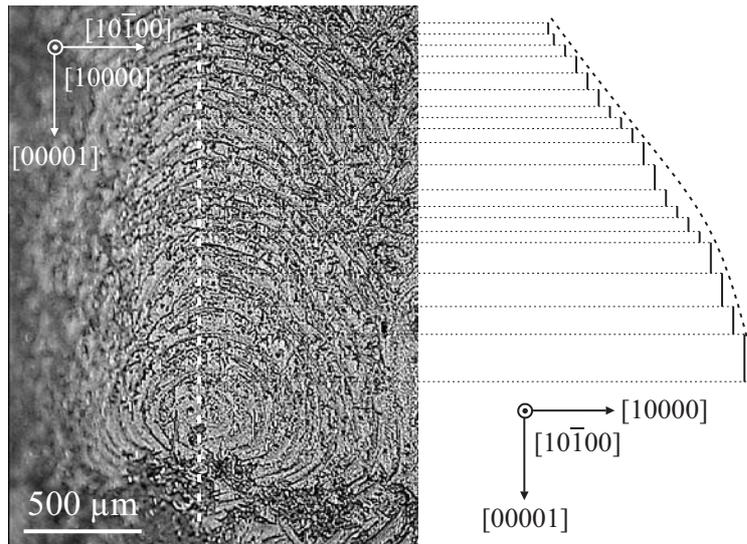


Abb. 6.11: Links: Allein das dekadonale (Haupt-) Prisma $\{10000\}$ tritt morphologisch auf (QX410, Hellfeld). Rechts: Die stufenweise Anordnung der Prismenflächen bildet die Schulter des Kristalls (schematisch).

sind (Abb. 6.12). Dabei wurde die Symmetrieinformation übernommen, sodass die Nadeln entsprechend der Orientierung der Phasengrenze l - s gewachsen sind. In keinem der Züchtungsexperimente in zehnzähliger Richtung konnte auf der Grenzfläche l - s eine W -Fläche dargestellt werden. Bei dem Züchtungsexperiment QX411 handelt es sich um ein Experiment im Vorfeld der CZOCHRALSKI-Abreißexperimente (Kap. 7).

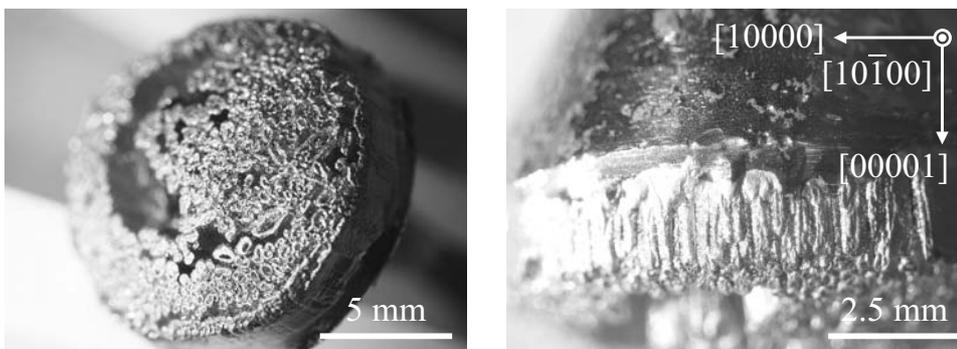


Abb. 6.12: In zehnzähliger Richtung $[00001]$ gezüchteter AlCoNi-Quasikristall (QX410). Nach dem Trennen von der Schmelze ist anhaftende Restschmelze in Form dekadonaler Hohnadeln erstarrt.

Zweizählige Orientierungen $[10000]$ und $[10\bar{1}00]$

Das anisotrope Wachstumsverhalten dekadogaler Quasikristalle zeigt sich bei Züchtungsexperimenten parallel der symmetrisch nicht äquivalenten zweizähligen Achsen $[10000]$ und $[10\bar{1}00]$ anhand der Bildung eines ovalen Querschnittes. Mit dem Keim wird eine der beiden langsamwachsenden, zweizähligen Orientierungen der Schmelze zum Wachstum angeboten. Es sind sowohl die weitere zweizählige Achse als auch die schnellwachsende, zehnzählige Achse parallel der Schmelzenoberfläche orientiert. In Abb. 6.13 ist ein parallel $[10\bar{1}00]$ gezüchteter dekadogaler Quasikristall (QX419) während (links) und nach dem Experiment (rechts) gezeigt. Der Kristall zeigt eine durch die anisotropen Wachstumsgeschwindigkeiten der periodischen und quasiperiodischen Richtungen geprägte Wachstumsmorphologie. Die Begrenzung in Richtung $[00001]$ zeigt keine Fläche; hier wird das schnelle Wachstum durch das thermische Feld begrenzt. Die Begrenzung in der zweizähligen Orientierung $[10000]$ bzw. $[10\bar{1}00]$ ist durch am Meniskus gebildete Prismenflächen $\{10000\}$ gegeben. An diesem Kristall werden Facetten weiterer Formen beobachtet. Sie weisen Poldistanzen von

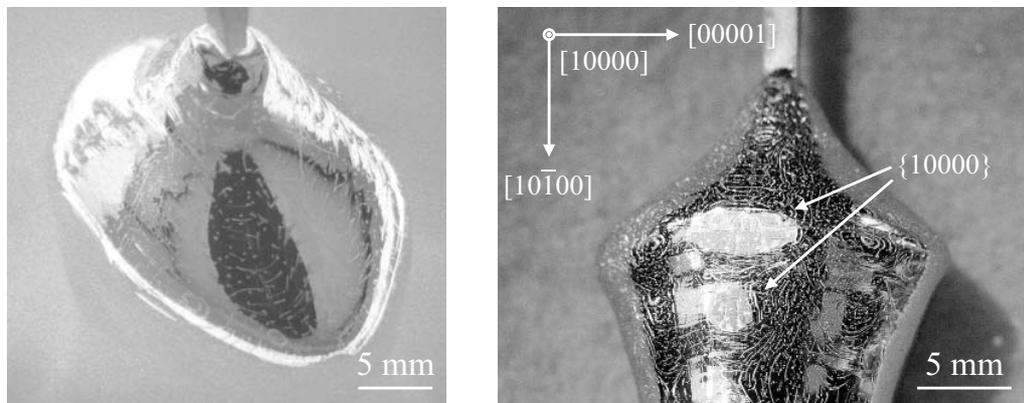


Abb. 6.13: Züchtung $\parallel [10\bar{1}00]$. Während des Wachstums (links) und nach dem Experiment (rechts). Die Prismenflächen $\{10000\}$ wurden am Meniskus gebildet (QX419).

$\rho = 46.0^\circ$ bzw. $\rho = 60.4^\circ$ bezüglich der zehnzähligen Achse auf und können so den *geneigten* Formen $\{10\bar{1}02\}$ und $\{0\bar{1}\bar{1}01\}$ zugeordnet werden. Der mit den Flächenpolen dekorierte Bereich um die zehnzählige Achse (*) ist in Abb. 6.14 gezeigt. Das Auftreten dieser Formen konnte bereits in früheren Experimenten beobachtet werden [Fab01, Gil05]. Dort wurden die an dekadogalen AlCoNi-Quasikristallen beobachteten Flächenpole mit Hilfe eines Zweikreisreflexgoniometers vermessen und in eine stereographische Projektion übertragen (Abb. 6.15). Nicht beobachtete Flächenpole konnten in Übereinstimmung mit der Punktgruppe $\frac{10}{m} \frac{2}{m} \frac{2}{m}$ symmetrisch äquivalent ergänzt werden. Nach dem Dekantieren des Kristalls von der Schmelze zeigt die ehemalige Grenzfläche zwischen flüssiger und fester Phase in Abhängigkeit von der Züchtungsrichtung eine unterschiedliche Morphologie. Im Falle der Züchtungsrichtung parallel der Orientierung des dekadogalen Hauptprismas $[10000]$ tritt eine singuläre Fläche $\{10000\}$ an der Zweiphasengrenze als *W*-Fläche auf (Abb. 6.16 links). Bei Experimenten mit der Züchtungsrichtung parallel der Orientierung des dekadogalen Nebenprismas $[10\bar{1}00]$ kann an der Grenzfläche *l-s* keine singuläre *W*-Fläche beobachtet werden. Hier ist die Grenzfläche in einzelne, um jeweils 36° gegeneinander verkippte Flächen $\{10000\}$ zerfallen

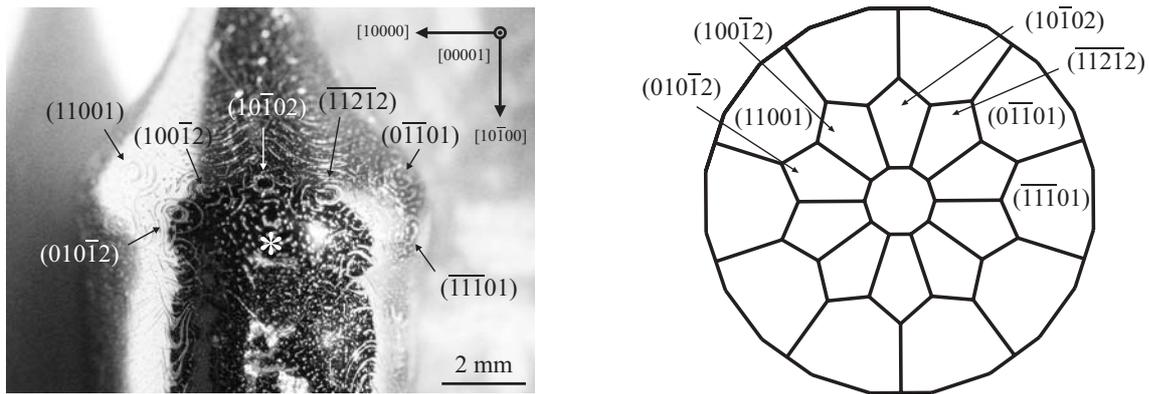


Abb. 6.14: In dem Bereich um die zehnzählige Achse (*) sind Flächenpole der *geneigten* Formen $\{10\bar{1}02\}$ und $\{0\bar{1}\bar{1}01\}$ zu erkennen (QX419, Ziehrichtung $\parallel [10\bar{1}00]$).

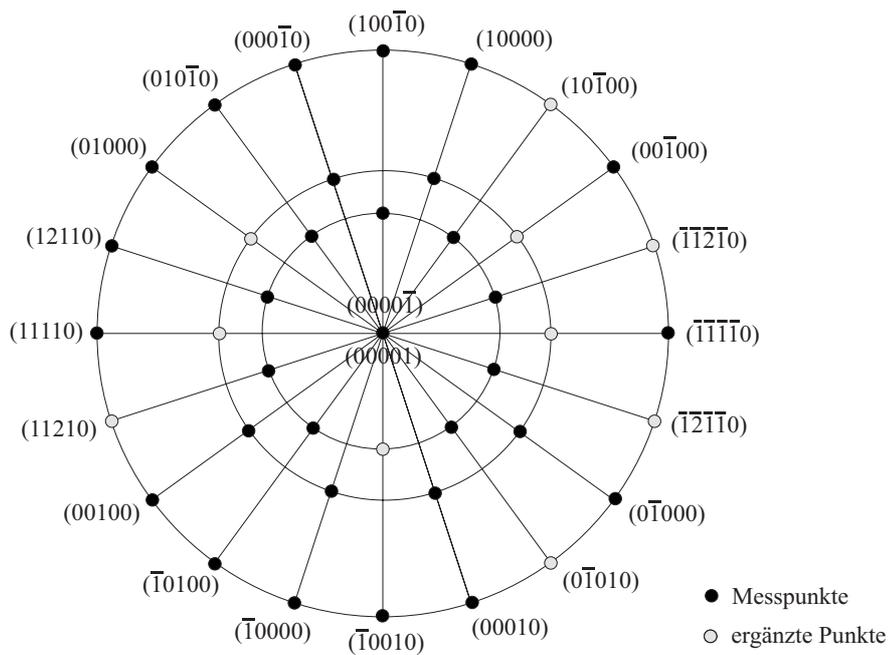


Abb. 6.15: Aus der Vermessung beobachteter Flächen wurde die stereographische Projektion entwickelt. Nicht beobachtete Flächenpole konnten symmetrisch äquivalent ergänzt werden [Fab01, Gil05].

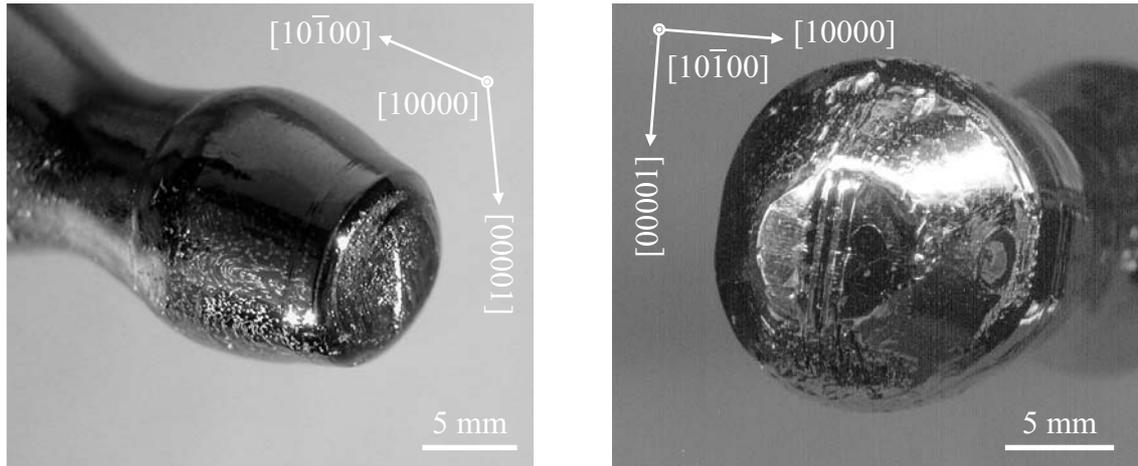


Abb. 6.16: Die morphologisch unterschiedliche Ausbildung der Grenzfläche l - s bei Züchtung parallel der zweizähligen Achsen $[10000]$ (QX418, links) und $[10\bar{1}00]$ (QX414, rechts).

(Abb. 6.16 rechts). In Abb. 6.17 ist gezeigt, wie die Wachstumsfront bei Züchtung parallel $[10\bar{1}00]$ von Prismenflächen $\{10000\}$ gebildet wird. In der Aufsicht auf die Phasengrenze (QX414) erkennt man, dass die Wachstumsfront nicht von einer singulären Fläche begrenzt wird (links). Konsistent mit der Lage der weiteren Symmetrieelemente kann man der Phasengrenze ein Profil zuweisen, welches den Zerfall in eine symmetrisch äquivalente Wiederholung von Prismenflächen $\{10000\}$ zeigt (Mitte und rechts). Die Normalen der Prismenflächen sind dabei um $+18^\circ$ bzw. -18° gegen die Züchtungsrichtung orientiert.

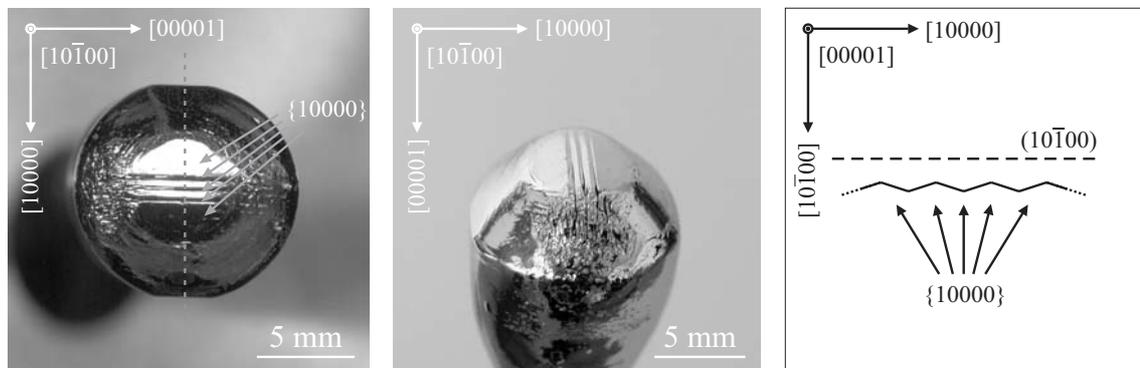


Abb. 6.17: Links und Mitte: Aufsicht auf die Wachstumsfront bei Züchtung parallel $[10\bar{1}00]$. Rechts: Prismenflächen $\{10000\}$ bilden die Grenzfläche $(10\bar{1}00)$ (QX414).

Die Phasengrenze bei der Züchtung parallel der zweizähligen Orientierung $[10\bar{1}00]$ wird demnach als *Einhüllende* der Prismenflächen $\{10000\}$ verstanden. Bei den Züchtungsexperimenten QX412 und QX414 handelt es sich ebenfalls um Experimente im Vorfeld der CZOCHRALSKI-Abreißexperimente. Zur Beschreibung sei auf Kap. 7 verwiesen.

Die unterschiedliche Morphologie der singulären Wachstumsfront (10000) und der komplex zusammengesetzten Wachstumsfront ($10\bar{1}00$) findet sich auch auf mikroskopischer Ebene. Neuere STM- und MEM-Untersuchungen⁴ an präparierten (10000)- und ($10\bar{1}00$)-Flächen haben gezeigt, dass sich die Oberfläche im ersten Fall in Form breiter, zueinander parallel orientierter Terrassen anordnet. Im zweiten Fall sind die Stufen auf der Oberfläche in einem Winkel von $\pm 18^\circ$ zueinander orientiert und entsprechen dem dekadagonalen (Haupt-) Prisma $\{10000\}$ [Wid06, Fra06].

Geneigte Orientierungen $[0\bar{1}\bar{1}01]$ und $[10\bar{1}02]$

In Röntgenbeugungsexperimenten an dekadagonalen AlCoNi-Quasikristallen konnten für zur zehnzähligen Achse $[00001]$ geneigte Orientierungen starke Strukturamplituden $|F(\mathbf{H})|$ bestimmt werden⁵ [Ste01]. Hier treten besonders die Reflexe $0\bar{1}\bar{1}01$ und $10\bar{1}02$ hervor. Sie zeigen gemeinsam mit den Reflexen, die mit den Flächen des Pinakoids und der beiden dekadagonalen Prismen korrespondieren, die stärksten Strukturamplituden. Daraus lässt sich eine morphologische Relevanz dieser so genannten *inclined net planes* vermuten [Don37]. In Züchtungsexperimenten konnte das morphologische Auftreten der dekadagonalen Dipyramiden $\{0\bar{1}\bar{1}01\}$ und $\{10\bar{1}02\}$ beobachtet werden [Fab01, Gil05]. Hierbei handelt es sich um an der Dreiphasengrenzlinie *v-l-s* (Meniskus) gebildete *W*-Flächen. Mit Züchtungsexperimenten parallel dieser Richtungen wurde untersucht, ob Flächen dieser Formen an der Zweiphasengrenze *l-s* als *W*-Formen auftreten. Dazu wurden nach Abb. 6.18 aus Kristallscheiben nach $[10\bar{1}02]$ bzw. $[0\bar{1}\bar{1}01]$ orientierte Keime präpariert.

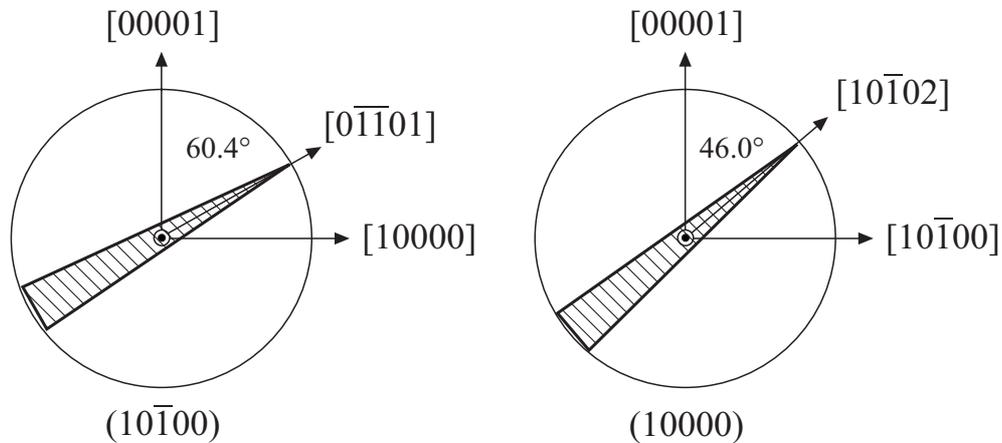


Abb. 6.18: Präparation von Keimen der Orientierungen $[10\bar{1}02]$ und $[0\bar{1}\bar{1}01]$ aus Kristallscheiben (10000) und ($10\bar{1}00$).

Nach einem regulären Ankeimprozess wurde in den Züchtungsexperimenten die Entwicklung eines asymmetrischen Kristallquerschnitts beobachtet: Der Kristall wuchs am schnellsten parallel

⁴MEM: *mirror electron microscopy*

⁵vgl. Tab. 2.4, S. 32.

der Richtung der zehnzähligen Komponente $[00001]$ und ist dort durch das thermische Feld scharf begrenzt (Abb. 6.19). Der übrige Umfang wird von Flächen des dekadagonalen Prismas $\{10000\}$ gebildet (QX420, QX421).

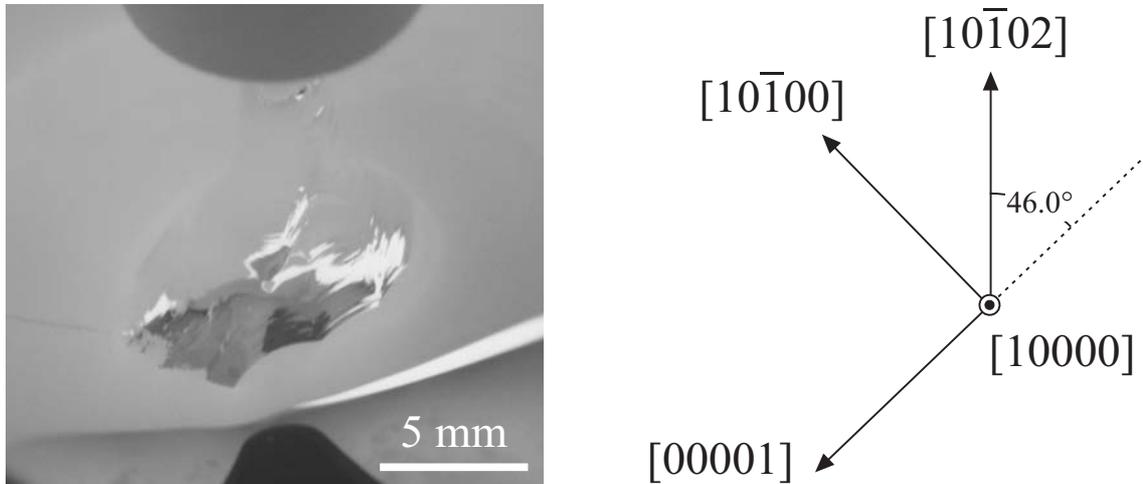


Abb. 6.19: Bei der Züchtung parallel einer *geneigten* Orientierung entwickelt sich ein asymmetrischer Querschnitt (QX420 $\parallel [10\bar{1}02]$). Die Richtung mit der Komponente in zehnzähliger Richtung wächst bevorzugt.

Die Morphologie der nach dem Wachstum von der Schmelze getrennten Kristalle ist in Abb. 6.20 gezeigt. Auffallend ist der von der Wachstumsanisotropie geprägte asymmetrische Habitus. In beiden Fällen zeigt der Kristall eine deutliche Querschnittszunahme in Richtung der zehnzähligen Komponente. Die Grenzfläche l - s bei parallel einer der *geneigten* Orientierungen gezüchteter dekadagonalen Quasikristalle ist komplex zusammengesetzt. Die Komponente der zehnzähligen Achse ist in dekadagonale Nadeln zerfallen, während die Begrenzung senkrecht dazu von Flächen des dekadagonalen (Haupt-) Prismas $\{10000\}$ gebildet wird. Abb. 6.21 zeigt die dekantierte Zweiphasengrenze bei Züchtung parallel der Flächennormalen der dekadagonalen Dipyramide $\{10\bar{1}02\}$. Der facettierte Anteil der Zweiphasengrenze l - s wird, wie es auch bei der Züchtung parallel der Orientierung des (Neben-) Prismas $[10\bar{1}00]$ beobachtet wird, von um 36° gegeneinander verkippten Prismenflächen $\{10000\}$ gebildet. Die erkennbaren Flächen werden als (10000) , $(00\bar{1}00)$, $(000\bar{1}0)$ und $(\bar{1}\bar{1}\bar{1}\bar{1}0)$ indiziert. Die Komponente der zehnzähligen Achse ist in einzelne dekadagonale Nadeln zerfallen und das Pinakoid (00001) tritt nicht auf. Die dekantierte Phasengrenze bei einer Züchtung parallel der Orientierung der dekadagonalen Dipyramide $\{0\bar{1}\bar{1}01\}$ ist in Abb. 6.22 gezeigt. Hier wird der facettierte Anteil wie auch bei der Züchtung parallel der Flächennormalen des dekadagonalen (Haupt-) Prismas $\{10000\}$ von einer singulären Fläche $\{10000\}$ gebildet. Die Abbildung zeigt angrenzende, um $+36^\circ$ bzw. -36° gegen die Fläche (10000) geneigte Prismenflächen; sie werden als $(000\bar{1}0)$ und $(00\bar{1}00)$ indiziert. Die Komponente der schnellwachsenden Richtung $[00001]$ ist wiederum in einzelne dekadagonale Nadeln zerfallen.

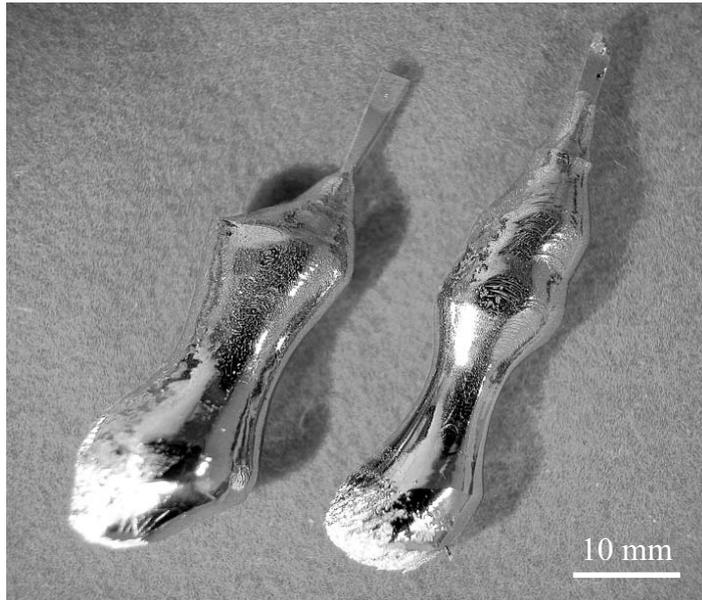


Abb. 6.20: Morphologie von dekadagonalen AlCoNi-Quasikristallen, die in *geneigten* Orientierungen gezüchtet worden sind. Links: QX421 \parallel $[0\bar{1}\bar{1}01]$, rechts: QX420 \parallel $[10\bar{1}02]$.

Beide Abbildungen zeigen den Blick auf die dekantierte Zweiphasengrenze *l-s*. Nebenstehend ist jeweils ein idealisierter dekadagonaler Quasikristall gezeigt. Er besteht aus den Formen des Pinnakoids $\{00001\}$, des dekadagonalen Prismas $\{10000\}$ sowie der dekadagonalen Dipyramide $\{0\bar{1}\bar{1}01\}$ bzw. $\{10\bar{1}02\}$, welche der Züchtungsrichtung entspricht. In jedem Fall entspricht die Neigung der zehnzähligen Achse an der Phasengrenze der durch den Keim vorgegebenen Orientierung.

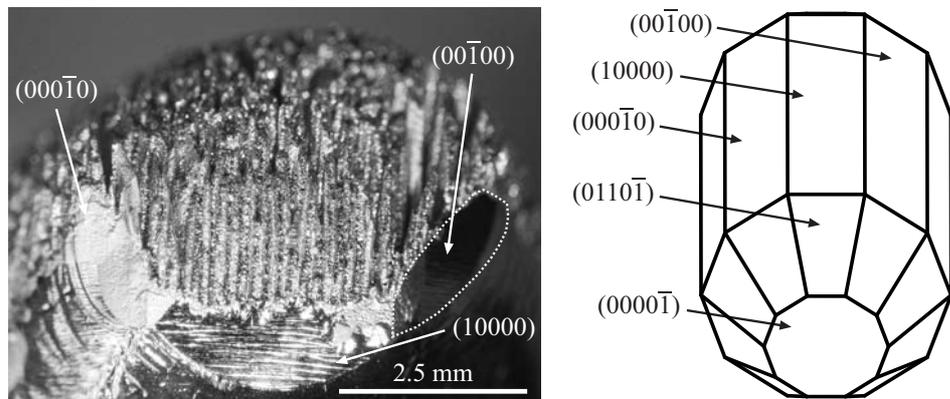


Abb. 6.21: Der facettierte Bereich der Phasengrenze ist von Prismenflächen $\{10000\}$ gebildet; die Komponente der zehnzähligen Achse ist in dekadonale Nadeln zerfallen (QX421, links). Die Flächennormale der Fläche $(0110\bar{1})$ entspricht der Ziehrichtung $[0\bar{1}\bar{1}01]$ (rechts).

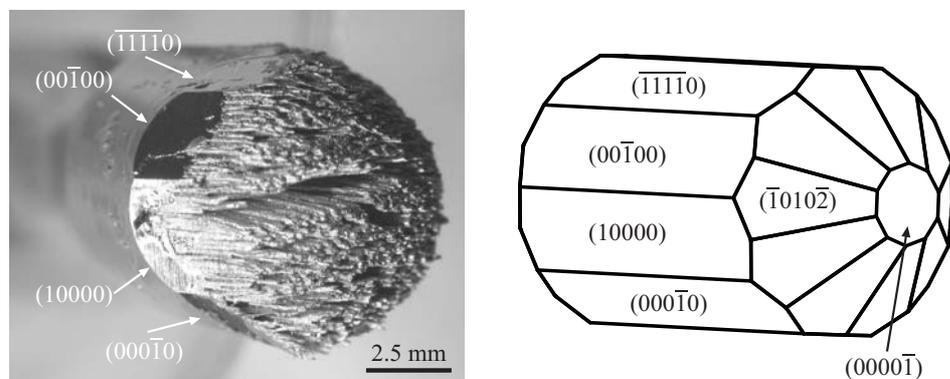


Abb. 6.22: Der facettierte Bereich der Phasengrenze ist von Prismenflächen $\{10000\}$ gebildet; die Komponente der zehnzähligen Achse ist in dekadonale Nadeln zerfallen (QX420, links). Die Flächennormale der Fläche $(\bar{1}010\bar{2})$ entspricht der Ziehrichtung $[10\bar{1}02]$ (rechts).

6.3.2 System Al-Co-Cu

Die Züchtung von dekadonalen Einkristallen in dem ternären System Al-Co-Cu gelang erstmals. Die bisherigen Züchtungsexperimente in zehnzähliger, periodischer Richtung [00001] waren nicht erfolgreich. Der Wechsel der Züchtungsrichtung zu den zweizähligen, quasiperiodischen Orientierungen [10000] und [10 $\bar{1}$ 00] hingegen führte zu einem einkristallinen Wachstum. In Tab. 6.4 sind die in den unterschiedlichen Experimenten verwendeten Züchtungsrichtungen wiedergegeben.

Orientierung	morphologische Entsprechung	Experiment	Ankeimtempe- ratur
[00001]	Pinakoid	QX139	k.A.
[10000]	dekagonales Prisma	QX415	1078.0°C
[10000]	dekagonales Prisma	QX425	1084.0°C
[10 $\bar{1}$ 00]	dekagonales Prisma	QX413	1078.5°C
[10 $\bar{1}$ 00]	dekagonales Prisma	QX423	1080.9°C
[10 $\bar{1}$ 00]	dekagonales Prisma	QX424	1088.6°C

Tab. 6.4: Züchtungsexperimente und Ankeimtemperaturen im System Al-Co-Cu.

Züchtung von d -AlCoCu an d -AlCoNi-Keimen

Frühere Experimente zur Züchtung von dekadonalen AlCoCu-Quasikristallen unter Ausnutzung der spontanen Keimbildung an einer Korundspitze führten in keinem Fall zu einem einkristallinen Wachstum [Mei06]. Statt eines einkristallinen Kristalls entstanden mehrere nadelförmige Körner mit Einschlüssen von Fremdphasen, wobei t -Al₂Cu als dominierende Fremdphase nachgewiesen werden konnte. Dieses Verhalten kann mit einer Unterkühlung an der Phasengrenze l - s erklärt werden, welche für das Wachstum nahe dem Gleichgewicht zu groß ist. Nach der Bildung der festen Phase wächst diese schnell weiter und die aufgebaute Unterkühlung bricht zusammen, da dem schnellen Wachstum der Abtransport des vor der Phasengrenze l - s angereicherten Al nicht folgen kann. Da in dem System Al-Co-Ni unter Ausnutzung der spontanen Keimbildung erfolgreich Einkristalle gezüchtet werden konnten [Grä00], kann man folgern, dass die Keimbildungsenergie in dem System Al-Co-Cu höher ist als die für Al-Co-Ni.

Für die Züchtung von dekadonalen AlCoCu-Quasikristallen stand zu Beginn dieser Arbeit kein Material zur Präparation von arteigenen Keimen zur Verfügung, weswegen hier auf Keimmaterial aus dekadonalen AlCoNi-Quasikristallen zurückgegriffen wurde. Es gelang in allen Fällen, die Orientierung des Keimes auf den wachsenden AlCoCu-Quasikristall zu übertragen. Dies ist möglich, da alle Zusammensetzungsbereiche von AlCo(Cu,Ni) eine gemeinsame Basisstruktur besitzen [Gru96] und in den gegebenen Zusammensetzungen vergleichbare Liquidustemperaturen aufweisen. Mit dem Austausch von Ni in AlCoNi gegen Cu bildet sich eine neue quaternäre Mischphase AlCo(Cu,Ni),

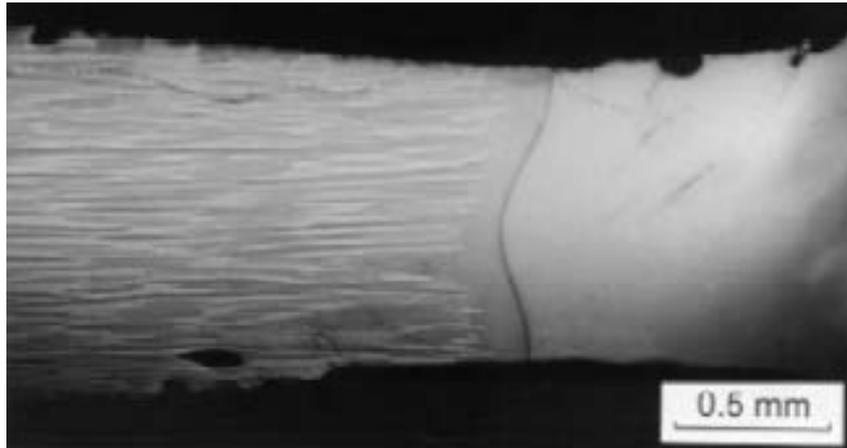


Abb. 6.23: Auflichtaufnahme eines longitudinalen Schnitts durch einen d -AlCoNi-Keim (links) und den ersten Teil des gewachsenen d -AlCoCu-Kristalls (rechts) [Gil02].

womit d -AlCoNi als Keimmaterial Verwendung finden kann. Eine Beschreibung der Situation im Übergangsbereich von d -AlCoNi-Keim und d -AlCoCu-Kristall ist in [Gil02] gegeben; Abb. 6.23 zeigt eine Auflichtaufnahme aus dem Übergangsbereich. Für Co-reichere Zusammensetzungen von d -AlCoNi-Quasikristallen ist das Substitutionsverhalten von Cu bei [Yad04] beschrieben.

Zehnzählige Orientierung [00001]

Züchtungsexperimente parallel der zehnzähligen, periodischen Achse [00001] waren nicht erfolgreich. In Abb. 6.24 sind die Ergebnisse von Züchtungsexperimenten in zehnzähliger Richtung aus früheren Züchtungsexperimenten (links: QX94, rechts: QX139) gezeigt. Der Kristall links zeigt nach einer regulären Ankeimprozedur und der einsetzenden Querschnittsvergrößerung eine dekaprisatische Wachstumsmorphologie, was auf ein einkristallines Wachstum hindeutet. Mit zunehmender Kristalllänge erkennt man jedoch eine immer größer werdende Aufspaltung des Kristalls parallel der zehnzähligen Achse in einzelne dekagonale Nadeln mit dazwischen eingefangener Restschmelze. LAUE-Untersuchungen des Querschnittes aus dem unteren Bereich zeigen den Zerfall der Richtung [00001] in mehrere (00001)-Pole mit Fehlorientierungen von einigen Grad. Im lichtmikroskopischen Bild kann man den Zerfall des Querschnitts in einzelne dekagonale Nadeln erkennen. Die zwischen den Nadeln eingefangene Restschmelze ist während dem weiteren Abkühlen gemäß der Kristallisationsreihenfolge erstarrt [Mei06], und die eingeschlossenen Phasen können als t -Al₂Cu, T-Al₇CoCu₂ und β -Al₃(Co,Cu)₂ identifiziert werden. Am Beispiel des Kristalls rechts zeigt sich der Zerfall der Züchtungsrichtung deutlicher. Hier war ein reguläres Ankeimen selbst bei Reduzierung der Ziehgeschwindigkeit von 0.15 mm/h auf 0.05 mm/h nicht möglich und als Folge sind einzelne dekaprisatische Nadeln mit großer Fehlorientierung gewachsen. Hier hat es den Anschein, dass störende Effekte der konstitutionellen Unterkühlung bereits bei geringeren Ziehgeschwindigkeiten einsetzen, als es bei der Züchtung von dekagonalen AlCoNi-Quasikristallen der Fall ist. Unter diesem Einfluss zerfällt die Zweiphasengrenze l - s in dekagonale Nadeln, zwischen denen Restschmelze eingefangen

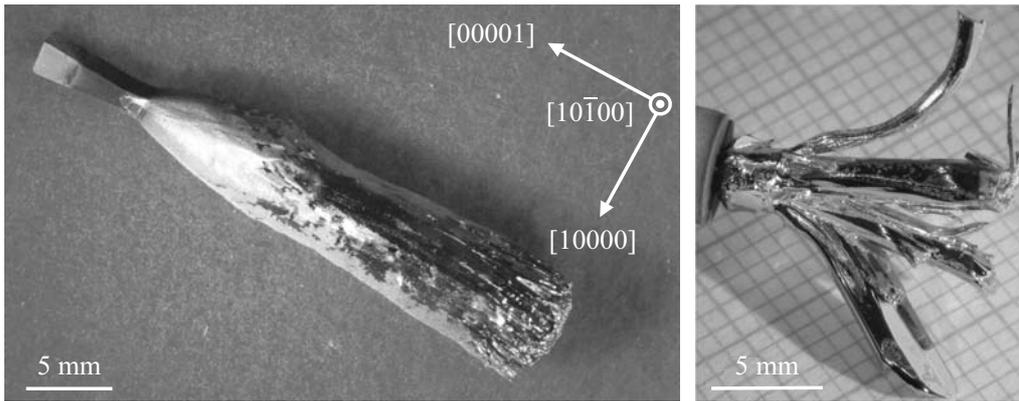


Abb. 6.24: Aufspreizung der zehnzähligen Achse durch Zerfall der Phasengrenze l - s (links: QX94) und Verformung von einkristallinen Nadeln (rechts: QX139).

wird. Während der Abkühlphase auf Raumtemperatur konnte ein Verbiegen einzelner Nadeln beobachtet werden. Dabei behielten die betroffenen Nadeln ihren dekaprismatischen Habitus. Mittels Lichtmikroskop und Elektronenstrahlmikroanalyse sowie der Röntgenpulverdiffraktometrie wurden verformte und nicht verformte Nadeln untersucht. In verformten Nadeln konnten neben der dekadagonalen Phase (d - $\text{Al}_{67.5}\text{Co}_{20.2}\text{Cu}_{12.3}$) Anteile der Phasen t - Al_2Cu und T - $\text{Al}_{70}\text{Co}_{11}\text{Cu}_{19}$ bestimmt werden. Abb. 6.25 oben zeigt einen longitudinalen Schnitt durch eine verformte dekadagonale Nadel im lichtmikroskopischen Bild. Unverformte Nadeln zeigen sich hingegen einphasig dekadagonal. In Abb. 6.25 unten sind XPD-Diagramme⁶ von Proben aus einer unverformten dekadagonalen Nadel (hell) und einer verformten dekadagonalen Nadel (dunkel) gezeigt.

Das Auftreten von anteilig großen und räumlich zusammenhängenden Bereichen der Phasen des weiteren Kristallisationspfades der dekadagonalen Phase, die jeweils ein unterschiedliches thermisches Ausdehnungsverhalten zeigen, bietet einen Ansatz zum Verständnis der Verformung einzelner Kristallnadeln.

⁶XPD: X-ray powder diffractometry

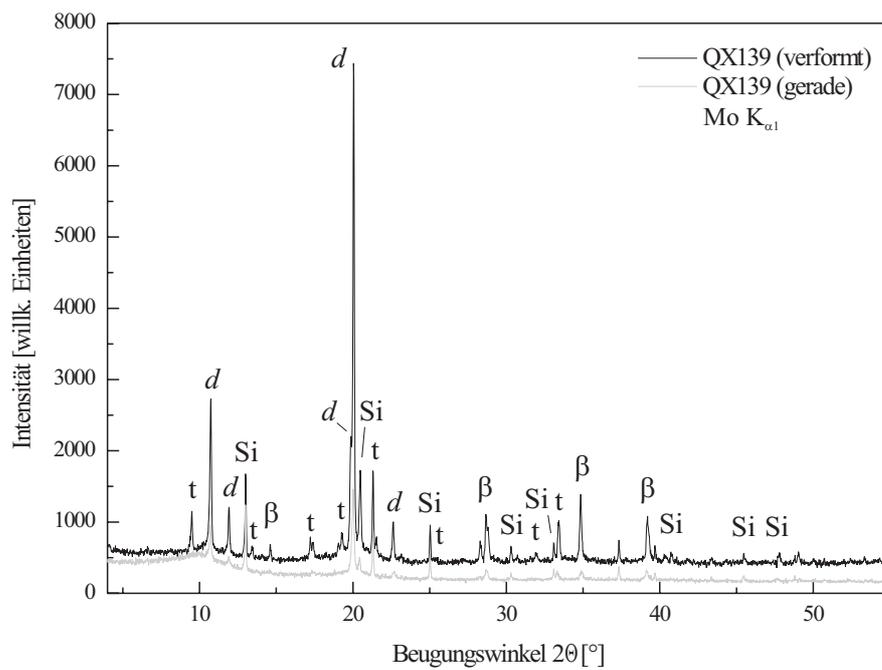
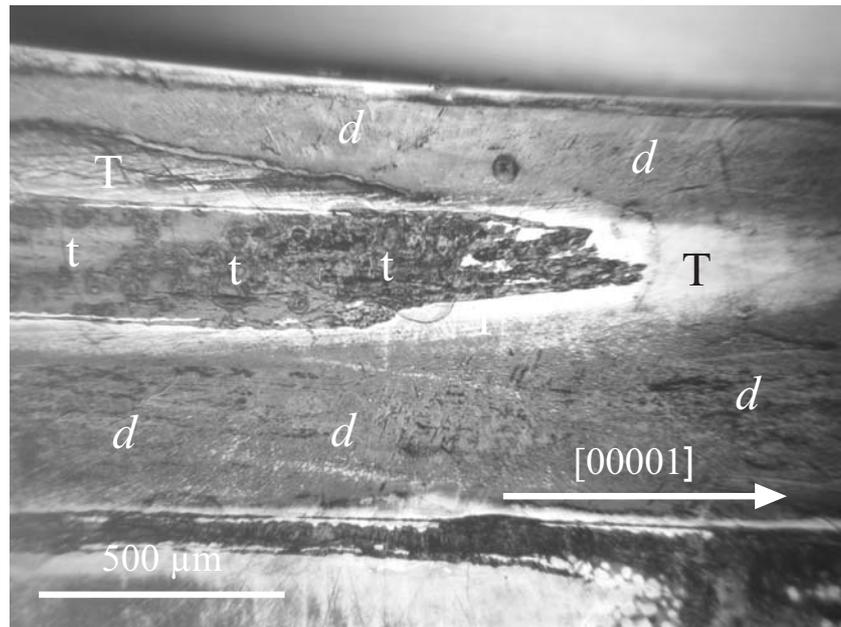


Abb. 6.25: In den verformten Nadeln können neben der dekaagonalen *d*-Phase die *t*- und *T*-Phase nachgewiesen werden. Beschreibungen der Phasen: siehe Text.

Zweizählige Orientierungen [10000] und [10 $\bar{1}$ 00]

Für die Züchtungsexperimente mit der Orientierung senkrecht des dekadagonalen Prismas {10000} wurden für die Zusammensetzung der Ausgangsschmelzen entsprechend $\text{Al}_{66}\text{Co}_{10}\text{Cu}_{24}$ Liquidustemperaturen von 1078°C (QX415) bzw. 1084°C (QX425) ermittelt. Nach dem erfolgreichen Ankeimen ist die Wachstumsanisotropie deutlich an dem bevorzugten Wachstum der zehnzähligen Richtung parallel der Schmelzenoberfläche erkennbar. Die dazu senkrechte Orientierung {10 $\bar{1}$ 00} bildet keine singulären Wachstumsflächen W aus; sie zerfällt in Flächen {10000}. Im weiteren Verlauf der Züchtung ist die Zweizähligkeit des Kristalls entsprechend dieser Züchtungsrichtung deutlich erkennbar. Der Querschnitt des Kristalls zeigt sich hier oval, wobei das Wachstum in der periodischen Richtung [00001] durch die Lage der Schmelzpunktisothermen begrenzt wird. Das Pinakoid {00001} sowie bezüglich der zehnzähligen Achse *geneigte* Formen treten morphologisch nicht auf. Das laterale Auswachsen der Prismenflächen {10000} in quasiperiodischer Richtung ist kinetisch gehemmt. Vor der Phasengrenze l - s baut sich eine entsprechend große Unterkühlung auf, was die Stabilität der Prismenfläche jedoch nicht beeinflusst. Während des Experimentes muss das Sinken der Liquidustemperatur zur Konstanthaltung des Kristallquerschnittes kompensiert werden. Dies geschieht alleine durch die Anpassung der Abkühlrate unter Beobachtung der Entwicklung des Querschnittes (vgl. Kap. 6). Die in den beiden Experimenten durchgeführte Reduzierung der Schmelzentemperatur zur Kompensierung der Senkung der Liquidustemperatur über die Kristalllänge sind in Tab. 6.5 wiedergegeben.

Experiment	Orientierung	Länge [mm]	ΔT [K]	Dauer [h]	$\Delta T/\Delta t$ [K/h]
QX415	[10000]	21.7	85.6	474.7	-0.18
QX425	[10000]	17.1	38.9	348.4	-0.11

Tab. 6.5: Kompensierung der sinkenden Liquidustemperatur über die Dauer des Experiments. Die Angabe der durchschnittlichen Abkühlrate bezieht sich auf den gesamten Zeitraum.

Abb. 6.26 (links) zeigt das Ergebnis eines Züchtungsexperimentes in zweizähliger Richtung [10000] (QX425). Die Wachstumsanisotropie ist deutlich zu erkennen. Die durch das schnelle Trennen des Kristalls von der Schmelze konservierte Phasengrenze l - s zeigt, dass der Kristall in dieser Orientierung eine singuläre Fläche {10000} als W -Fläche an der Zweiphasengrenze ausbildet (Abb. 6.26 rechts). Die beiden begrenzenden Flächen sind um 36° bzw. 72° zu der Fläche (10000) geneigt und können als (000 $\bar{1}$ 0) und (01000) indiziert werden. Sie liegen gemeinsam in der Zone [00001]. Auf der dekantierten Fläche (10000) ist Restschmelze nadelförmig erstarrt.

Die Liquidustemperaturen der beiden entlang der Orientierung des zweiten dekadagonalen Prismas {10 $\bar{1}$ 00} durchgeführten Züchtungsexperimente wurden mit 1080.9°C (QX423) und 1088.6°C (QX424) bestimmt. Das Ankeimverhalten in dieser Orientierung entspricht dem der Orientierung [10000]. Der Querschnitt bildet sich hier ebenfalls oval aus, wobei das Pinakoid {00001} ebenfalls nicht zu beobachten ist. Die Begrenzung des Kristalls in Richtung [10000], welche hier parallel der Schmelzenoberfläche orientiert ist, wird wiederum von Flächen {10000} gebildet. Sie können der

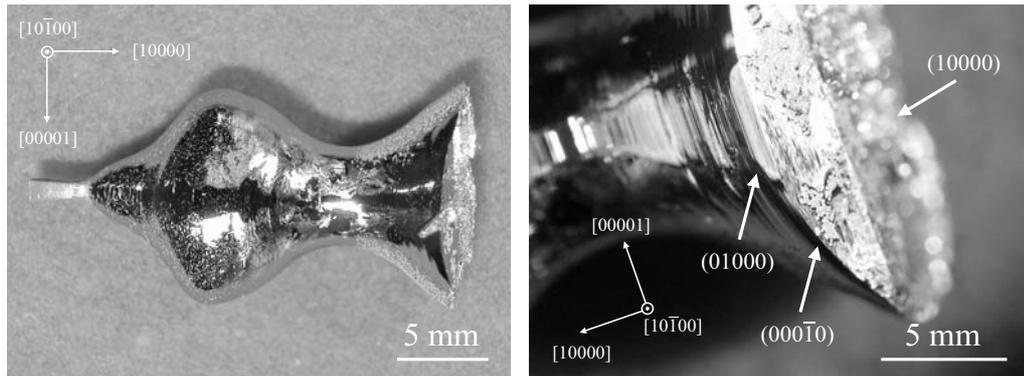


Abb. 6.26: Dekagonaler AlCoNi-Quasikristall (QX425) in Wachstumsrichtung $[10000]$ (links). Eine singuläre Fläche (10000) bildet die Grenzfläche $l-s$ (rechts).

Zone $[00001]$ zugeordnet werden. Weder Flächen der Form $\{10\bar{1}00\}$ noch bezüglich der periodischen Achse $[00001]$ geneigte Flächen können beobachtet werden. Das Experiment QX423 lieferte den ersten erkennbar einkristallin wachsenden AlCoCu-Quasikristall. Zur Konservierung dieser Probe wurde das Experiment nach dem Züchten des Schulterbereiches beendet. Deswegen erscheint hier in Tab. 6.6 eine relativ geringe durchschnittliche Abkühlrate.

Experiment	Orientierung	Länge [mm]	ΔT [K]	Dauer [h]	$\Delta T/\Delta t$ [K/h]
QX423	$[10\bar{1}00]$	6.5	3.8	109.10	-0.03
QX424	$[10\bar{1}00]$	20.4	57.5	444.85	-0.13

Tab. 6.6: Kompensierung der sinkenden Liquidustemperatur über die Dauer des Experiments. Die Angabe der durchschnittlichen Abkühlrate bezieht sich auf den gesamten Zeitraum.

In Abb. 6.27 ist der Zustand während der Querschnittsvergrößerung dargestellt. Das Ergebnis des Experimentes QX424 war kein Einkristall. Der Kristall ist von Beginn an polykristallin gewachsen, was im Laufe der Züchtung nicht mehr korrigiert werden konnte. Aus axialen und longitudinalen Schnitten dieses Kristalls wurden Proben für Zusammensetzungsmessungen mit Hilfe der Elektronenstrahlmikrosonde präpariert (Abb. 6.28). Die Messung der radialen Elementverteilung wurde an der Stelle des größten Querschnitts durchgeführt, was einer axialen Position von ca. 12 mm von der Ankeimstelle entspricht.

Man erkennt in der axialen Elementverteilung eine leichte Zunahme der Kupfer- sowie eine Abnahme der Cobaltkonzentration mit der Länge des Kristalls. Der Aluminiumgehalt bleibt konstant. Die radiale Elementverteilung zeigt keine Variation der Zusammensetzung. Die Ergebnisse der Bestimmung der Elementverteilung können auf typische Einkristalle übertragen werden, da die Segregation zwischen flüssiger und fester Phase nicht von der polykristallinen Beschaffenheit beeinflusst wird.

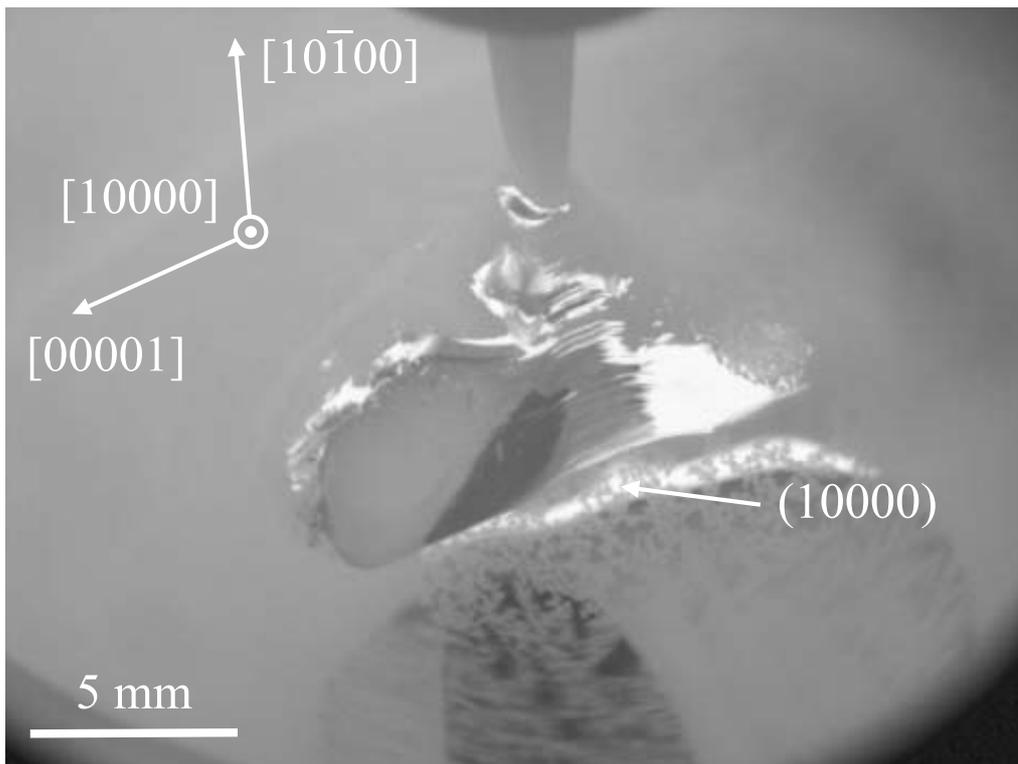


Abb. 6.27: Dekagonaler AlCoCu-Quasikristall (QX423) während der Querschnittsvergrößerung. Die zweizählige Orientierung und Facettierung unter Bildung von Flächen $\{10000\}$ sind erkennbar.

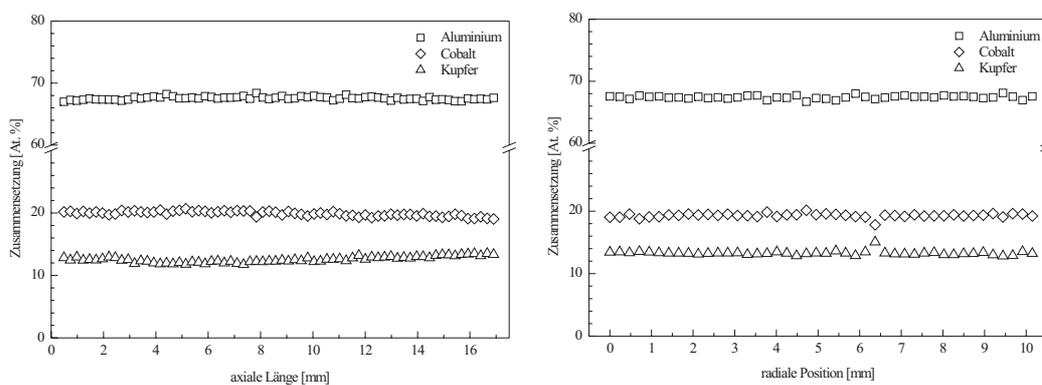


Abb. 6.28: Axiale (links) und radiale Elementverteilung (rechts) eines parallel $[10\bar{1}00]$ gezüchteten AlCoCu-Quasikristalls (QX424).

7 Czochralski-Abreißexperimente

In dieser Experimentreihe wurde die maximale Kristallisationsgeschwindigkeit v_{kr} von dekadonalen Quasikristallen der Zusammensetzung $d\text{-Al}_{72}\text{Co}_9\text{Ni}_{19}$ für unterschiedliche Orientierungen bestimmt. Dazu wurde das von JAN CZOCHRALSKI im Jahre 1918 vorgestellte Verfahren [Czo18] angewendet, aus welchem die CZOCHRALSKI-Methode zur Züchtung von Einkristallen aus der Schmelze entstand. Nach der an die Besonderheiten ternärer Systeme angepassten Methode konnten die maximalen Kristallisationsgeschwindigkeiten der quasiperiodischen, zweizähligen Orientierungen $[10000]$ und $[10\bar{1}00]$ bestimmt werden. Die Messung der Kristallisationsgeschwindigkeiten der periodischen, zehnzähligen Richtung $[00001]$ sowie *geneigter* Orientierungen war nicht möglich. Unter dem Einfluss von Segregationseffekten resultiert an der Phasengrenze l - s ein polykristallines und gestörtes Wachstum und eine eindeutige maximale Kristallisationsgeschwindigkeit kann nicht bestimmt werden.

7.1 Grundlagen

In den in der Originalarbeit [Czo18] publizierten Experimenten bestimmte CZOCHRALSKI die maximale Kristallisationsgeschwindigkeit von reinen, niedrigschmelzenden Metallen (z.B. Blei, Zinn und Zink). Aus einer gering überhitzten Schmelze des jeweiligen Materials konnten einkristalline Fäden von konstantem Durchmesser gezogen werden. Beim Überschreiten der - materialspezifischen - maximalen Kristallisationsgeschwindigkeit riss der Kristall von der Schmelze ab. Die Skizze der historischen Versuchsanordnung ist in Abb. 7.1 wiedergegeben. Bei der Anwendung dieser Methode zur Bestimmung der maximalen Kristallisationsgeschwindigkeit in einem Multikomponentensystem treten im Vergleich zu dem historischen Experiment grundlegende Unterschiede auf. Zum einen können hier orientierte, arteigene Keime verwendet werden, womit die maximale *flächenspezifische* Kristallisationsgeschwindigkeit v_{kr} in Abhängigkeit von der Orientierung $[h_1h_2h_3h_4h_5]$ bestimmt werden kann. Zum anderen handelt es sich im vorliegenden Fall um ternäre Schmelzen, welche im Vergleich zu reinen Metallschmelzen ein inkongruentes Aufschmelz- und Erstarrungsverhalten zeigen. Der exakte Schmelzpunkt T_m einer reinen Metallschmelze wird durch eine zusammensetzungsabhängige Liquidustemperatur T_L ersetzt. Damit ändert sich im Verlauf des Experimentes mit der Liquidustemperatur die Lage der Schmelzpunktisothermen und damit die Gleichgewichtshöhe h_0 . Aus diesem Grund muss das Temperaturfeld im Verlauf des Experimentes dynamisch geändert werden (vgl. Kap. 6.1). Weiter konnten in den historischen Experimenten aus den reinen Metallschmelzen Kristallfäden bis zum Abriss mit einem konstanten Durchmesser von ca. (0.1 – 0.2) mm gezogen werden.

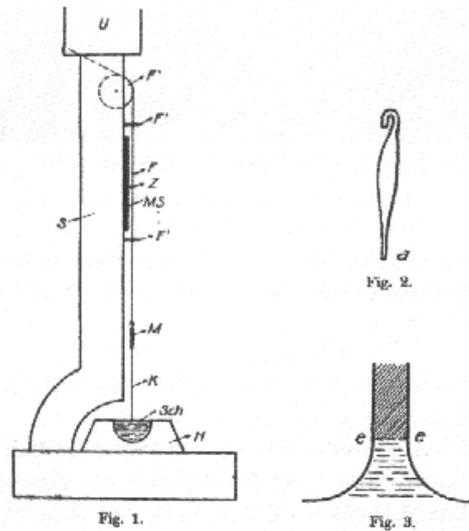


Abb. 7.1: Experimenteller Aufbau zur Bestimmung der maximalen Kristallisationsgeschwindigkeit v_{kr} [Czo18].

Im Vergleich zu den unären Metallschmelzen des historischen Experimentes treten bei zu hohen Ziehgeschwindigkeiten an der Phasengrenze l - s störende Effekte der konstitutionellen Unterkühlung auf. Diese verursachen bei einer kontinuierlichen Erhöhung der Ziehgeschwindigkeit Störungen des einkristallinen Wachstums und täuschen zu hohe Kristallisationsgeschwindigkeiten vor.

In der folgenden Experimentreihe zur Bestimmung der *flächenspezifischen* maximalen Kristallisationsgeschwindigkeit wurde die Ziehgeschwindigkeit aus dem stabilen Wachstum ($v_z \leq v_{kr}$) auf einen Wert $v_z^+ > v_z$ erhöht und die Zeit t von dem Moment der Geschwindigkeitserhöhung bis zum Abriss des Kristalls von der Schmelze gemessen. Mit der Wiederholung dieses Verfahrens bei unterschiedlich erhöhten Ziehgeschwindigkeiten wurden eine Reihe von $t(v_z^+)$ -Wertepaaren gewonnen, deren Auswertung die maximale Kristallisationsgeschwindigkeit einer vorgegebenen Orientierung $v_{kr}(h_1 h_2 h_3 h_4 h_5)$ ergibt. Im Verlauf eines Experimentes wurde der Kristall wiederholt mit der Schmelze in Kontakt gebracht. Das Vorgehen entspricht dabei im Wesentlichen dem in Kap. 6 beschriebenen Ankeimprozess. Nach dem erneuten Kontaktieren wird der Kristall um eine Länge $\Delta z = 5$ mm zurückgelöst. Mit einem dem Rücklösebereich angepassten Temperaturprogramm wird die der früheren Position ($z - 5$ mm) entsprechende Liquidustemperatur der Schmelze eingestellt. Mit dem Rücklösen wird die durch den thermischen Schock beim Trennen und erneuten Kontaktieren gestörte Zone beseitigt und der Kristall wächst an einem ungestörten Bereich weiter. Es folgt eine normale Züchtung ($v_z = 0.15$ mm/h)¹ bis über die alte Abrissposition hinaus unter Beibehaltung eines möglichst konstanten Querschnittes. Diese Phase ermöglicht die Kontrolle des störungsfreien Wachstums des Kristalls. Die Zeit zwischen der Erhöhung der Ziehgeschwindigkeit

¹Der Encoder MM4005 (Fa. Newport) steuert die Translationseinheit M-ILS50PP (Fa. Newport) mit einer Auflösung von $1 \cdot 10^{-6}$ mm/s an. Eine Ziehgeschwindigkeit $v_z = 0.15$ mm/h ($0.000041\bar{6}$ mm/s wird als eine reale Schrittgeschwindigkeit von 0.000042 mm/s bzw. 0.1512 mm/h dargestellt.

und dem Abriss von der Schmelze wurde mit Hilfe einer optischen Zeitrafferaufzeichnung bestimmt. Mit einer Frequenz von einem Bild pro Minute konnte über den typischen Zeitraum eines Experimentes von mehreren Stunden der Moment des Trennens von Kristall und Schmelze ermittelt werden.

7.1.1 Instabilität des Meniskus

Die Ursache für das Abreißen eines CZOCHRALSKI-Kristalls von der Schmelze ist die mechanische Instabilität des über eine kritische Höhe h_{krit} angehobenen Schmelzenvolumens. Bei einem in einem stabilen Gleichgewicht befindlichen Wachstum ($v_z = v_{\text{kr}}$) ist die Phasengrenze $l-s$ auf die Gleichgewichtshöhe h_0 über der Schmelzenoberfläche angehoben. Dabei wirken die Gewichtskraft F_g des angehobenen Schmelzenvolumens als destabilisierende und die Grenzflächenspannungen F_σ an der Phasengrenze $v-l-s$ als stabilisierende Kräfte (Abb. 7.2 links). Entspricht die Ziehgeschwindigkeit der Kristallisationsgeschwindigkeit ($v_z = v_{\text{kr}}$), so wird die Zweiphasengrenze $l-s$ mit der gleichen Geschwindigkeit nach oben gezogen, mit welcher sie durch die Kristallisation nach unten verschoben wird. Bei einer Ziehgeschwindigkeit $v_z > v_{\text{kr}}$ kann die Kristallisationsfront der Verschiebung durch die Ziehgeschwindigkeit nicht folgen. Als Folge wird der Schmelzenmeniskus in einer Zeit Δt um einen Betrag Δh über die Gleichgewichtshöhe h_0 angehoben, was zu einer Verjüngung führt bis schließlich mit dem Erreichen der kritischen Höhe h_{krit} der Meniskus durch das Kräfteungleichgewicht $F_\sigma < F_g$ instabil wird und von dem Kristall abreißt (Abb. 7.2 rechts).

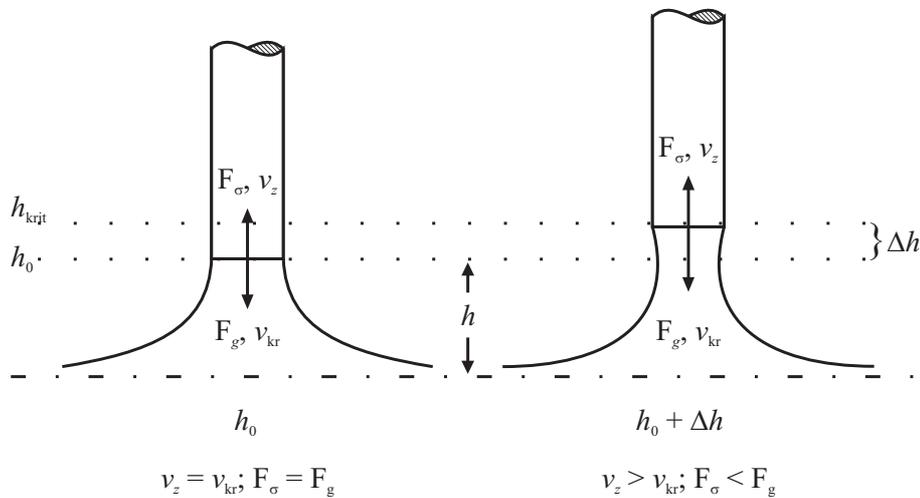


Abb. 7.2: Bei der Gleichgewichtshöhe h_0 wächst der Kristall mit einem konstanten Querschnitt. Die Ziehgeschwindigkeit v_z entspricht der Verschiebungsgeschwindigkeit der Phasengrenze v_{kr} (links). Der über die Gleichgewichtshöhe h_0 angehobene Meniskus wird mechanisch instabil und reißt bei Überschreiten der kritischen Höhe h_{krit} von der Schmelze ab (rechts).

7.1.2 Auswertung

Bei einem festen Wert für die maximale Kristallisationsgeschwindigkeit v_{kr} erfolgt der Abriss der Schmelze von der Zweiphasengrenze l - s für verschiedene erhöhte Ziehgeschwindigkeiten v_z^+ zu jeweils unterschiedlichen Zeiten Δt , da die Wachstumsfront unterschiedlich schnell auf die maximale Meniskushöhe h_{krit} angehoben wird. Es gilt die Beziehung Gl. 7.1, nach der das Abreißverhalten beschrieben werden kann:

$$t = \frac{\Delta h}{\Delta v} = \frac{h_{\text{krit}} - h_0}{v_z^+ - v_{\text{kr}}} \quad (7.1)$$

Es bedeuten h_{krit} die maximale Meniskushebung, h_0 die Gleichgewichtshöhe der Phasengrenze l - s , v_z^+ die erhöhte Ziehgeschwindigkeit mit Abrissabsicht und v_{kr} die gesuchte maximale Kristallisationsgeschwindigkeit. Aus dem wiederholten Trennen des Kristalls von der Schmelze unter verschiedenen erhöhten Ziehgeschwindigkeiten v_z^+ und der Messung der Zeit t bis zum Abriss wurden für jede Orientierung $[h_1 h_2 h_3 h_4 h_5]$ eine Reihe von $t(v_z^+)$ -Wertepaaren gewonnen. Aus der Auftragung der reziproken Zeit von Beginn des Ziehens bis zum Abriss t gegen die Ziehgeschwindigkeit v_z^+ gewinnt man die maximale *flächenspezifische* Kristallisationsgeschwindigkeit einer Orientierung $v_{\text{kr}}(h_1 h_2 h_3 h_4 h_5)$. Dazu wird eine Ausgleichsgerade der Form

$$f(x) = A + B \cdot x \quad (7.2)$$

aus der linearen Regression aller ermittelten $t(v_z^+)$ -Paare bestimmt. Die Standardabweichung wird nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate ermittelt. Die Nullstelle (Schnittpunkt mit der Abszisse) stellt die gesuchte maximale Kristallisationsgeschwindigkeit v_{kr} dar. Es gelten A als Abschnitt auf der Ordinate ($x = 0$) und B als Steigung.

7.1.3 Fehlerbetrachtungen

Aufgrund des inkongruenten Schmelzverhaltens der dekalonalen Phase in dem System Al-Co-Ni ist die Querschnittskontrolle ungenau; d.h. die Kristallquerschnitte variieren zwischen den einzelnen Abreißexperimenten. Die HURLE-Formel (Gl. 7.3) beschreibt die *Gleichgewichtshöhe* h_0 des angehobenen Meniskus, welcher ein konstanter Kristallquerschnitt zugeordnet werden kann [Hur94]:

$$h_0 = \left[\frac{\beta(1 - \cos \alpha)}{1 + \sqrt{\beta/2r_K^2}} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (7.3)$$

Hier bedeuten $\alpha = \pi/2 - \varphi_l$ mit φ_l als Kontaktwinkel an der Dreiphasengrenzlinie; $\beta = 2\sigma_{lv}/\delta\rho_{lv}g$ die LAPLACE-Konstante mit σ_{lv} als Grenzflächenenergie zwischen der Gasphase und der flüssigen Phase, $\delta\rho_{lv}$ als Differenz der Dichten der flüssigen Phase und der Gasphase und g ist die Gravitationsbeschleunigung; r_K ist der Kristallradius an der Dreiphasengrenzlinie. Einer Reduzierung des Querschnittes entspricht demnach eine reduzierte Gleichgewichtshöhe h_0 und *vice versa* (vgl. Kap. 6, Abb. 6.2). Die Verhältnisse am angehobenen Schmelzenmeniskus sind in Abb. 7.3 schematisch dargestellt.

Die Abhängigkeit der Meniskushöhe h von dem Kristallradius r_K ist durch die Näherung von CIVINSKI (Gl. 7.4) beschrieben [Civ62]:

$$h = \sqrt{\beta(1 - \sin \varphi_l) + (\beta \cos \varphi_l / 4r_K)^2} - \beta \cos \varphi_l / 4r_K \quad (7.4)$$

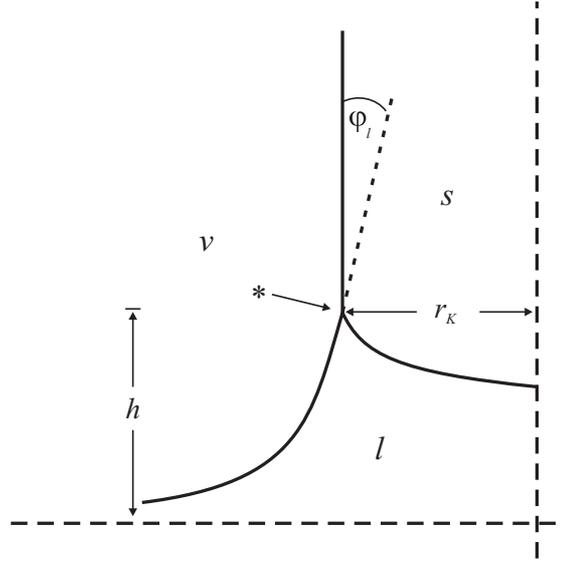


Abb. 7.3: Die Verhältnisse am angehobenen Schmelzenmeniskus und Position der Dreiphasengrenzlinie v - l - s (*).

mit φ_l als dem Winkel zwischen der Tangente an der Dreiphasengrenzlinie und der Senkrechten auf der Dreiphasengrenzlinie. Bei kleinen Kristalldurchmessern ($r_K < 10$ mm) wächst die Meniskushöhe h mit dem Radius r_K an, wohingegen sich h für größere Durchmesser ($r_K > 10$ mm) einem von dem Radius unabhängigen Wert annähert (Gl. 7.5):

$$h \approx \sqrt{\beta(1 - \varphi_l)} \quad (7.5)$$

In einem endlichen Schmelzenvolumen sinkt der Schmelzenspiegel mit dem Verbrauch der Schmelze durch die zunehmende Kristallmasse. Die Rate für das Sinken des Schmelzenspiegels v_+ ist mit Gl. 7.6 beschrieben.

$$v_+ = \frac{v_z \rho_l r_T^2}{\rho_l R_T^2 - \rho_s r_K^2} \quad (7.6)$$

Es bedeuten ρ_l und ρ_s die Dichte der flüssigen und festen Phase sowie R_T und r_K die Radien von Tiegel und Kristall. Die Verschiebung der Wachstumsfront durch die Translation und das Sinken des Schmelzenspiegels wirken in entgegengesetzte Richtung, womit die effektive Ziehgeschwindigkeit v_{eff} größer ist als die durch die Translation aufgeprägte Ziehgeschwindigkeit v_z (Gl. 7.7):

$$v_{\text{eff}} = \frac{v_z R_T^2}{R_T^2 - r_K^2 (\rho_s / \rho_l)} \quad (7.7)$$

Hier bedeuten R_T und r_K die Radien für Tiegel und Kristall sowie ρ_s und ρ_l die Dichte der festen bzw. flüssigen Phase. Die Höhe des angehobenen Schmelzenmeniskus wächst dabei schneller an, als es durch die Ziehgeschwindigkeit vorgegeben ist und die kritische Höhe h_{krit} wird früher erreicht. Der Abriss des Kristalls von der Schmelze erfolgt demnach schneller als durch obige Überlegungen angenommen. Die mit einer Auflösung von $\pm 1 \cdot 10^{-6}$ mm/s realisierbare Ziehgeschwindigkeit kann als fehlerfrei vorgegeben angesehen werden.

7.2 Abreißexperimente

7.2.1 Zehnzählige Orientierung [00001]

Im Vorfeld dieser Reihe wurde ein Experiment (QX411) durchgeführt, in dem, beginnend mit unterschiedlichen Anfangsgeschwindigkeiten, die Ziehgeschwindigkeit stufenweise erhöht wurde. In Abb. 7.4 sind die Ziehgeschwindigkeiten v_z^+ gegen die Zeit t bis zum Abriss aufgetragen. Endende

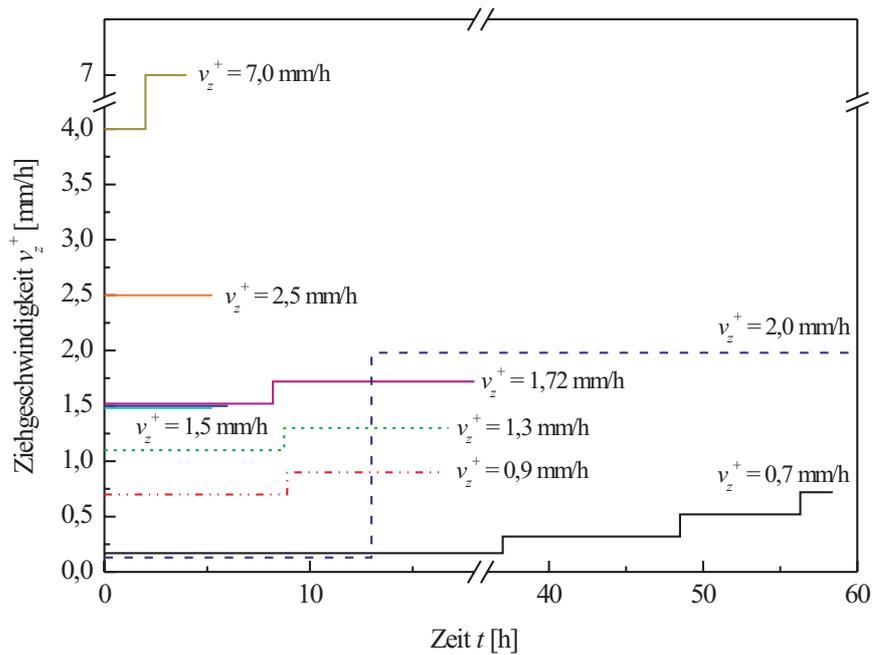


Abb. 7.4: Bei Überschreitung der maximalen Kristallisationsgeschwindigkeit zerfällt die Grenzfläche $l-s \perp [00001]$ unter dem Regime der konstitutionellen Unterkühlung in dekadonale Nadeln. Die gestörte Wachstumsfront erlaubt unrealistisch hohe Ziehgeschwindigkeiten v_z^+ , bevor es zum Abriss der Schmelze kommt (QX411 $\parallel [00001]$).

Linien kennzeichnen den Abriss des Schmelzenmeniskus von der Zweiphasengrenze $l-s$. Hier zeigt sich, dass bei Ziehexperimenten parallel der periodischen Achse $[00001]$ durch eine zu hohe Anfangsziehgeschwindigkeit ein gestörtes Wachstum provoziert werden kann. Dabei zerfällt die Phasengrenze $l-s$ unter dem Einfluss der konstitutionellen Unterkühlung (vgl. Kap. 4.1.3) in parallel orientierte dekadonale Hohladeln. Die einmal gestörte Wachstumsfront erlaubt eine Erhöhung der Ziehgeschwindigkeit auf mindestens 2.0 mm/h, wobei dieser Zustand über ca. 47 Stunden ohne den Verlust des Kontaktes zur Schmelze erhalten werden konnte. Mit der Erhöhung der Ziehgeschwin-

digkeit wurde unter Bildung von dekagonalen Nadeln der Verlust der bis dahin beobachteten einkristallinen Wachstumsmorphologie beobachtet. Abb. 7.5 zeigt den Übergang von einkristallinem in gestörtes Wachstum (links) sowie die Zuordnung der jeweiligen Ziehgeschwindigkeiten (rechts). Nach Erhöhung der Ziehgeschwindigkeit auf einen Wert von $v_z^+ = 36 \text{ mm/h}$ (Faktor 240!) konnte

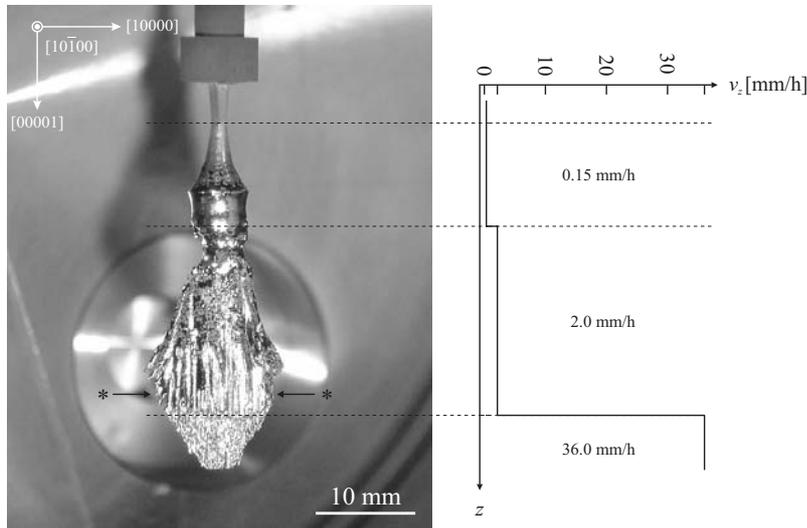


Abb. 7.5: QX411: Übergang von einkristallinem in gestörtes Wachstum bei Überschreitung der maximalen Kristallisationsgeschwindigkeit v_{kr} (links). Unter gestörtem Wachstum können stark überhöhte Ziehgeschwindigkeiten v_z^+ realisiert werden (rechts).

das Agglomerat unter einem sich verjüngenden und instabilen Meniskus von der Schmelze getrennt werden. In diesem Fall wurden Ziehgeschwindigkeiten in dem Bereich $2 \text{ mm/h} < v_z^+ < 36 \text{ mm/h}$ nicht getestet. Die Phasenanalyse eines Querschnitts aus dem polykristallinen Bereich des Kristalls mit Hilfe der Elektronenstrahlmikroanalyse ergab hier das Bild einer in dekagonale Nadeln zerfallenen Phasengrenze l - s . Der Zwischenraum zwischen den Nadeln ist mit eingefangener Restschmelze gefüllt, welche entsprechend der Kristallisationsreihenfolge erstarrt ist. Nach den Ergebnissen der Phasenanalyse können im BSE-Bild² die einzelnen Phasen identifiziert werden (Abb. 7.6). Die so erreichte mögliche Ziehgeschwindigkeit spiegelt nicht die für diese Orientierung *flächen-spezifische* maximale Kristallisationsgeschwindigkeit $v_{kr}(00001)$ wider. Die Wachstumsphänomene an der Zweiphasengrenze l - s dieser Orientierung werden durch den Effekt der konstitutionellen Unterkühlung verdeckt und die maximale Kristallisationsgeschwindigkeit kann nach der hier beschriebenen Methode nicht ermittelt werden. Aus den Beobachtungen des freien Nadelwachstums auf der Schmelzenoberfläche (vgl. Kap. 6, Ankeimverhalten) kann man allerdings deuten, dass der Wert für $v_{kr}(00001)$ deutlich über denen der weiteren Orientierungen liegen muss.

²BSE: back scattered electrons; Sekundärelektronen.

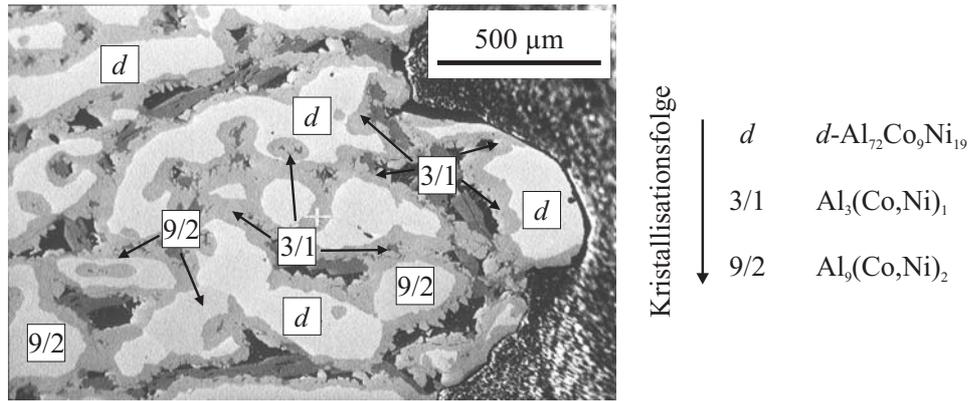


Abb. 7.6: Schnitt \perp [00001] durch den in Nadeln zerfallenen Kristall (Position: *, Abb. 7.5). Im BSE-Bild können neben der dekadagonalen Phase die weiteren Phasen des Kristallisationspfades identifiziert werden (QX411, BSE: 15.0 kV, 63 nA).

7.2.2 Zweizählige Orientierungen [10000] und [10 $\bar{1}$ 00]

Zu Beginn dieser Reihe wurde ebenfalls ein Experiment (QX412 \parallel [10 $\bar{1}$ 00]) durchgeführt, bei dem beginnend mit unterschiedlichen Anfangsgeschwindigkeiten die Ziehgeschwindigkeit v_z^+ stufenweise erhöht wurde. Auch hier konnte, in Analogie zu dem Experiment QX411, die Ziehgeschwindigkeit über weite Bereiche gesteigert werden, ohne dass der Kontakt zur Schmelze verloren gegangen ist. Abb. 7.7 zeigt das entsprechende $t(v_z^+)$ -Diagramm, in dem endende Linien den Abriss des Schmelzenmeniskus von der Zweiphasengrenze l - s kennzeichnen. In dem Experiment beginnend mit einer Anfangsziehgeschwindigkeit von $v_z^+ = 0.30$ mm/h konnte nach einer stufenweisen Erhöhung der Ziehgeschwindigkeit auf einen Wert von $v_z^+ = 0.60$ mm/h über einen Zeitraum von mehr als 50 Stunden kein Abreißereignis provoziert werden. Die „Vorgeschichte“ des gewachsenen Kristalls scheint hier einen Einfluss auf das Abreißverhalten zu haben: Mit zunehmender Ziehgeschwindigkeit verringert sich die Perfektion des wachsenden Kristalls. Auch hier gilt, dass gestörte Flächen ein schnelleres Wachstum ermöglichen und der Abriss von der Schmelze zu einem späteren Zeitpunkt stattfindet.

Als Ergebnis dieses Experimentes zeigt Abb. 7.8 den parallel der zweizähligen, quasiperiodischen Orientierung [10 $\bar{1}$ 00] gezüchteten Quasikristall (QX412) nach dem letzten Trennen von der Schmelze. Aus dem stabilen Wachstum ($v_z = 0.15$ mm/h) heraus wurde die Ziehgeschwindigkeit auf einen Wert von $v_z^+ = 0.50$ mm/h gesteigert. Der Abriss erfolgte großflächig, wobei die ehemalige Grenzfläche l - s von Prismenflächen {10000} gebildet wird. Das Vorhandensein von eben ausgebildeten Flächen wird als Indiz für ein ungestörtes, einkristallines Wachstum gewertet. Demzufolge kann ein nach dieser Methode ermittelter $t(v_z^+)$ -Wert zur Bestimmung der maximalen Kristallisationsgeschwindigkeit gewertet werden.

Die nach der beschriebenen Methode in den beiden symmetrisch nicht äquivalenten zweizähligen Richtungen [10000] und [10 $\bar{1}$ 00] durchgeführten Abreißexperimente zeigten ein voneinander abweichendes Abreißverhalten. In beiden Fällen konnte ein großflächiges Trennen des Kristalls

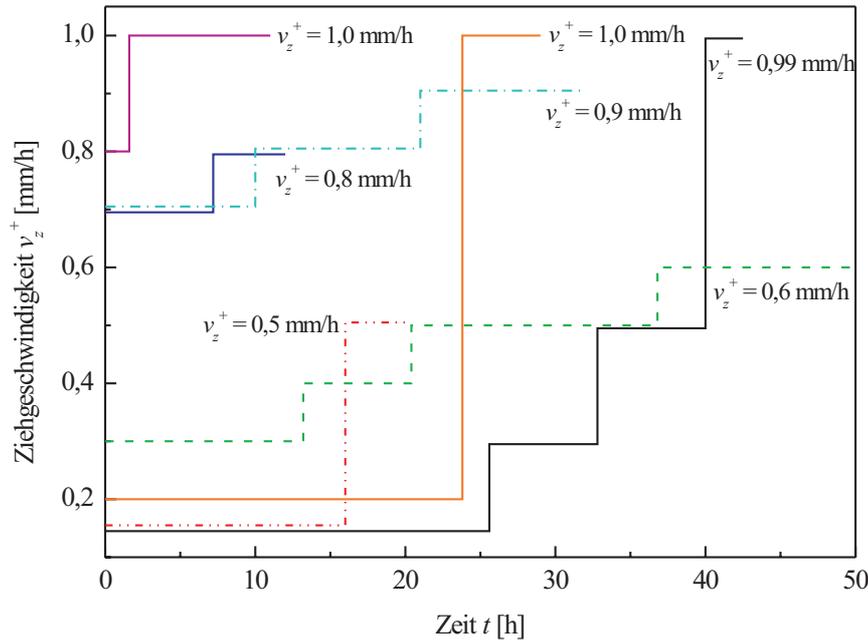


Abb. 7.7: Mit zunehmender Ziehgeschwindigkeit sinkt die Perfektion des wachsenden Kristalls. Die Tatsache, dass solche erhöhten Ziehgeschwindigkeiten ohne Abriss möglich sind, sind eine Folge der gestörten Wachstumsfont (QX412 \parallel $[10\bar{1}00]$).

von der Schmelze beobachtet werden. Dabei wurde die Zweiphasengrenze bei der Züchtung parallel $[10000]$ von einer singulären Fläche (10000) gebildet, während bei den Experimenten parallel $[10\bar{1}00]$ die in Flächen $\{10000\}$ zerfallene Phasengrenze zu beobachten war. In Abb. 7.9 ist der Zustand der Phasengrenze (*) für beide Orientierungen unmittelbar nach dem Trennen von der Schmelze festgehalten (QX418: 205.5 h nach Beginn; $v_z^+ = 0.4068$ mm/h; QX414: 332.5 h nach Beginn; $v_z^+ = 0.5004$ mm/h); noch flüssige Restschmelze bedeckt die jeweilige Grenzfläche. Die Beobachtung erfolgte über die als Spiegel wirkende Schmelzenoberfläche. Für die Dauer der Experimente QX418 und QX414 von sieben bzw. acht Wochen sind die $t(T_L)$ -Verläufe in Abb. 7.10 dargestellt. In beiden Experimenten übersteigt die Zahl der durchgeführten einzelnen Abreißereignisse (\uparrow) die der tatsächlich gewonnenen $t(v_z^+)$ -Wertepaare. Einige Abreißereignisse waren nicht auswertbar, da ein gestörtes Wachstum zu beobachten war bzw. Zweifel an einem einkristallinen Wachstum bestanden. In Abb. 7.11 ist beispielhaft gezeigt, wie sich ein gestörtes Wachstum an einem Kristall (QX414 \parallel $[10\bar{1}00]$) zeigt. Die Qualität der Schmelzenoberfläche blieb während der gesamten Dauer der Experimente konstant.

Die Auftragung der reziproken Zeiten bis zum Abreißen t gegen die jeweilige erhöhte Ziehgeschwindigkeit v_z^+ macht das unterschiedliche Abreißverhalten beider Orientierungen deutlich (Abb.

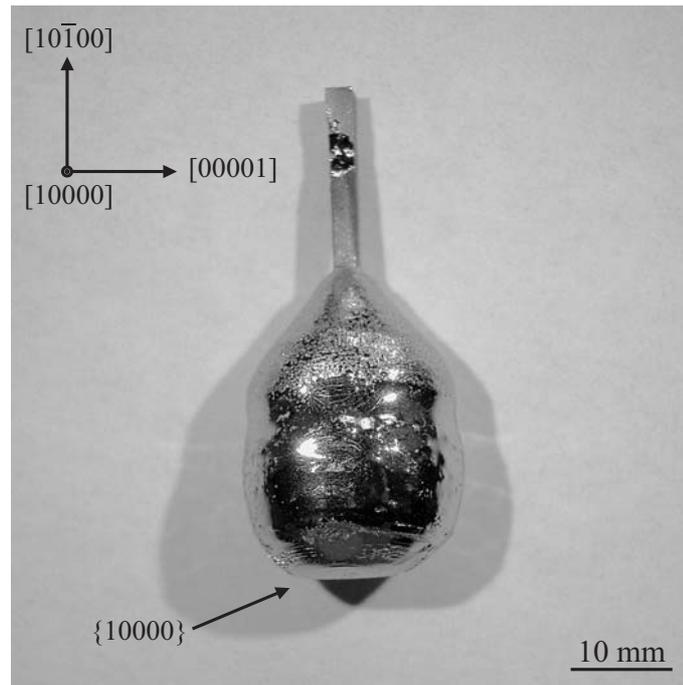


Abb. 7.8: Bei sofortiger Erhöhung der Ziehgeschwindigkeit erfolgt ein großflächiger Abriss des Kristalls von der Schmelze unter Ausbildung einer definierten Grenzfläche l - s ($\text{QX412} \parallel [10\bar{1}00]$).

7.12). In Tab. 7.1 sind die experimentell ermittelten Werte wiedergegeben. Das Experiment in der Orientierung $[10000]$ lässt ein schlecht reproduzierbares Abreißverhalten erkennen, während das Experiment in der Orientierung $[10\bar{1}00]$ einen linearen Zusammenhang zwischen v_z^+ und der reziproken Zeit t aufzeigt. Für die Orientierung $[10000]$ kann unter Berücksichtigung aller gewonnenen $t(v_z^+)$ -Werte keine sinnvolle Zuordnung einer maximalen Kristallisationsgeschwindigkeit erfolgen. Es treten in sich widersprüchliche Aussagen auf, d.h. hohen Ziehgeschwindigkeiten können große Abreißzeiten zugeordnet werden, ebenso wurden für kleine Ziehgeschwindigkeiten kleine Abreißzeiten gemessen. Die ermittelten Abreißzeiten an sich können aus experimentellen Gründen nicht angezweifelt werden, da in jedem Fall ein großflächiger Abriss an einer singulären Fläche (10000) als Phasengrenze l - s beobachtet werden konnte. Um eine sinnvolle Aussage über eine mögliche maximale Kristallisationsgeschwindigkeit dieser Orientierung treffen zu können, ist es nötig, unwahrscheinliche Werte von der Berechnung auszuschließen. Im direkten Vergleich erscheinen die in Tab. 7.1 angegebenen Abreißzeiten 1 und 6 als am wenigsten plausibel für $[10000]$ als Ziehrichtung (siehe auch Abb. 7.12 oben). Wert 1 zeigt einen frühen Abriss bei der niedrigsten Ziehgeschwindigkeit und Wert 6 zeigt eine ähnliche Abreißzeit wie Wert 8, jedoch unter einer geringeren Ziehgeschwindigkeit. Aus den verbleibenden Werten können unterschiedliche Vorschläge für $v_{\text{kr}}(10000)$ erhalten werden, wie sie in Tab. 7.2 angegeben sind. Die maximale Kristallisationsgeschwindigkeit in dieser zweizähligen Orientierung $[10000]$ nimmt demnach einen wahrscheinlichen Wert von $(0.4 \pm 0.3) \text{ mm/h} \leq v_{\text{kr}}(10000) \leq (0.39 \pm 0.04) \text{ mm/h}$ an. Diese Extremwerte wurden auf der Basis der plausibelsten v_z^+ -Wertepaare bestimmt.

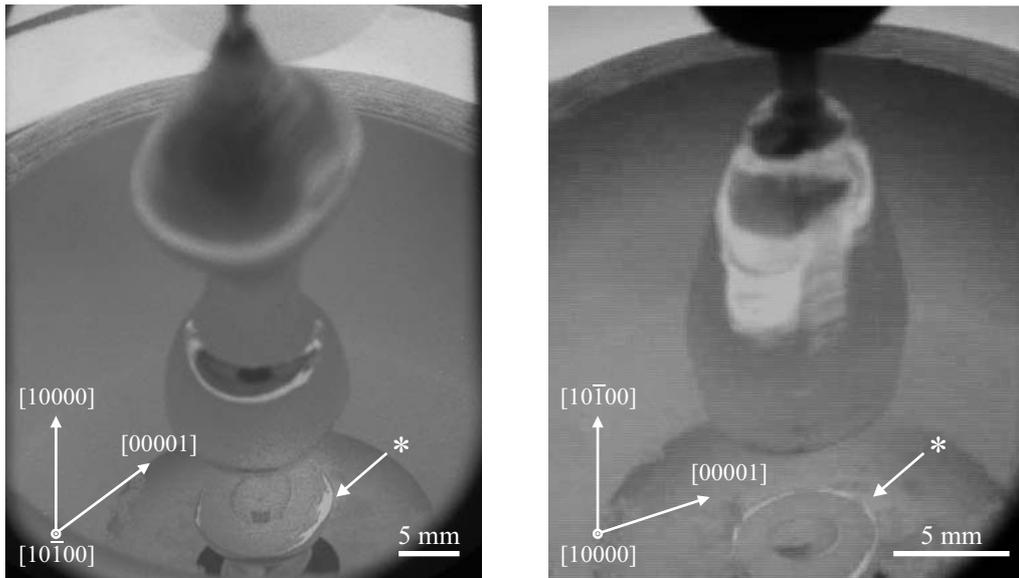


Abb. 7.9: Flüssige Restschmelze bedeckt die großflächig von der Schmelze getrennte ehemalige Phasengrenze l - s (*). Links: QX418 \parallel [10000]; $v_z^+ = 0.4068$ mm/h, rechts: QX414 \parallel [10 $\bar{1}$ 00]; $v_z^+ = 0.5004$ mm/h, die Aufnahme entstammt einer Videoaufzeichnung.

Das Experiment in der Orientierung [10 $\bar{1}$ 00] lässt in der Auftragung der Messwerte einen linearen Zusammenhang zwischen v_z^+ und der reziproken Zeit t erkennen (Abb. 7.12 unten). Zur Bestimmung der Ausgleichsgeraden können hier alle acht $v_z^+(t)$ -Wertepaare berücksichtigt werden. Die ermittelten Parameter der linearen Regression und der resultierenden maximalen Kristallisationsgeschwindigkeit dieser zweizähligen Orientierung sind in Tab. 7.3 wiedergegeben. Als Ursache für das unterschiedliche Abreißverhalten zwischen beiden Orientierungen kommt die unterschiedliche morphologische Ausprägung der Wachstumsfronten in Betracht. Die in einzelne, gegeneinander orientierte Prismenflächen {10000} zerfallene Phasengrenze l - s , deren Einhüllende die Fläche (10 $\bar{1}$ 00) bildet, zeigt ein reproduzierbares, lineares Abreißverhalten (vgl. Kap. 6, Abb. 6.17). Die von einer singulären Prismenfläche (10000) gebildete Wachstumsfront hingegen zeigt eine Streuung der ermittelten Werte. Hier liegt die Vermutung nahe, dass der angehobene Schmelzenmeniskus von einer komplexeren Grenzfläche reproduzierbarer ableiten kann als von einer parallel zur Schmelzenoberfläche ausgerichteten Grenzfläche. Dieses wird durch störende Einflüsse wie z.B. durch die gegensinnige Tiegel- und Kristallrotation verursachten Vibrationen begünstigt. Zur Klärung des Einflusses der Geometrie der Phasengrenze auf das Abreißverhalten wurde ein Modellexperiment (Benetzungsexperimente, Kap. 7.3) durchgeführt.

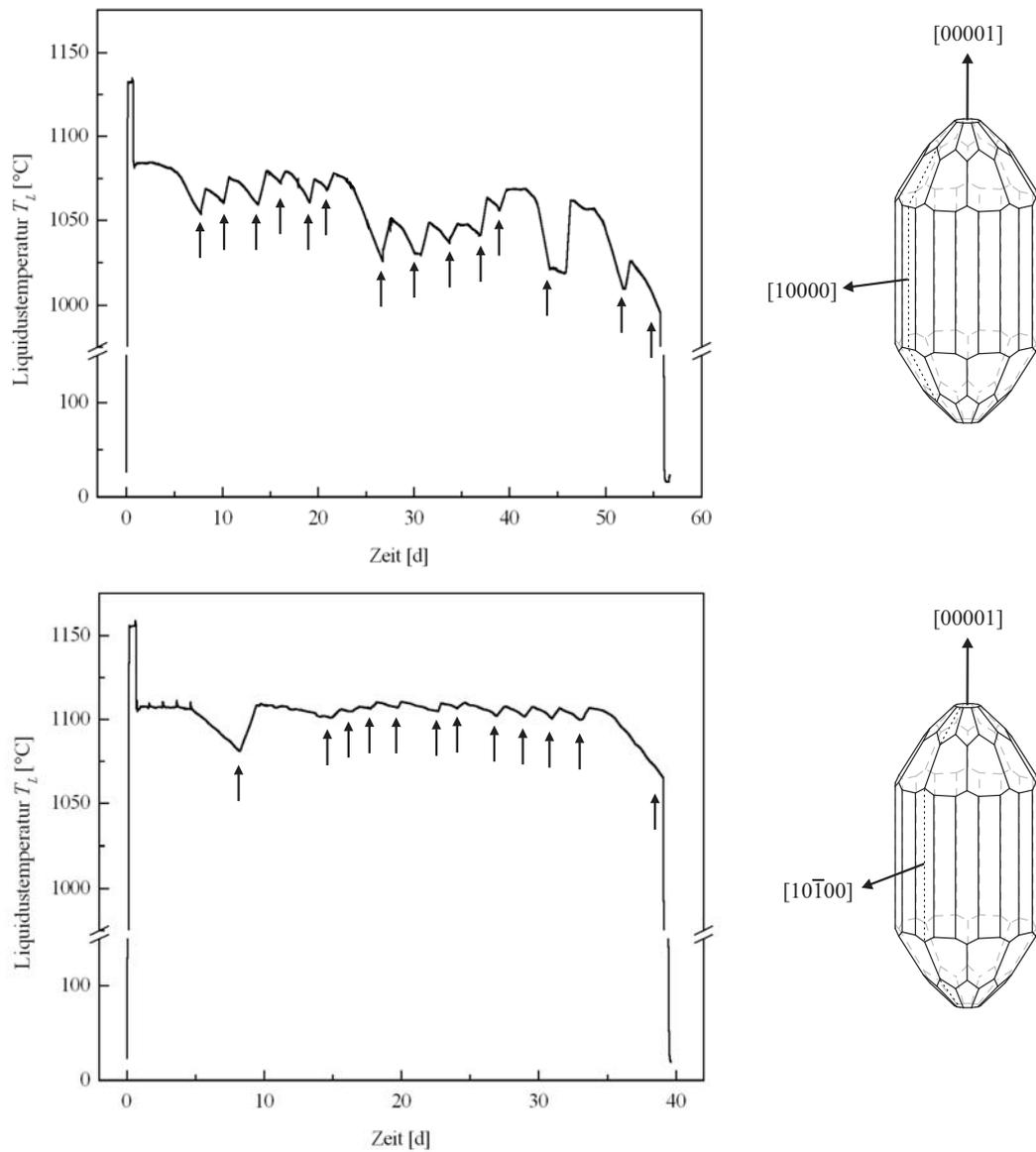


Abb. 7.10: Über die Experimentdauer von sieben bzw. acht Wochen wurden die Kristalle wiederholt von der Schmelze getrennt und wieder angekeimt. Nebenstehend die Zuordnung der Ziehrichtungen an einem idealisierten dekagonalen Quasikristall (Oben: QX418, Ziehrichtung $\parallel [10000]$; unten: QX414, Ziehrichtung $\parallel [10\bar{1}00]$).

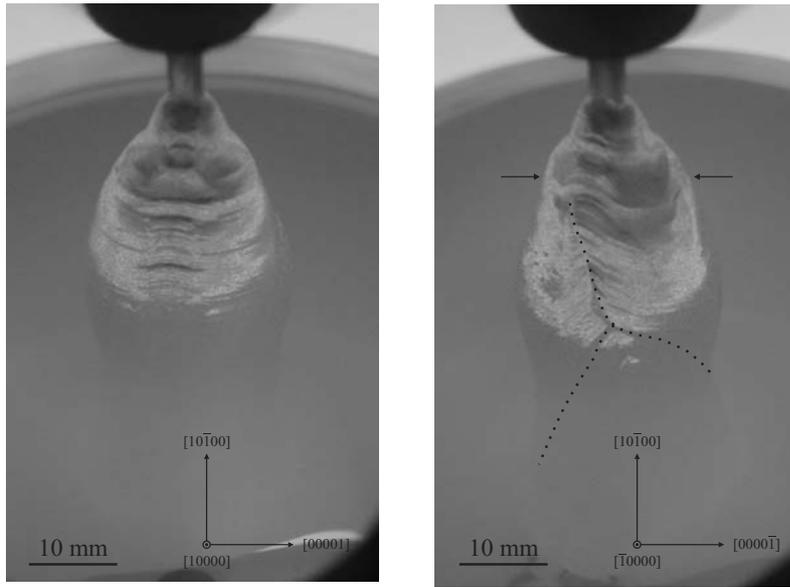


Abb. 7.11: Ungestörtes (links) und gestörtes Wachstum (rechts) an einem Kristall. Das gestörte Wachstum ermöglicht eine zu hohe Ziehgeschwindigkeit und täuscht damit eine zu hohe (falsche) Kristallisationsgeschwindigkeit vor. Der Kristall muss bis über die markierte Stelle ($\rightarrow \leftarrow$) zurückgelöst werden (QX414 \parallel $[10\bar{1}00]$).

Wert	Ziehgeschwindigkeit	QX418 \parallel $[10000]$		QX414 \parallel $[10\bar{1}00]$	
	v_z^+ [mm/h]	t [h]	t [h^{-1}]	t [h]	t [h^{-1}]
1	0.3888	2.07	0.4831	11.27	0.0887
2	0.4068	8.17	0.1224	6.70	0.1492
3	0.4248	10.15	0.0985	8.92	0.1121
4	0.4392	4.73	0.2114	4.82	0.2075
5	0.4500	3.95	0.2532	3.75	0.2667
6	0.4752	11.83	0.0845	4.65	0.2150
7	0.4860	k. Exp.	k. Exp.	3.77	0.2652
8	0.5004	13.70	0.0730	3.00	0.3333
9	0.6012	1.02	0.9804	k. Exp.	k. Exp.

Tab. 7.1: Die in den beiden zweizähligen Orientierungen $[10000]$ und $[10\bar{1}00]$ experimentell gewonnenen $t(v_z^+)$ -Wertepaare.

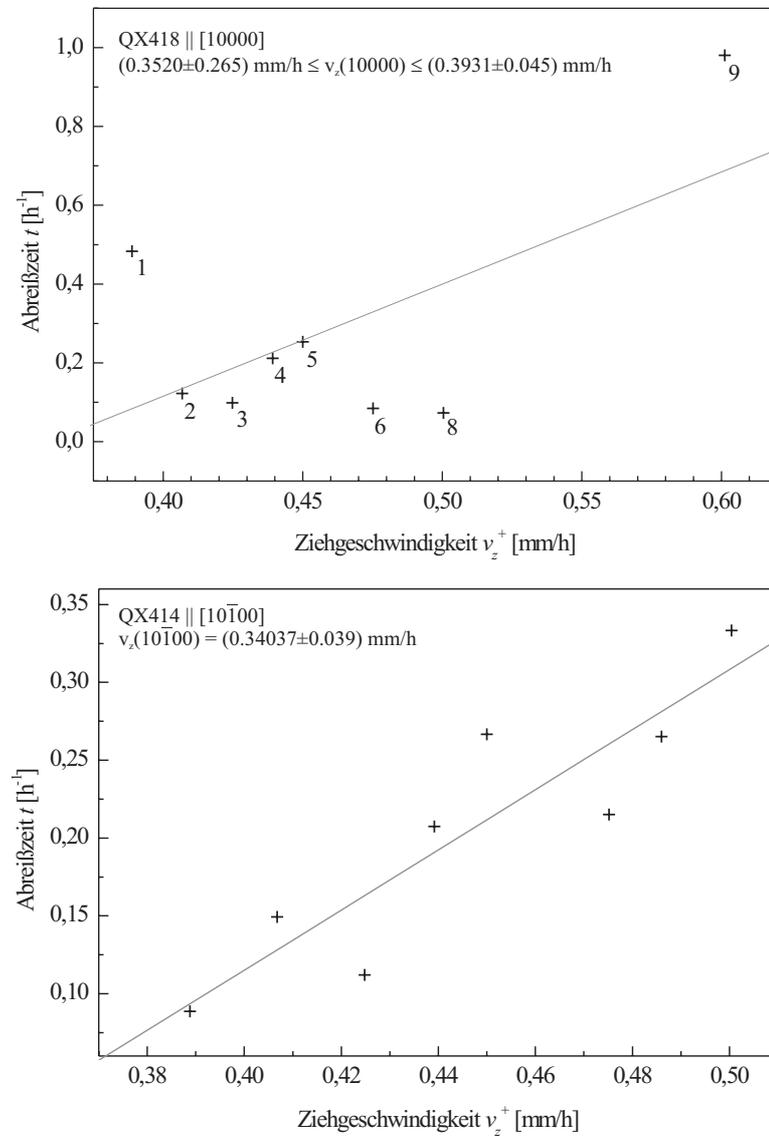


Abb. 7.12: Auftragung der reziproken Zeit bis zum Abriss t gegen die jeweilige erhöhte Ziehgeschwindigkeit v_z^+ (oben: QX418, Ziehrichtung $\parallel [10000]$, unten: QX414, Ziehrichtung $\parallel [10\bar{1}00]$).

t -Werte [h ⁻¹]	Regressionsparameter		$v_{\text{kr}}(10000)$
	A	B	[mm/h]
ohne 1	(-1.7 ± 0.6)	(4.1 ± 1.2)	(0.4 ± 0.2)
ohne 6	(-1.0 ± 0.7)	(3.0 ± 1.5)	(0.4 ± 0.3)
ohne 1+6	(-1.7 ± 0.6)	(4.2 ± 1.2)	(0.4 ± 0.2)
ohne 1+6+8	(-1.8 ± 0.1)	(4.7 ± 0.2)	(0.39 ± 0.04)
ohne 1+6+8+9	(-1.3 ± 0.6)	(3.4 ± 1.4)	(0.38 ± 0.05)

Tab. 7.2: Vorschläge für $v_{\text{kr}}(10000)$ nach dem Ausschluss nicht plausibler Abreißzeiten t . Zuordnung der Werte: siehe Tab. 7.1 und Abb. 7.12.

t -Werte [h ⁻¹]	Regressionsparameter		$v_{\text{kr}}(10\bar{1}00)$
	A	B	[mm/h]
alle	(-0.7 ± 0.2)	(2.0 ± 0.4)	(0.34 ± 0.04)

Tab. 7.3: Parameter der ermittelten Ausgleichsgeraden und die maximale Kristallisationsgeschwindigkeit $v_{\text{kr}}(10\bar{1}00)$.

7.2.3 Geneigte Orientierungen

Die CZOCHRALSKI-Züchtungsexperimente (Kap. 6) haben gezeigt, dass die Ziehgeschwindigkeit parallel einer Kristallorientierung mit einer periodischen Komponente durch das Kriterium der konstitutionellen Unterkühlung limitiert ist. Mit dem Übergang von der rein periodischen zu den *geneigten* Orientierungen stellt sich das nachfolgend beschriebene Szenario dar. Die Komponente der periodischen Achse, welche in der Grenzfläche liegt, zerfällt in dekadonale Nadeln, während die senkrecht dazu orientierte quasiperiodische Komponente von Prismenflächen {10000} begrenzt wird. Die Komponente der zehnzähligen Achse ist stark gestört und begünstigt weitere Kristallisation, woraus zu hohe Abreissgeschwindigkeiten resultieren. Aus diesem Grund kann eine *flächenspezifische* maximale Kristallisationsgeschwindigkeit v_{kr} von Orientierungen $[h_1h_2h_3h_4h_5]$ mit $h_5 \neq 0$ nach der beschriebenen Methode nicht bestimmt werden.

7.3 Benetzungsexperimente

Mit den Benetzungsexperimenten wurde ein Modellexperiment zur Untersuchung des Einflusses der Geometrie und damit der Morphologie der Kristallisationsfront auf die maximale Anhebung und damit das Abreißverhalten durchgeführt.

Zur Darstellung der unterschiedlichen morphologischen Ausbildung der Grenzfläche $l-s$ entsprechend der Ziehrichtungen $[10000]$ und $[10\bar{1}00]$ wurden Prüfkörper mit einer entsprechend gestalteten Grenzfläche aus Edelstahl hergestellt. Zu jedem Grenzflächenmodell wurde ein Prüfkörper mit einem Durchmesser von 10 mm und 15 mm hergestellt. So konnte zusätzlich die Abhängigkeit der maximalen Meniskushebung h_{\max} von dem Kristallquerschnitt d bestimmt bzw. bestätigt werden. Abb. 7.13 zeigt die Formgebung der unterschiedlichen Grenzflächenmodelle. Die Grenz-

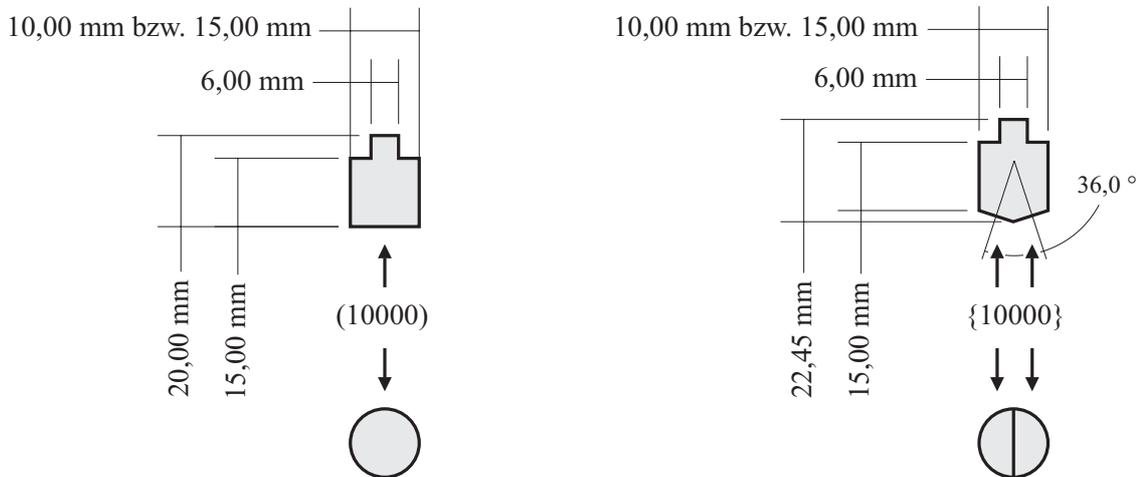


Abb. 7.13: Profil und Aufsicht auf die Grenzfläche der Prüfkörper. Von dem Modell der singulären Grenzfläche (10000) (links) und der komplexen Grenzfläche (10 $\bar{1}$ 00) (rechts) wurden jeweils zwei verschiedenen Durchmesser (10 mm und 15 mm) gefertigt.

flächen der Prüfkörper wurden einheitlich mit Diamantpaste bis zu einer Korngöße von $0.25 \mu\text{m}$ poliert. Als Modellschmelze diente hier Wasser (dest.), welches gegenüber Edelstahl ein im Vergleich mit der metallischen Schmelze und dem Quasikristall vergleichbares Benetzungsverhalten zeigt. Es wurde bewusst darauf verzichtet, eine exakte Nachbildung der Situation der Züchtungs- bzw. Abreißexperimente bei hohen Temperaturen zu schaffen. Viele Parameter der metallischen Schmelze wie Dichte und Viskosität sind unbekannt. Auch können die Querschnitte der Kristalle zu den einzelnen Abreißereignissen nicht angegeben werden. Das Abreißen eines Flüssigkeitsmeniskus soll hier als ein rein mechanisches Problem betrachtet werden.

Mit Hilfe der zu diesem Zweck gebauten *Benetzungsapparatur* (Abb. 7.14) wurden die Benetzungsexperimente durchgeführt. Die Apparatur war nivelliert, um bezüglich der Vertikalen eine senkrechte Ausrichtung der Wasseroberfläche sicherzustellen. Die Prüfkörper ① wurden von einem Goniometerkopf ② gehalten und mit Hilfe eines Zweikreisreflexgoniometers orientiert. Mit

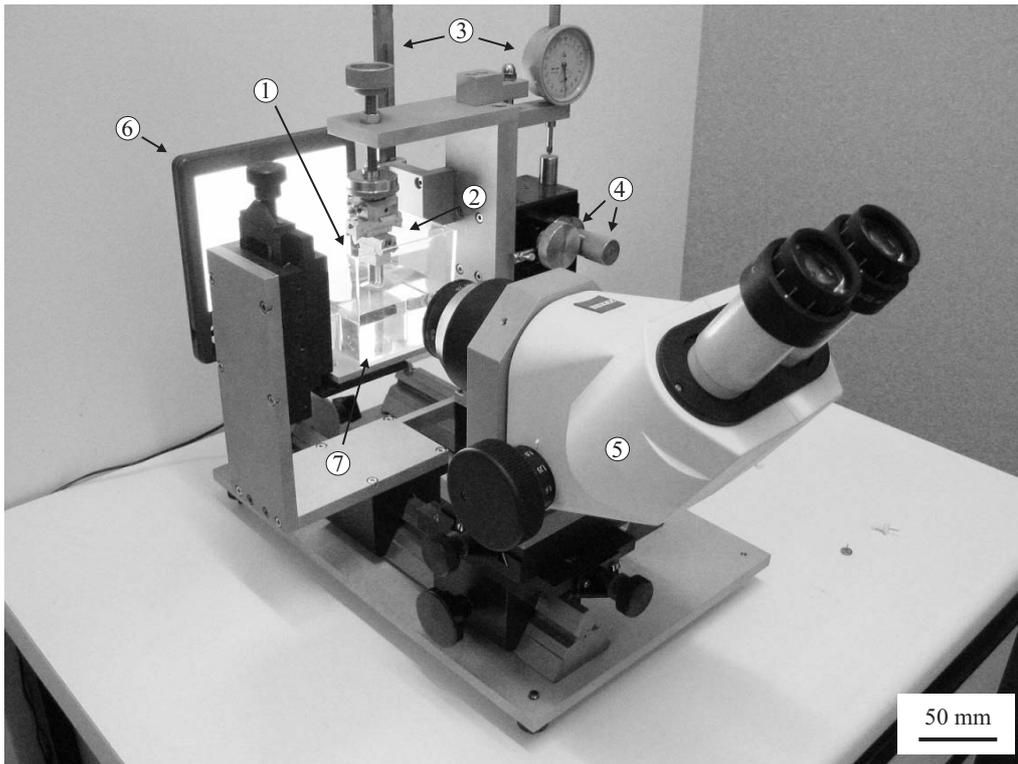


Abb. 7.14: Die zur Durchführung der Benetzungsexperimente verwendete Modellapparatur. Die Δz -Werte zur Berechnung der maximalen Meniskusanhebung h_{\max} wurden mit Hilfe der Messuhren aufgenommen. Beobachtung im Gegenlicht (Leuchtschirm) mit dem Binokular.

den Messuhren ③ wurde die Position des Kontaktes der Grenzfläche mit der Wasseroberfläche sowie die des Abreißen mit einer Auflösung von ± 0.001 mm gemessen. Mit Grob- und Feintrieb ④ wurde der Prüfkörper so weit angehoben, bis der sich verjüngende Meniskus von der Grenzfläche abbriss. Aus der Differenz der Abreiß- und Benetzungspositionen wurde die maximale Meniskusanhebung h_{\max} bestimmt. Für jede Grenzfläche wurden pro Durchmesser zehn Messwerte aufgenommen. Die Beobachtung erfolgte durch ein Binokular ⑤ im Gegenlicht ⑥ (Leuchtschirm). Der Wasserbehälter ⑦ ist höhenverstellbar, um die Wasseroberfläche in der Mitte des Gesichtsfeldes zu positionieren. In Abb. 7.15 sind die ermittelten maximalen Meniskusanhebungen für die beiden Grenzflächen bei unterschiedlichen off-Orientierungen für zwei Durchmesser angegeben, wobei die Fehlerorientierung der komplexen Grenzfläche $(10\bar{1}00)$ in Richtung $[10000]$ weist. Daraus ergeben sich die in Tab. 7.4 wiedergegebenen Werte für die maximale Höhe des angehobenen Meniskus h_{\max} .

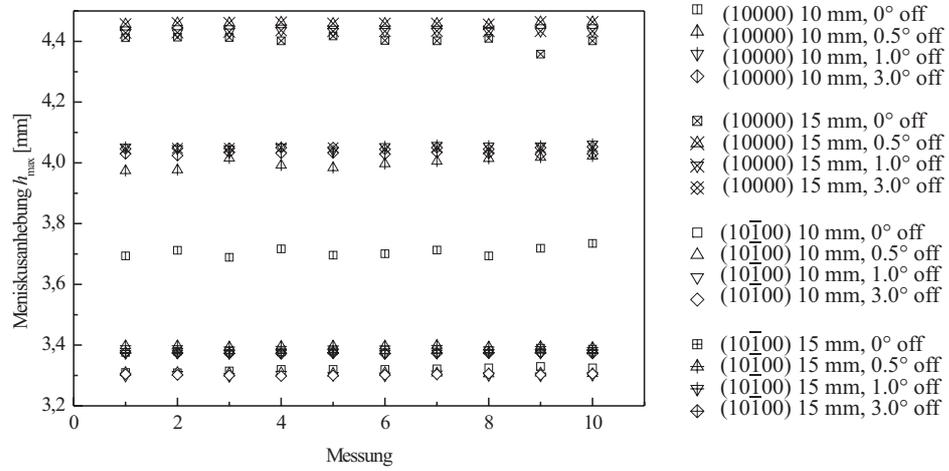


Abb. 7.15: Darstellung der einzelnen Messwerte. Je Grenzfläche ((10000) und $(10\bar{1}00)$) und Durchmesser (10 mm und 15 mm) wurden für vier off-Orientierungen (0° , 0.5° , 1.0° und 3.0°) zehn Abreißwerte h_{\max} bestimmt.

off [°]	singulär - (10000)		komplex - $(10\bar{1}00)$	
	10 mm	15 mm	10 mm	15 mm
0°	(3.707 ± 0.014)	(4.403 ± 0.017)	(3.319 ± 0.006)	(3.382 ± 0.004)
0.5°	(3.999 ± 0.017)	(4.460 ± 0.002)	(3.308 ± 0.001)	(3.396 ± 0.002)
1.0°	(4.052 ± 0.006)	(4.432 ± 0.002)	(3.300 ± 0.002)	(3.374 ± 0.0)
3.0°	(4.030 ± 0.003)	(4.048 ± 0.002)	(3.302 ± 0.002)	(3.373 ± 0.010)

Tab. 7.4: Die Werte für die maximale Meniskushebung h_{\max} [mm] in Abhängigkeit des Durchmessers und der off-Orientierung.

7.3.1 Singuläre Grenzfläche (10000)

Man erkennt, dass die maximale Meniskusanhebung h_{\max} für die ebene Grenzfläche (10000) bei paralleler Ausrichtung zur Wasseroberfläche (off-Orientierung 0°) ein schlechter reproduzierbares Abreißverhalten zeigt. Mit zunehmender off-Orientierung (0.5° , 1.0° und 3.0°) sinkt h_{\max} global, gleichzeitig nimmt die Standardabweichung um ca. eine Größenordnung kleinere Werte an bzw. die Reproduzierbarkeit des Abreißverhaltens nimmt zu. Wie nach Gl. 7.3 zu erwarten, ist die maximale Meniskusanhebung für die Grenzfläche mit dem Durchmesser von 15 mm größer als die für 10 mm. Abb. 7.16 (links) stellt die Form des angehobenen Wassermeniskus bei paralleler Ausrichtung zur Wasseroberfläche dar. Das Abreißen von der Grenzfläche beginnt asymmetrisch. Bei einer off-Orientierung von 0.5° wird der Meniskus instabil und beginnt von der Grenzfläche abzufließen (Abb. 7.16 rechts).

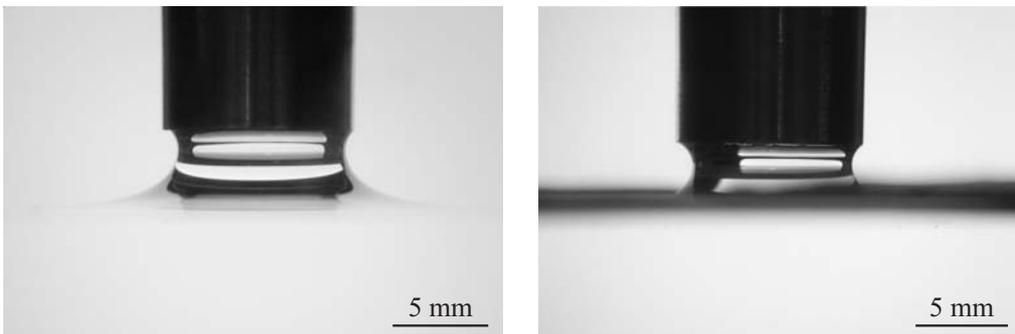


Abb. 7.16: Das Abreißverhalten der singulären Grenzfläche (10000) ist durch Fehlorientierungen beeinflusst (links: 0° off, rechts: 0.5° off).

7.3.2 Komplexe Grenzfläche ($10\bar{1}00$)

Im Gegensatz zu der singulären Grenzfläche (10000) zeigt sich die komplex zusammengesetzte Grenzfläche ($10\bar{1}00$) invariant gegenüber Fehlorientierungen. Lediglich der unterschiedliche Durchmesser der Phasengrenze hat einen Einfluss auf die maximale Anhebung des Meniskus. Der gering angehobene Meniskus im Fall der komplexen Grenzfläche ist in Abb. 7.17 (links) gezeigt. Bei einer off-Orientierung von 3.0° bleibt der Meniskus stabil (Abb. 7.17 rechts).

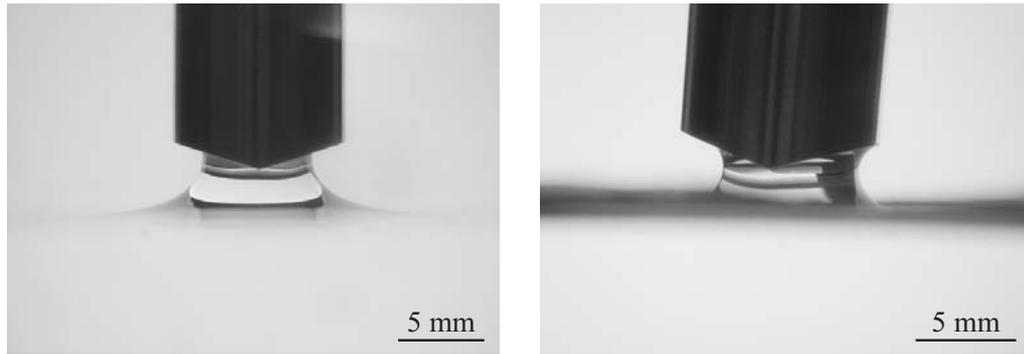


Abb. 7.17: Die komplex zusammengesetzte Grenzfläche ($10\bar{1}00$) ist invariant gegenüber Fehlorientierungen in Richtung $[10000]$ (links: 0° off, rechts: 3.0° off).

7.3.3 Ergebnis

Die modellhaften Benetzungsexperimente haben gezeigt, dass die unterschiedliche Geometrie und damit auch die Morphologie der Kristallisationsfront in den unterschiedlichen zweizähligen Ziehrichtungen $[10000]$ und $[10\bar{1}00]$ einen deutlichen Einfluss auf das Abreißverhalten hat. Die Ausbildung einer ebenen Grenzfläche, wie sie der singulären Phasengrenze (10000) im Fall der Züchtung parallel der Orientierung $[10000]$ entspricht, zeigt ein nur schlecht reproduzierbares Abreißverhalten. Bei der Durchführung der einzelnen Benetzungsexperimente mit dieser Grenzflächengeometrie beobachtet man ein spontanes Abfließen des angehobenen Flüssigkeitsmeniskus von der Grenzfläche. Bei einer Vergrößerung des Querschnittes der Phasengrenze beobachtet man eine nach Gl. 7.3 größere maximale Meniskushebung, was allerdings keinen Einfluss auf die Reproduzierbarkeit des Abreißverhaltens hat.

Im Fall der komplexen Grenzflächengeometrie, wie sie an Kristallen in der Richtung $[10\bar{1}00]$ gebildet wird, beobachtet man ein gut reproduzierbares Abreißverhalten. Der Flüssigkeitsmeniskus gleitet von der angehobenen Grenzfläche $l-s$ kontinuierlich und langsam ab. Gegenüber Fehlorientierungen in Richtung $[10000]$ zeigt sich das Abreißverhalten dieser Morphologie invariant und eine Variation des Durchmessers der Phasengrenze hat einen geringeren Einfluss auf die maximale Meniskushebung als es bei der singulären Grenzfläche (10000) der Fall ist.

Mit diesen Ergebnissen konnte gezeigt werden, dass die unterschiedliche morphologische Ausbildung der Grenzfläche $l-s$ einen Einfluss auf das unterschiedliche Abreißverhalten der gezüchteten Kristalle in den CZOCHRALSKI-Abreißexperimenten hat. So kann die Reproduzierbarkeit des Abreißverhaltens getrennt von wachstumskinetischen Gründen als ein rein mechanisches Problem bezüglich der Stabilität des angehobenen Schmelzenmeniskus an den unterschiedlichen Grenzflächenmorphologien beschrieben werden. Mit diesen modellhaften Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass die in der Ziehrichtung $[10\bar{1}00]$ erhaltenen Ergebnisse der CZOCHRALSKI-Abreißexperimente die einzigen von Wert im Sinne der ursprünglichen Fragestellung sind.

8 Substratexperimente und thermischer Schock

8.1 Substratexperimente

Die Substratexperimente sollen eine Möglichkeit zur Konservierung der ehemaligen Zweiphasengrenze $l-s$ nach dem Wachstum von Quasikristallen unterschiedlicher Orientierungen geben. Nach dem Trennen des Kristalls von der Schmelze bedeckt anhaftende Restschmelze die Wachstumsfront. Sie kann nicht abfließen und kristallisiert beim Abkühlen schnell aus, womit morphologische Details der ehemaligen Zweiphasengrenze $l-s$ der Beobachtung nicht mehr zugänglich sind. Aus diesem Grund soll mit einer an das Trennen von Kristall und Schmelze gekoppelten schnellen Kristallrotation die anhaftende Restschmelze noch vor dem Erstarren abgeschleudert werden. Da weder der in den CZOCHRALSKI-Züchtungsexperimenten verwendete Keimhalter noch die eingesetzten keilförmigen Keime und die Ankeimstelle einer stark beschleunigten Kristallrotation und den damit verbundenen Vibrationen standhalten kann, wurden großflächige *Substrate* als Keime eingesetzt. An diesen wurde an einem großen Querschnitt von ca. 36 mm^2 angekeimt, womit nach der Züchtung von einigen Millimetern Kristalllänge eine massive Ankeimstelle geschaffen war, welche stabil genug war, um den bei dem Abschleudervorgang auftretenden Kräften Stand zu halten. Zudem musste so nach dem Ankeimen keine Vergrößerung des Kristallquerschnitts eingeleitet werden, um eine großflächige Phasengrenze $l-s$ (bei einer geringen Wachstumsdistanz) zu erhalten. Die Maße der Substrate erforderten die Neukonstruktion eines entsprechend massiven Substrathalters, wie er in Kap. 6 beschrieben ist. Zu dem Zweck des Abschleuderns der Restschmelze konnte mit der Lineartranslationseinheit ein abrupter Wechsel der Ziehgeschwindigkeit von $v_z = 0.15 \text{ mm/h}$ auf einen beliebigen erhöhten Wert $v_z^+ \leq 50 \text{ mm/s}$ vorgegeben werden. Mit dieser erhöhten Ziehgeschwindigkeit wurde der Kristall um einen Betrag von 10 mm angehoben und im Moment des Trennens die Frequenz der Substratrotation von $\nu \approx 9 \text{ min}^{-1}$ auf $\nu^+ \approx 2000 \text{ min}^{-1}$ erhöht. Innerhalb eines Zeitraumes von weniger als einer Sekunde sollte so der anhaftende Schmelzenfilm restlos von der momentanen Phasengrenze $l-s$ abgeschleudert werden. Abb. 8.1 zeigt schematisch den Vorgang des Abschleuderns. In Tab. 8.1 sind alle an einem massiven Keim durchgeführten Experimente wiedergegeben.

Zur Durchführung der Experimente wurde an einem massiven Keim (*Substrat*) ein regulärer Einkristall gezüchtet. Das Ankeimen erfordert besondere Beachtung, da der massive Keim (*Substrat*) eine größere Wärmesenke für die Schmelze darstellt als ein Keim, wie er in den CZOCHRALSKI-Züchtungsexperimenten eingesetzt wird. Die Flanken des Substrates werden bei dem ersten

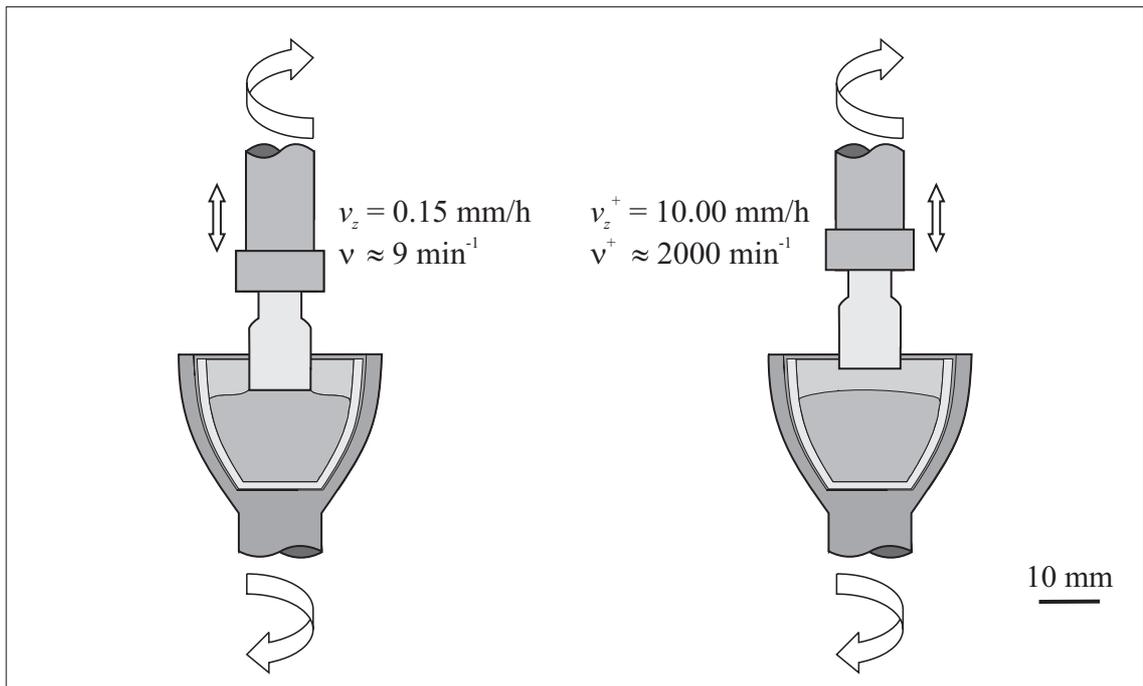


Abb. 8.1: An dem einkristallinen *Substrat* wächst der Kristall mit großem Querschnitt (links). Mit einer stark gesteigerten Frequenz ν^+ der Substratrotation wird die an der Phasengrenze *l-s* anhaftende Restschmelze nach außen abgeschleudert (rechts).

Experiment	Orientierung	Art
QX402	[00001]	Substratexperiment
QX403	[00001]	Substratexperiment
QX404	[00001]	Substratexperiment
QX405	[00001]	Substratexperiment
QX406	[00001]	Substratexperiment
QX407	[00001]	Substratexperiment
QX408	[10000]	Substratexperiment
QX409	[00001]	Substratexperiment
QX416	[00001]	T-Schock 1 / Ankeimexperiment
QX426	[10 $\bar{1}$ 00]	Substratexperiment
QX427	[10 $\bar{1}$ 00]	T-Schock 2 / ΔT -Experiment

Tab. 8.1: Alle durchgeführten Experimente unter Verwendung massiver Keime (*Substrate*).

Kontakt mit der Schmelze benetzt, welche schnell erstarrt. Man beobachtet die Bildung eines polykristallinen *Benetzungssaumes*, der durch Rücklösen von ca. 5 mm Substratlänge entfernt wurde. Gleichzeitig wurde die Temperatur der Schmelze entsprechend angepasst, sodass der quadratische Querschnitt an der Dreiphasengrenzlinie v - l - s scharf begrenzt war. Es folgte eine reguläre Züchtung ($v_z = 0.15$ mm/h) eines Einkristalls von ca. 5 mm Länge mit einer Vergrößerung des Querschnittes. Das Wachstum wurde mit der beschriebenen Kombination von abruptem Trennen und erhöhter Substratrotation beendet und die dekantierte Wachstumsfront *ex situ* untersucht.

Wegen apparativer Schwierigkeiten wurde mit dieser Experimentreihe kein zufriedenstellendes Ergebnis erreicht. Die dem Moment des Trennens der Zweiphasengrenze von der Schmelze vorangehende Wachstumsperiode von einigen Tagen macht eine konstante und langsame Substratrotation unabdingbar. Anschliessend muss die Lagerung der Substratrotation bzw. der Ziehstange in der Lage sein, die beim Beschleunigen der Substratrotation auftretenden Querkräfte sicher aufzunehmen, um eine Zerstörung der Innenaufbauten der Wachstumskammer zu verhindern. Bisher konnte keine mechanische Lösung gefunden werden, welche beide Extreme, UHV-Bedingungen (Verzicht auf Schmierstoffe) und Temperaturen von ca. 1100°C, über den geforderten Zeitraum ausreichend gut erfüllt.

8.1.1 Zehnzählige Orientierung [00001]

Besonderes Interesse galt der Zweiphasengrenze bei der Züchtung parallel der zehnzähligen Achse [00001]. In keinem der CZOCHRALSKI-Züchtungsexperimente konnte die entsprechende Zweiphasengrenze l - s wegen der Bildung dekagonaler Hohnadeln dargestellt werden. Nach dem Trennen des Kristalls von der Schmelze beginnt die anhaftende Restschmelze schnell unter Bildung orientierter dekagonaler Nadeln zu kristallisieren und kann nicht abfließen. So konnte nicht sicher geklärt werden, ob das Pinakoid $\{00001\}$ als W -Fläche an der Zweiphasengrenze l - s morphologisch auftritt.

Abb. 8.2 (links) zeigt das von der Schmelze getrennte Substrat (QX403); an der ehemaligen Dreiphasengrenzlinie v - l - s sind Prismenflächen $\{10000\}$ zu beobachten. Das Zentrum der Zweiphasengrenze l - s ist von erstarrter Restschmelze bedeckt. In Abb. 8.2 (rechts) ist die Aufsicht auf die von dekagonalen Hohnadeln bedeckte Wachstumsfront (\perp [00001]) zu sehen. Lediglich ein schmaler Rand ist nicht von auskristallisierter Restschmelze bedeckt, auf dem keine Facettierung zu erkennen ist. Mit der gesteigerten Substratrotation ν^+ konnte die anhaftende Restschmelze nicht restlos abgeschleudert werden. Einen anderen Befund brachte das Experiment QX404. Abb. 8.3 (links) zeigt die Aufsicht auf die dekantierte Zweiphasengrenze l - s . Die Restschmelze wurde beim Abschleudern aufgrund der stark erhöhten Rotationsgeschwindigkeit aus einem Teil des Zentrums der Phasengrenze entfernt, wobei weite Bereiche weiterhin mit auskristallisierter Restschmelze bedeckt sind. Im Auflichtbild (Abb. 8.3 rechts) erkennt man in konzentrisch angeordneten Segmenten ebene Bereiche der ehemaligen Wachstumsfront. Der Vergleich von Hell- und Dunkelfeldaufnahme zeigt, dass die ebenen Segmente tiefer in der Oberfläche liegen als die umgebenden Strukturen. Mit dem Lasergoniometer können von dieser Oberfläche keine diskreten Reflexe erzeugt werden; vielmehr zeigt das Reflexbild einen gleichmäßig aufgehellten Bereich. Daraus kann auf eine gleichmäßige Krümmung der Segmente und damit der gesamten Phasengrenze geschlossen werden. Bei

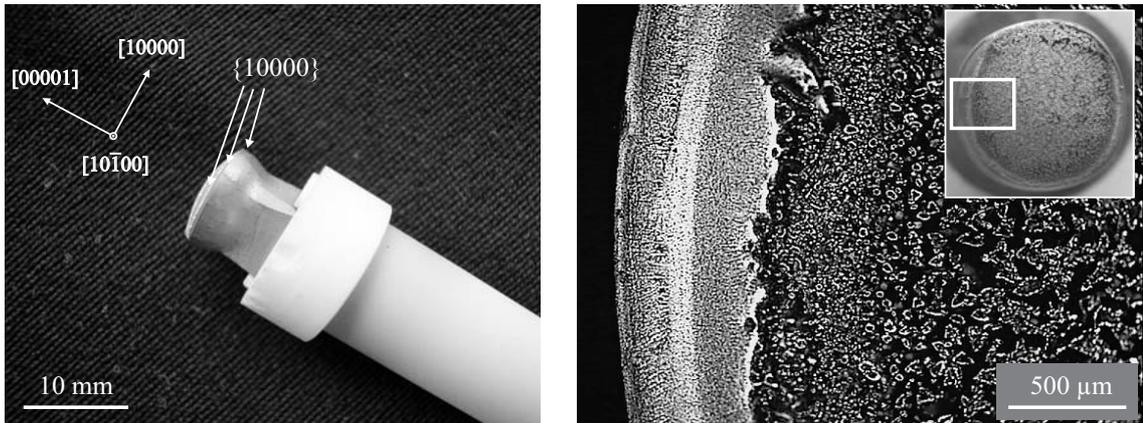


Abb. 8.2: Das Substrat ist unter einer Querschnittszunahme einkristallin weitergewachsen (links, QX403). Der Randbereich ist frei von Restschmelze; facettierte Bereiche sind nicht zu erkennen (rechts, QX403).

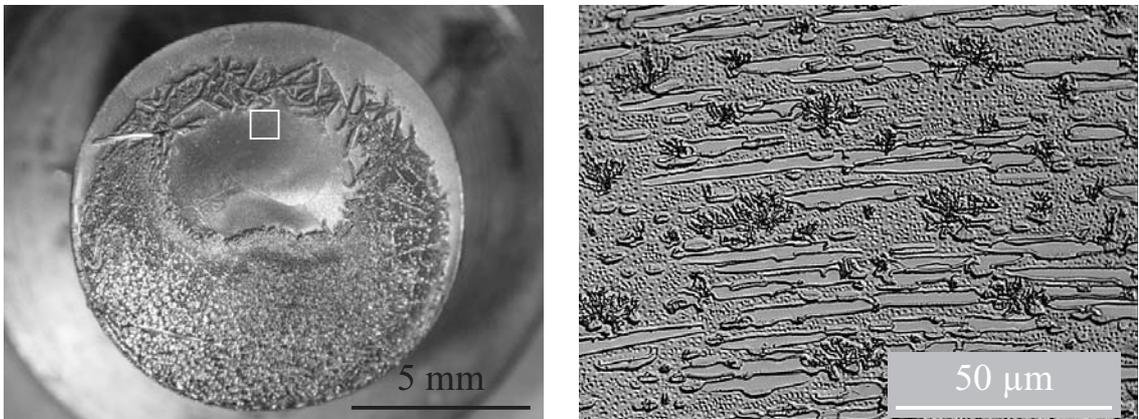


Abb. 8.3: Ansicht der dekantierten Phasengrenze *l-s*: Im Zentrum wurde die Restschmelze teilweise abgeschleudert (QX404, links). Konzentrisch angeordnete glatte Segmente lassen eine gleichmäßig gekrümmte Oberfläche erkennen (rechts).

den erhobenen Strukturen handelt es sich um erstarrte Restschmelze. Mit der erhöhten Substratrotation ν^+ konnte kein vollständiges Aufreißen des Schmelzenfilms auf der Substratoberfläche erreicht werden.

Die Substratexperimente in der Orientierung der zehnzähligen Achse zeigen, dass das Pinakoid $\{00001\}$ nicht als singuläre W -Fläche an der Wachstumsfront beobachtet werden kann. Von Restschmelze befreite Segmente lassen erkennen, dass die Phasengrenze l - s von einer gleichmäßig gekrümmten Fläche gebildet wird. Diese Fläche stellt den Verlauf der Schmelzpunktisothermen dar, die im vorliegenden Fall konvex ausgebildet ist.

8.1.2 Zweizählige Orientierungen $[10000]$ und $[10\bar{1}00]$

Die Substratexperimente in den zweizähligen Orientierungen $[10000]$ und $[10\bar{1}00]$ lieferten keine weiteren Erkenntnisse über die Morphologie der jeweiligen Zweiphasengrenze zwischen flüssiger und fester Phase. Experimentelle Schwierigkeiten während der Züchtungsphasen erforderten den Abbruch der Experimente. Die in Kap. 6.3.1 beschriebenen CZOCHRALSKI-Züchtungsexperimente in den beiden symmetrisch nicht äquivalenten Orientierungen $[10000]$ und $[10\bar{1}00]$ lieferten in Bezug auf die Darstellung der Zweiphasengrenze l - s aussagekräftigere Ergebnisse.

8.2 Thermischer Schock

Ein wesentlicher Aspekt bei der Züchtung nach dem CZOCHRALSKI-Verfahren ist die Störung der Realstruktur des Keimes bzw. des Kristalls durch den thermischen Schock, den der eingesetzte Keimkristall bei der erstmaligen Berührung der heißeren Schmelze erleiden kann. In den meisten industriellen Prozessen wird das Weiterwachsen von Störungen in den Kristall durch das Ziehen eines Dünnhalses (vgl. Kap. 6.1) verhindert. Bei der beschriebenen Züchtung dekadonaler Quasikristalle wird der mit der Schmelze in Kontakt gebrachte Keim um eine Länge von ca. 5 mm zurückgelöst, um die durch den thermischen Schock induzierten Störungen zu entfernen. Anschließend wird in dem frühen Stadium der Züchtung auf eine langsame Querschnittszunahme geachtet. Die Beobachtung von sich bildenden Facetten gibt zu diesem Zeitpunkt Auskunft darüber, ob der Kristall stärkere Störungen aufweist. Zur Untersuchung der Größe des Temperatursprunges und der daraus resultierenden thermomechanischen Spannungen und deren Einfluss auf die Realstruktur wurden zwei Experimente durchgeführt:

- Messung der axialen Temperaturverteilung über der Schmelze und des Temperatursprunges beim Ankeimen eines Substrates (Absch. 8.2.1).
- Röntgentopographische Charakterisierung der Realstruktur eines ohne Rücklösen angekeimten Bereiches und Vergleich mit der ursprünglichen Realstruktur des eingesetzten Substrates [Bau04] (Absch. 8.2.2).

8.2.1 Axiale Temperaturverteilung und Temperatursprung

Zur Messung der axialen Temperaturverteilung innerhalb der Wachstumskammer und des Temperatursprunges beim Kontakt des Substrates mit der Schmelze wurde ein Thermoelement Typ K in ein Substrat eingebracht, weswegen die Substratrotation während des Experimentes nicht verwendet werden konnte. Mittels Funkenerosion wurde ein Sackloch ($\varnothing = 2.5$ mm, $l = 8$ mm) von der Rückseite in das Substrat gebohrt, um das Thermoelement ($\varnothing = 1.0$ mm) aufzunehmen, das von einer AlSint-Röhre vor dem direkten Kontakt mit dem Substrat geschützt wurde. Die Spitze des Thermoelementes befand sich 2.0 mm von der Stirnseite des Substrates entfernt. Die geometrische Anordnung ist in Abb. 8.4 gezeigt. Das präparierte Substrat wurde von dem Substrathalter gehalten, welcher mit einer Nut als Führung für das Thermoelement versehen worden war (Abb. 8.5). Anstelle des AlSint-Überwurfringes wurden die Klemmbacken mit KANTHAL-Draht gesichert, was die Beobachtung des Meniskus erleichterte. Das Substrat wurde aus einem früher gezüchteten Kristall (QX140, Ziehrichtung $\parallel [00001]$) gewonnen, die präparierte Stirnseite war senkrecht $[10\bar{1}00]$ orientiert.

Nach dem Einstellen der Liquidustemperatur ($T_L = 1117.5^\circ\text{C}$) wurde das Substrat mit einer Geschwindigkeit von 0.01 mm/s der Schmelzenoberfläche angenähert. Bis zu dem Kontakt mit der Schmelzenoberfläche wurde dabei eine vertikale Strecke von 25.56 mm zurückgelegt. Abb. 8.6 (oben) zeigt den Verlauf der in dem Substrat gemessenen Temperatur T_{Sub} gegen die Zeit t . In einer Höhe von 33.84 mm über der Schmelzenoberfläche herrscht eine Temperatur von ca.

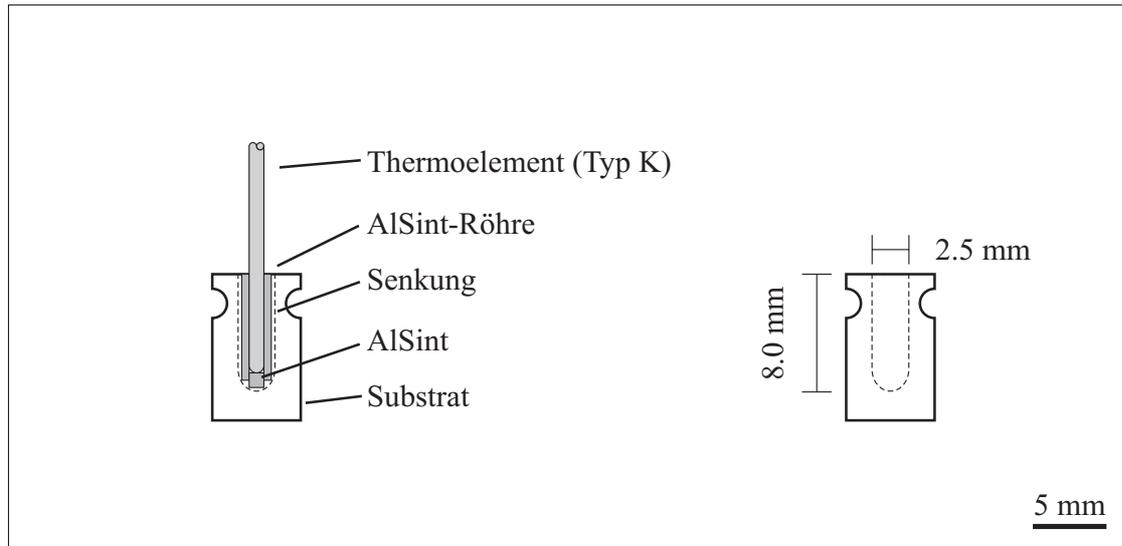


Abb. 8.4: Zur Aufnahme des Thermoelementes (Typ K) wurde ein Sackloch in das Substrat erodiert. Eine AlSint-Röhre schützt vor direktem Kontakt mit dem Substrat.

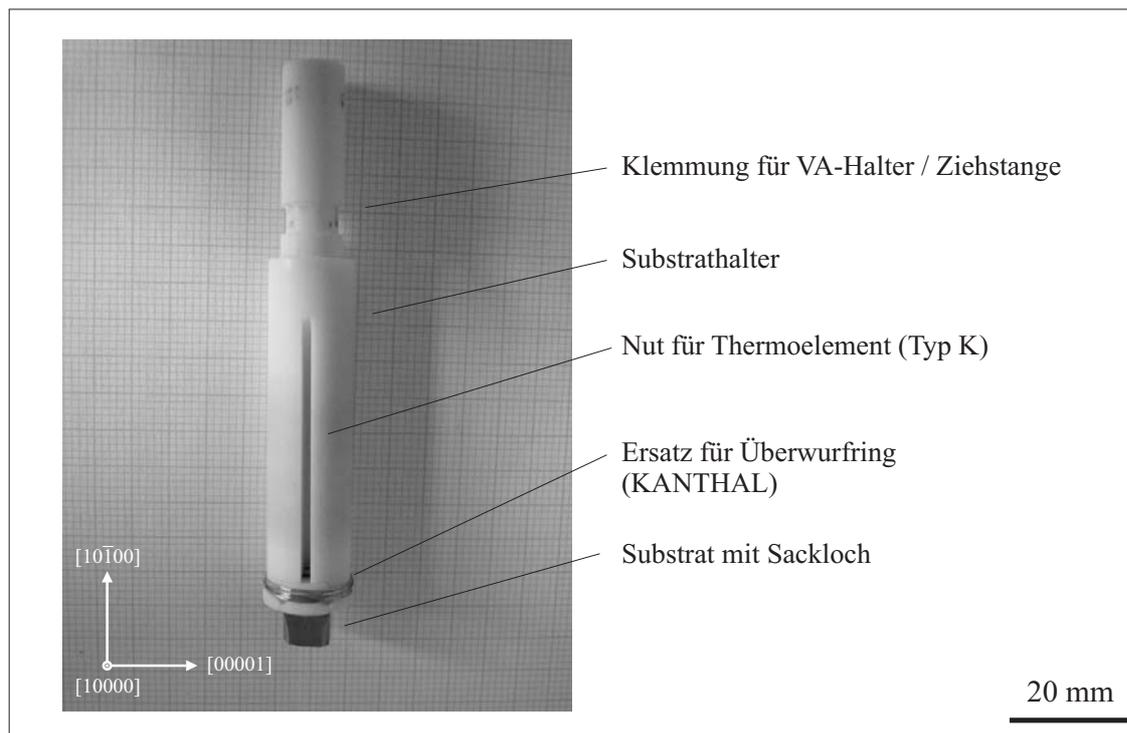


Abb. 8.5: In den Substrathalter wurde zur Führung des Thermoelementes eine Nut eingebracht. Der Verzicht auf den Überwurfring erleichtert die Beobachtung.

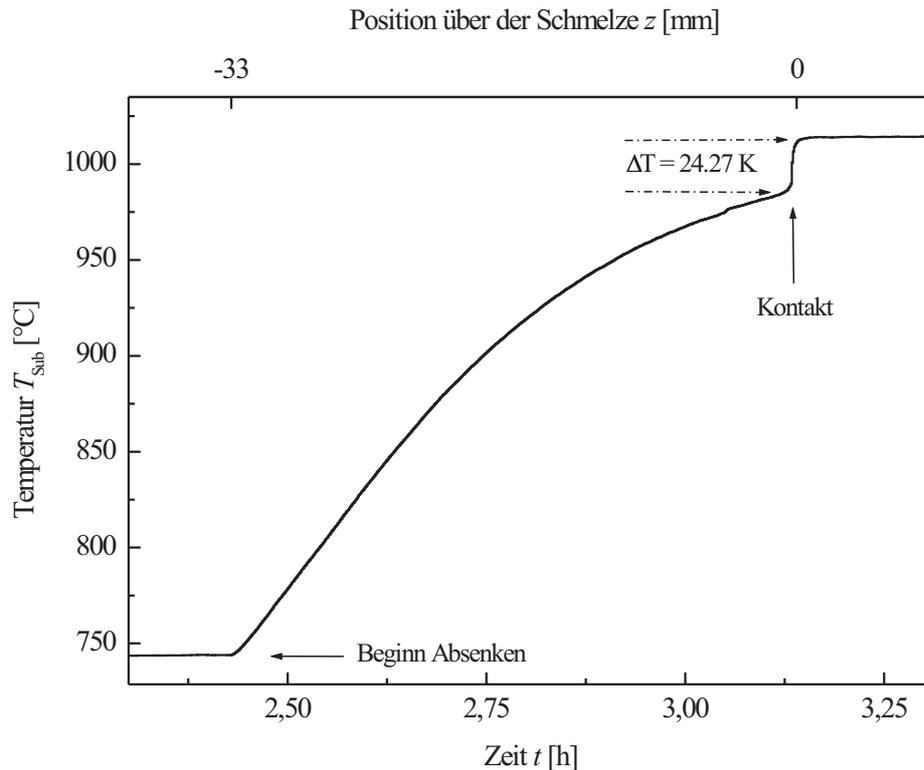


Abb. 8.6: Verlauf der Substrattemperatur T_{Sub} während des Absenkens bis zum Kontakt mit der Schmelze ($z = 0$ mm).

730°C bei der eingestellten Liquidustemperatur. Abb. 8.6 zeigt den axialen Temperaturverlauf von Beginn des Absenkens bis zum ersten Kontakt mit der Schmelze. Im Moment des ersten Kontaktes mit der Schmelze steigt die Substrattemperatur T_{Sub} um einen Betrag von $\Delta T = 24.3$ K an. Im Anschluss an das Ankeimen wurde mit einer Ziehgeschwindigkeit $v_z = 0.15$ mm/h eine normale Züchtung eingeleitet. Ohne die Möglichkeit der Substratrotation konnte keine Kontrolle der Qualität des Kristallbaus nach morphologischen Gesichtspunkten erfolgen. Das Experiment wurde durch schnelles Abziehen des Kristalls von der Schmelze nach ca. 163 h beendet.

8.2.2 Charakterisierung der Realstruktur

Im Rahmen einer Diplomarbeit [Bau04] wurde mit Hilfe der Synchrotrontopografie untersucht, ob der gemessene Temperatursprung beim Ankeimen einen Einfluss auf die Realstruktur des Kristalls hat. Dazu wurde die strukturelle Perfektion eines regulär gezüchteten Kristalls sowie eines ohne Rücklösen angekeimten Substrates miteinander verglichen. Die Probe selbst und die korrespondie-

rende Referenzprobe wurden aus unmittelbarer Nachbarschaft zueinander präpariert, sodass beide Teilproben eine gleiche Realstruktur aufweisen.

Das für dieses Ankeimexperiment (QX416) benötigte Substrat wurde aus dem oberen Bereich des Kristalls QX401 (vgl. Abb. 6.10, S. 80) präpariert. Entsprechend der Ziehrichtung dieses Kristalls war die Längsachse des Substrates parallel $[00001]$ orientiert, womit die Stirnseite eine Fläche des Pinakoids $\{00001\}$ darstellt. Azimutal war das Substrat entsprechend Abb. 8.7 orientiert, sodass die Normalen der Seitenflächen den zweizähligen Richtungen $[10000]$ und $[10\bar{1}00]$ entsprachen. Die bei der Präparation angefallenen Kristallschnitte korrespondieren zu je einer Seitenfläche des

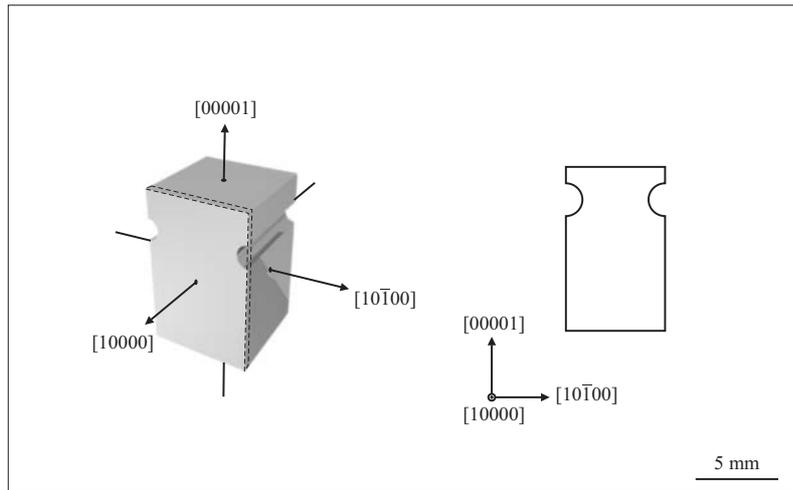


Abb. 8.7: Dreidimensionale Ansicht (links) und Schnittdarstellung des Substrates (rechts). Die Lage der zur Topografie verwendeten Scheibe (10000) ist markiert.

Substrates, sie stellen jeweils eine (10000) - und $(10\bar{1}00)$ -Oberfläche dar. Abb. 8.8 (links) zeigt die senkrecht $[10000]$ orientierte Scheibe. Man erkennt hier Facetten der Form des dekagonalen (Haupt-) Prismas $\{10000\}$. Die Scheibe in Abb. 8.8 (rechts) zeigt die Scheibe in der Orientierung des dekagonalen (Neben-) Prismas $\{10\bar{1}00\}$. Die hier zu beobachtenden Prismenflächen $\{10000\}$ sind $\pm 18^\circ$ zu der Normalen der Oberfläche orientiert. Diese Schnitte stellen die Referenzproben eines ungestörten Einkristalls dar.

Die Untersuchungsprobe wurde mit Hilfe eines Ankeimexperimentes (QX416) gewonnen. Dazu wurde das präparierte Substrat nach dem Einstellen der Liquidustemperatur mit der Schmelzenoberfläche in Kontakt gebracht. Anstelle des nun im Experimentverlauf folgenden Rücklösen der Ankeimstelle wurde nach einer kurzen Zeitspanne, in welcher das Substrat und die Schmelze das thermische Gleichgewicht erlangen konnten, mit dem Ziehen ($v_z = 0.15$ mm/h) begonnen. Im weiteren Verlauf der Züchtung konnte mit der Bildung von Prismenflächen $\{10000\}$ an der Dreiphasengrenzlinie die für die Ziehrichtung parallel $[00001]$ charakteristische dekagonale Wachstumsmorphologie beobachtet werden. In Abb. 8.9 (links) ist der Kristall nach dem Trennen von der Schmelze noch in der Wachstumskammer gezeigt. Im Bereich der Ankeimstelle ($\rightarrow \leftarrow$) erkennt man deutlich, wie die Schmelze die Flanken benetzt hat. Die ehemalige Phasengrenze l - s nach dem

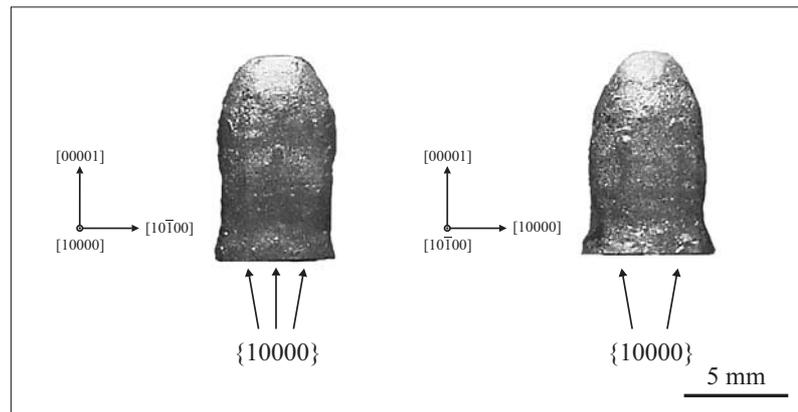


Abb. 8.8: Die (10000)- und (10 $\bar{1}$ 00)-orientierten Scheiben entstammen dem Züchtungsexperiment QX401 und stellen die Referenzproben eines „ungestörten“ Einkristalls dar. Die (10000)-Scheibe wurde zur Topografie genutzt (links).

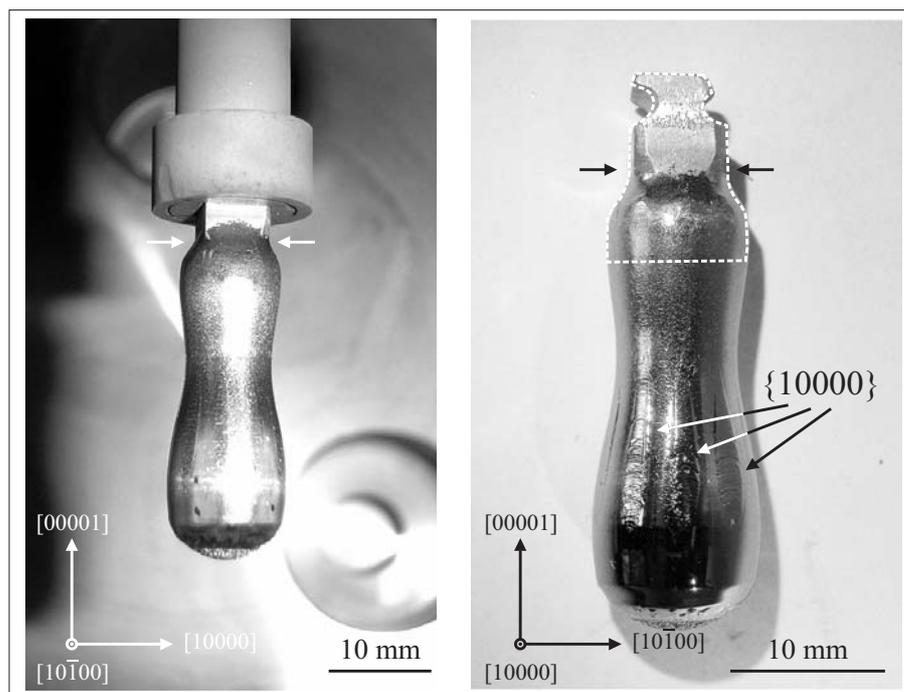


Abb. 8.9: Der nach dem Ankeimen des Substrates gezüchtete Einkristall (QX416, Ziehrichtung || [00001]). Alle Flächen der Form {10000} sind ausgebildet (links, rechts). Die Position der Ankeimstelle ($\rightarrow \leftarrow$) und die Lage der zur Topografie verwendeten Probe sind markiert (rechts).

Trennen von der Schmelze ist von nadelförmig erstarrter Restschmelze bedeckt. Zur Topografie wurde der Schnitt der Orientierung $[10000]$ verwendet (Abb. 8.9 rechts, markierter Bereich). Die Probe musste für die Topografie auf eine Dicke von ca. $500 \mu\text{m}$ planparallel präpariert werden.

Die Topografieexperimente der Referenz- und der Vergleichsproben (QX401 und QX416) wurden an der E.S.R.F.¹ in Grenoble durchgeführt. Die Aufnahmen entstanden an dem Messplatz ID19, an welchem entsprechend der LANG-Geometrie [Lan59] gemessen wurde. Abb. 8.10 zeigt schematisch die Aufnahmegeometrie (nach [Lan59]). In Abb. 8.11 sind die Topogramme der beiden unter-

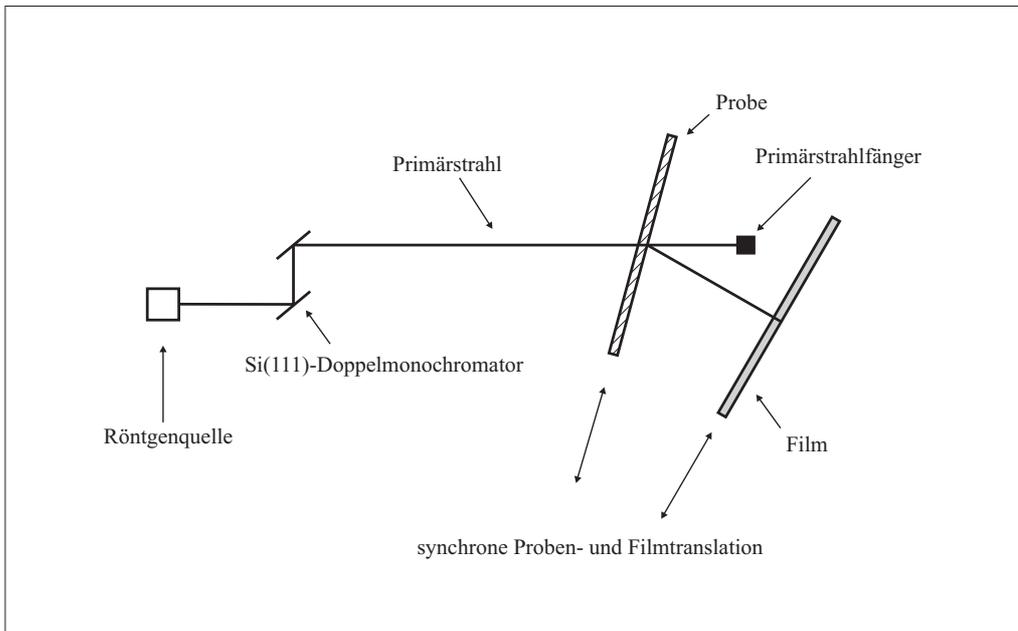


Abb. 8.10: Schematische Darstellung der Aufnahmegeometrie nach LANG [Lan59] (nach [Bau04]).

suchten Proben gezeigt. Aufgrund der Probengeometrie wurde für beide Proben der $10\bar{1}00$ -Reflex zur Beugung genutzt. Im Orientierungskontrast erkennt man eine Streifung parallel der Wachstumsrichtung $[00001]$, welche auf Verkippungen von Teilbereichen des Kristalls senkrecht zu dieser Richtung zurückzuführen sind. Der direkte Vergleich lässt keinen Unterschied in der Perfektion der Realstruktur beider Proben erkennen. In der Kontaktzone des angekeimten Substrates ($\rightarrow \leftarrow$) sind keine Defekte zu erkennen, die von der Kontaktstelle ausgehend in den Kristall weiterwachsen (Abb. 8.11 unten).

¹E.S.R.F. = european synchrotron radiation facility

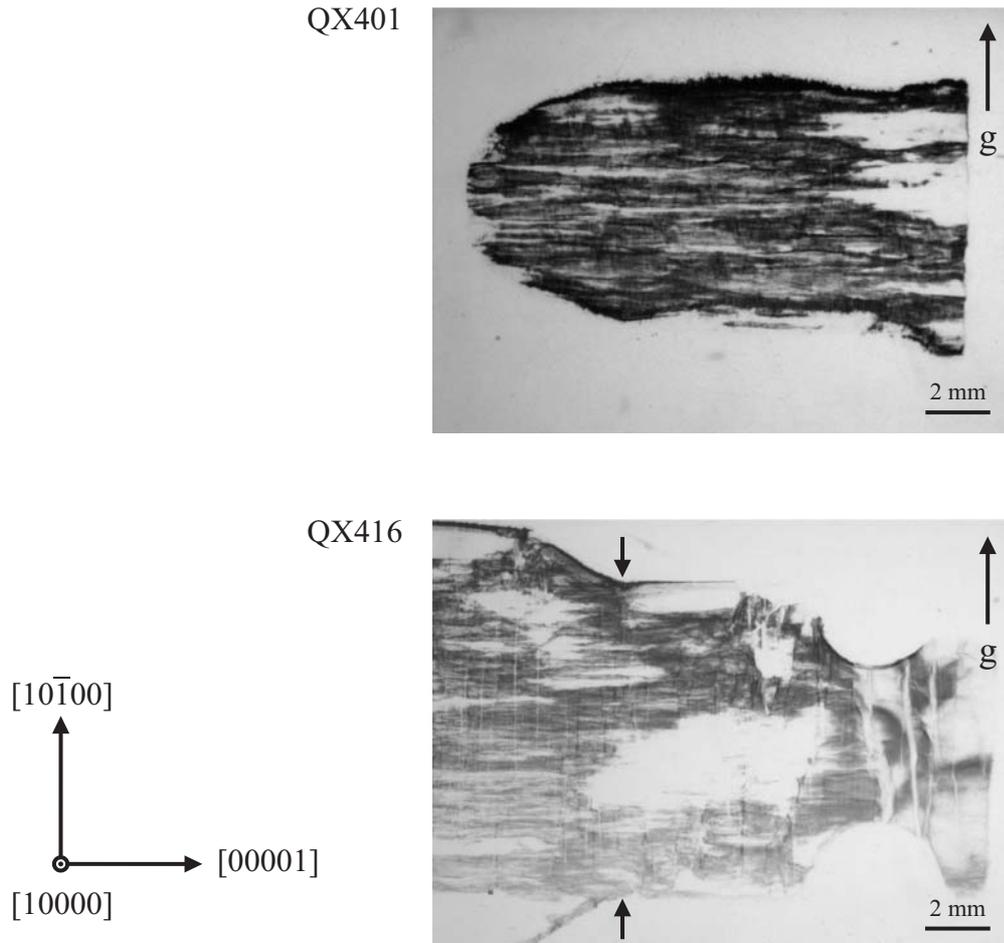


Abb. 8.11: Topogramme des „ungestörten“ Kristalls (QX401, oben) und des Substrates aus dem Ankeimexperiment (QX416, unten). An der Kontaktstelle Schmelze - Substrat ($\rightarrow \leftarrow$) sind keine zusätzlichen Defekte erkennbar, die sich in den Kristall fortsetzen; g: Beugungsvektor (Topogramme [Bau04].)

Aus der Morphologie des in dem Ankeimexperiment (QX416) gezüchteten Kristalls und dem geringen Temperatursprung beim Ankeimen (QX427) kann man schließen, dass der Kristall bzw. die Ankeimstelle keine zusätzlichen Störungen im Vergleich mit der üblichen Realstruktur von nach der CZOCHRALSKI-Methode gezüchteten Quasikristallen aufweist. Diese Vermutung wird durch die Topografieexperimente, in denen die Realstruktur eines gezüchteten Kristalls (QX401) mit der des angekeimten Substrates (QX427) verglichen wird, bestätigt. An der Ankeimstelle werden durch den thermischen Schock keine (weiteren) Defekte induziert, welche sich als Störungen in den wachsenden Kristall fortsetzen und den Kristallbau negativ beeinflussen. Daraus kann man den Schluss ziehen, dass der bei dem Ankeimen mit der Schmelze in Kontakt gekommene Bereich eines Keimes nicht zwingend zurückgelöst werden muss.

9 Kugelwachstumsexperiment

Mit diesem Experiment wurde untersucht, ob außer den aus den CZOCHRALSKI-Züchtungsexperimenten bekannten Formen $\{0\bar{1}\bar{1}00\}$ und $\{10\bar{1}02\}$ weitere Flächen bezüglich der zehnzähligen Achse *geneigter* Formen morphologisch auftreten. Mit dem *Kugelwachstumsexperiment* hat man eine Methode zur Darstellung *aller* an einer Kristallart unter den gegebenen Bedingungen möglichen kristallographischen Formen zur Hand und mit der Wahl einer ausreichend dimensionierten Probe sind alle Poldistanzen und Azimute der Beobachtung zugänglich.

9.1 Grundlagen

Die Bedeutung der Kugelwachstumsexperimente wurde von ARTEMIEV im Jahr 1911 erkannt [Art11]: An einem zu einer Kugel geschliffenen Einkristall existiert scheinbar keine Vorzugsorientierung für das Gitter. So treten im Anfangsstadium des Weiterwachsens zwangsläufig *alle* prinzipiell möglichen Flächen als ebene Kugelabschnitte auf der Oberfläche auf. Damit steht eine Methode zur Darstellung *aller* in einer Kristallspezies auftretenden *G*- und *W*-Flächen zu Verfügung. Die endgültige Wachstumsform des Polyeders ist schließlich von Flächen mit der geringsten Verschiebungsgeschwindigkeit bestimmt. Die Kugelwachstumsexperimente wurden von NEUHAUS [Neu28], SPANGENBERG [Spa34], STRANSKI [Str39, Str49] sowie KOSSEL [Kos52] weiter angewendet und verfeinert. Im Folgenden werden die Vorgänge bei dem Weiterwachsen einer Einkristallkugel sowie die Präparation der (Halb-) Kugel und das Experiment selbst beschrieben.

9.1.1 Weiterwachsen einer Einkristallkugel

Selbst eine *ideale* Einkristallkugel stellt aufgrund ihrer atomistischen (kristallinen) Struktur ein Polyeder mit einer hohen Anzahl von möglichen Flächen dar. An diesen Flächen werden neue Baueinheiten an der *Halbkristalllage* (vgl. Kap. 3.2.3, KOSSEL-Kristall) angelagert und die Flächen wachsen seitlich aus. Von diesen wachsen im Verlauf des Experimentes nur eine begrenzte Anzahl an Flächen weniger Formen $\{hkl\}$ wiederholbar weiter. Die übrigen Flächen wachsen unter wiederholter dreidimensionaler Keimbildung *vergrößert* und erscheinen im mikroskopischen Bild stufen- bzw. terrassenförmig aufgebaut. Da vergrößerte Flächen schneller wachsen als glatte Flächen, treten letztere aufgrund der geringeren parallelen Verschiebungsgeschwindigkeit im Verlauf des Wachstums zwangsläufig als ebene Kugelschnitte auf. Sie vergrößern beim weiteren Wachstum ihren Flächeninhalt und stoßen unter der Bildung von gemeinsamen Kanten aneinander. Die übrigen Bereiche der Kugeloberfläche vergrößern unregelmäßig und verschwinden mit dem seitlichen

Auswachsen der Flächen. In Abb. 9.1 sind diese Vorgänge an einem zweidimensional-quadratischen Beispiel gezeigt: Der zu einer Kugel präparierte Einkristall zeigt keine Vorzugsorientierung (oben).

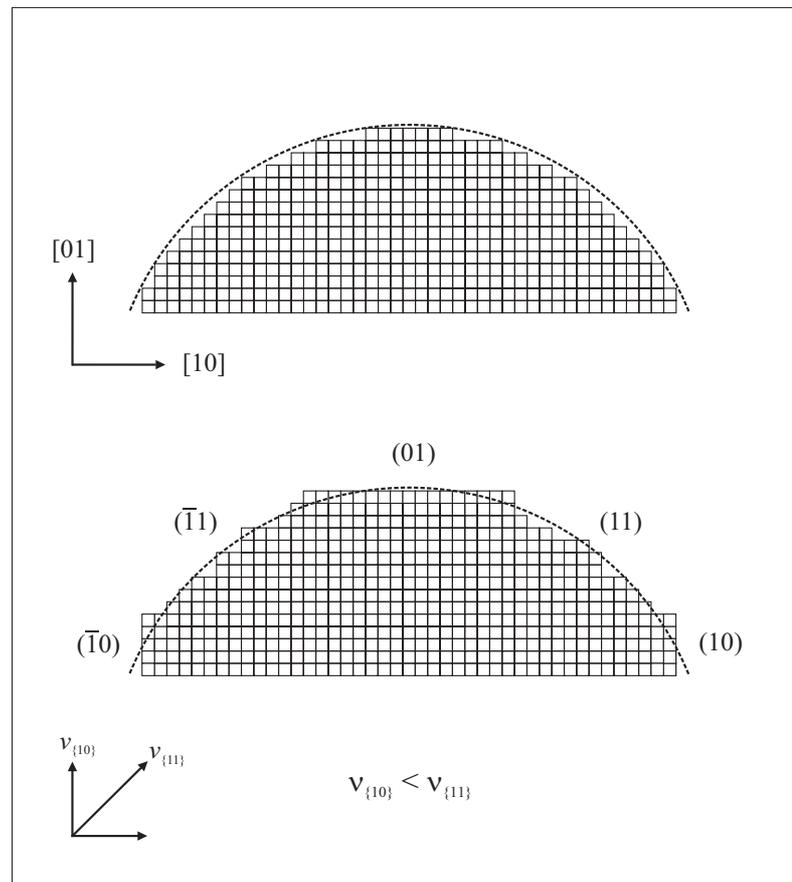


Abb. 9.1: Zweidimensional-quadratisches Schema: Die präparierte Einkristallkugel bietet zahlreiche Anlagerungsstellen (oben). Glatte Flächen $\{10\}$ vergrößern sich durch seitliches Auswachsen und treten als ebene Kugelschnitte auf (unten).

Die Anlagerung an die Halbkristalllage bedeutet ein seitliches Auswachsen der ebenen Bereiche zu Flächen $\{10\}$, welche als ebene Kugelschnitte morphologisch zu beobachten sind. Die vergrößerte Orientierung $\{11\}$ wächst sehr viel schneller als die ebenen Bereiche $\{10\}$ und ist nicht an der Bildung des endgültigen Habitus beteiligt (unten). Sind alle Flächen unter der Bildung gemeinsamer Kanten aneinander gestoßen, wächst das Polyeder weiter, wobei sein Habitus von der Wachstumsgeschwindigkeit der einzelnen Flächen abhängig ist. Die endgültige Wachstumsform des Polyeders wird von den Flächen mit der geringsten Verschiebungsgeschwindigkeit begrenzt. In Abb. 9.2 ist an dem Beispiel eines Alaun-Kristalls gezeigt, wie im Laufe des weiteren Wachstums die langsamwachsenden Flächen den Habitus des Polyeders bestimmen. Von den fünf zu Beginn des Experimentes auftretenden Formen $\{100\}$, $\{110\}$, $\{111\}$, $\{210\}$ und $\{211\}$ dominiert das Oktaeder $\{111\}$ als endgültige Wachstumsform [Spa34].

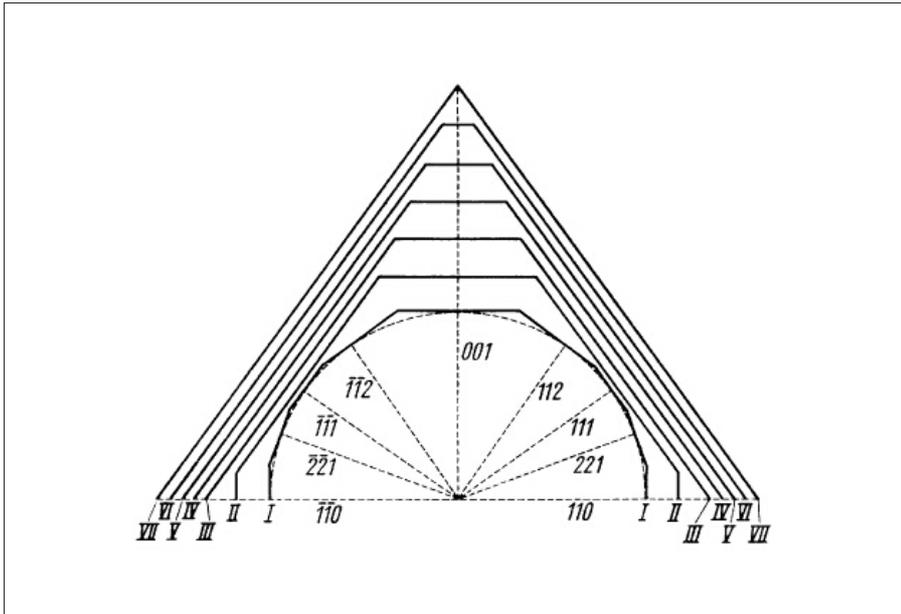


Abb. 9.2: Der wachsende Polyeder wird von den Flächen bzw. der Form der geringsten Verschiebungsgeschwindigkeit begrenzt (aus [Spa34]).

9.1.2 Inkongruentes Schmelzen

Zur weiteren Kristallisation des sphärisch präparierten Kristalls muss eine treibende Kraft gegeben sein. In den aus der Literatur bekannten Experimenten wird die treibende Kraft aus einer geringen Übersättigung der Mutterlauge, der Kristallisation aus der Dampfphase oder durch ein elektrolytisches Abscheiden aus einer Lösung dargestellt. Diese Methoden scheiden hier aus, da im Fall der dekadagonalen Al-Co-Ni-Quasikristalle das weitere Wachstum nur aus einer metallischen Schmelze erfolgen kann. Vergleichbare Experimente sind nicht bekannt, da aufgrund der hohen Wärmeleitfähigkeit metallischer Schmelzen das thermische Feld als nahezu isotherm betrachtet werden kann und sich in einer hinreichend ausgedehnten Schicht um die Phasengrenze l - s kein zur Kristallisation führender Temperaturgradient ausbildet.

Zur Darstellung einer zur Kristallisation treibenden Kraft kann das inkongruente Schmelz- und Erstarrungsverhalten der dekadagonalen Phase in dem System Al-Co-Ni genutzt werden. Dazu zeigt Abb. 9.3 in einer schematischen Darstellung einen pseudobinären Schnitt durch das Existenzgebiet der dekadagonalen Phase d . Wird die dekadonale Phase der Zusammensetzung s_1 langsam bis zum Erreichen ihrer Solidustemperatur T_1 erhitzt, so zersetzt sich die feste Phase partiell in eine Al-reichere Schmelze l_1 und eine Al-ärmere Zusammensetzung der dekadagonalen Phase ①, welche sich mit der flüssigen Phase in einem thermodynamischen Gleichgewicht befindet. Auf die Einkristallkugel übertragen bedeutet dies, dass sich mit dem Erreichen der Solidustemperatur auf der sphärischen Oberfläche ein Schmelzenfilm mit der zu der festen Phase d korrespondierenden Zusammensetzung bildet. Abb. 9.4 zeigt schematisch den Aufbau des Schmelzenfilms auf der Kugeloberfläche. Mit der Zeit verdampft Aluminium als Komponente mit dem höchsten Dampfdruck

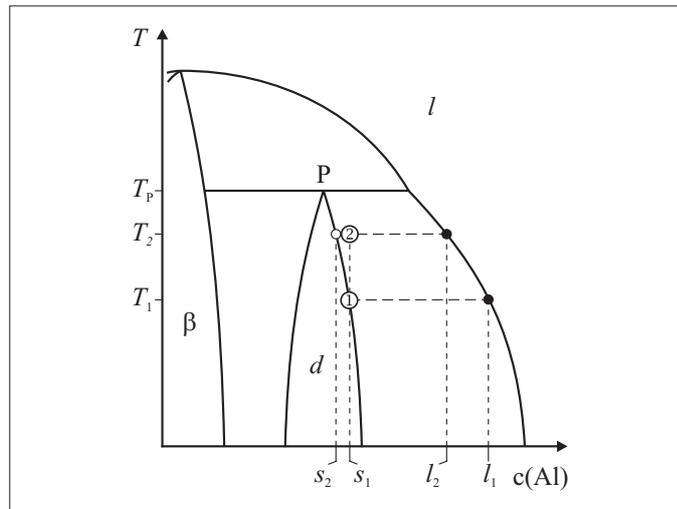


Abb. 9.3: Beim Überschreiten der Soliduskurve zersetzt sich die feste dekadonale Phase d unter Bildung der korrespondierenden Al-reichen flüssigen Phase l . Der Mechanismus ist auf Temperaturen $T < T_P$ beschränkt.

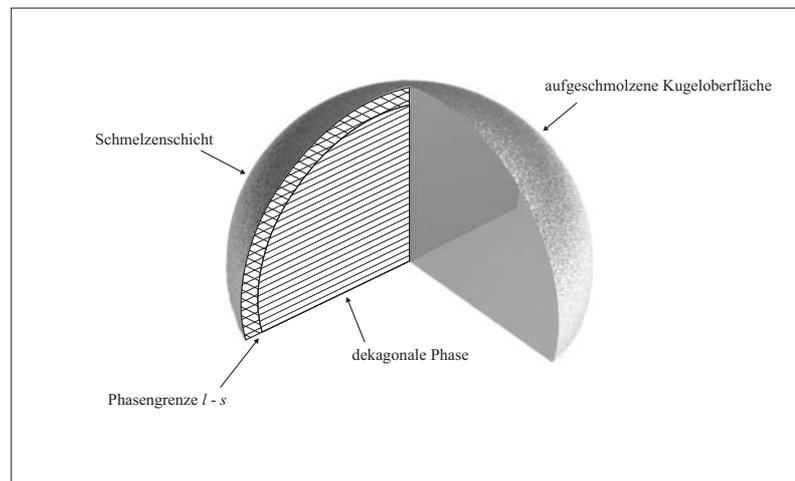


Abb. 9.4: Schematische Darstellung der Schmelzschicht auf der Kugeloberfläche. Das weitere Wachstum geschieht an der Zweiphasengrenze $l-s$.

($p(\text{Al}) = 2.24 \cdot 10^{-6}$ mbar bei 933 K [Hon67]) von der Oberfläche, womit die Aluminiumkonzentration in dem Schmelzenfilm stetig abnimmt und als Folge die Liquidustemperatur des Schmelzenfilms ansteigt [Sch99]. Dieser Mechanismus stellt die treibende Kraft für das Wachstum der Kugel dar und entspricht der Situation während der Züchtung. Es handelt sich dabei um ein Wachstum aus Al-reicher Lösung entsprechend den üblichen Methoden der Züchtung dekadonaler Quasikristalle. Der einzige Unterschied ist, dass das Schmelzenreservoir auf einen dünnen Film begrenzt ist, welcher die Kugel einhüllt. Um die flüssige Phase auf der Oberfläche zu erhalten, muss die steigende Liquidustemperatur mit einer Erhöhung der globalen Temperatur des Experimentes kompensiert werden. Dabei verlässt die feste Phase ihr Existenzgebiet ② und zersetzt sich wiederum in eine neue feste Phase s_2 und die mit ihr im Gleichgewicht befindliche flüssige Phase der Zusammensetzung l_2 . Im Ergebnis wird der Kugeloberfläche durch die Abfolge von Zersetzung und erneutem Wachstum die Möglichkeit zur stofflichen Umlagerung gegeben.

9.1.3 Präparation

Aus dem mittleren Bereich eines entlang der [00001]-Richtung gezüchteten dekadonalen Quasikristalls (QX128) der Zusammensetzung $d\text{-Al}_{72}\text{Co}_9\text{Ni}_{19}$ wurden mit Hilfe der Drahtlappsäge zwei symmetrisch gleichwertige Segmente gewonnen. In Abb. 9.5 ist die Orientierungsbeziehung zwischen dem Einkristall und den beiden Segmenten gezeigt. Der spätere Pol der Halbkugel war 45° zu der zehnzähligen Achse [00001] orientiert.

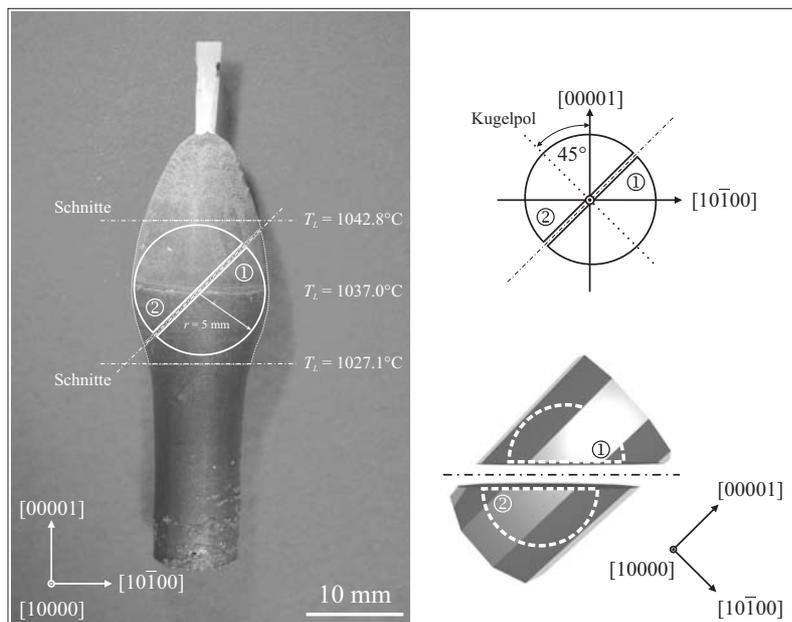


Abb. 9.5: Ursprüngliche Lage der beiden Halbkugeln (①, ②) in dem parallel [00001] gezüchteten Kristall (QX128, links). Der (Halb-) Kugelpol ist um 45° gegen die zehnzählige Achse [00001] geneigt (rechts oben). Nach dem Schneiden wurden die Halbkugeln aus den beiden Segmenten präpariert (schematisch, rechts unten).

Damit stand mit der Halbkugel ein Bereich, entsprechend dem 20-fachen Raumwinkel verglichen mit dem asymmetrischen Dreieck $[00001] - [10000] - [10\bar{1}00]$, für die Beobachtung möglicher *geneigter* Formen zur Verfügung. In Abb. 9.6 ist eine simulierte Darstellung einer Kugel mit den fünf aus den Züchtungsexperimenten bekannten Formen $\{00001\}$, $\{10000\}$, $\{10\bar{1}00\}$, $\{0\bar{1}\bar{1}01\}$ und $\{10\bar{1}02\}$ dargestellt. Weitere Formen müssten zwischen dem Pinakoid und den beiden Formen des dekadagonalen Prismas auftreten. Für die unterschiedlichen Positionen der Segmente sind die Liquidustemperaturen angegeben, die zum Zeitpunkt des Wachstums der jeweiligen Kristallposition entsprachen. Aus dem unteren Segment ① (Abb. 9.5, S. 133) wurde mittels Funkenerosion die

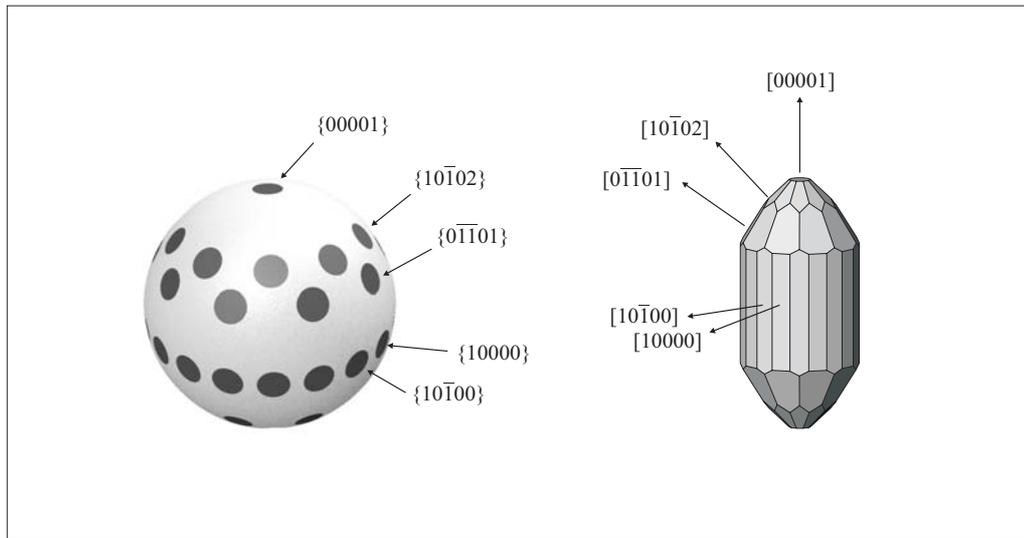


Abb. 9.6: Darstellung aller bisher bekannten Formen als ebene Kugelschnitte (links) und die aus diesen Formen gebildete idealisierte Form eines dekadagonalen Quasikristalls (rechts).

sphärische Form der Probe präpariert, was in Abb. 9.7 schematisch dargestellt ist. Der Materialabtrag bei der Funkenerosion geschieht durch ein partielles Aufschmelzen der Oberfläche in einem Lichtbogen. Die dadurch verursachte Störschicht wurde durch Lappen und anschließendes Polieren vollständig entfernt, um für das Experiment eine weitgehend ungestörte Oberfläche freizulegen. Dazu wurde der in Abb. 9.8 gezeigte *Kugeldrehsteller* verwendet. Durch gleichmäßiges Führen über die rotierende Kante erhält die Probe eine sphärisch gekrümmte Oberfläche. Den Materialabtrag erreicht man durch die Verwendung einer SiC-Wasser-Suspension mit absteigenden Korngrößen. Die Politurschritte erfolgen mit Diamantpaste bis zu einer minimalen Korngröße von $0.25 \mu\text{m}$. Den letzten Arbeitsschritt stellt eine Wischpolitur mit einer kolloidalen SiO_2 -Suspension (Syton, Fa. Struers) dar. In Abb. 9.9 ist das abschließende Ergebnis der Präparation der Kugeloberfläche gezeigt.

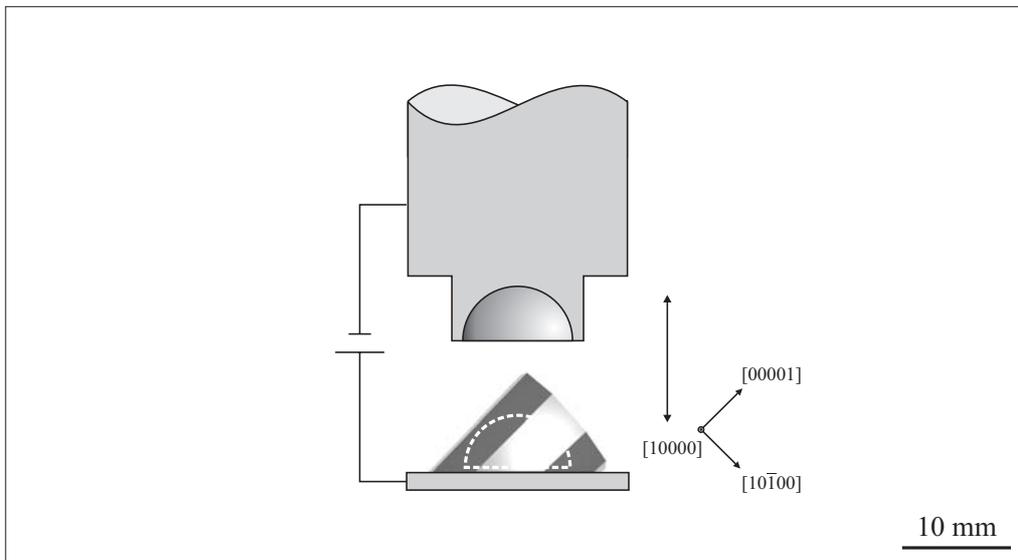


Abb. 9.7: Die Halbkugel wird mittels Funkenerosion in einer Hohlhalbkugel präpariert.

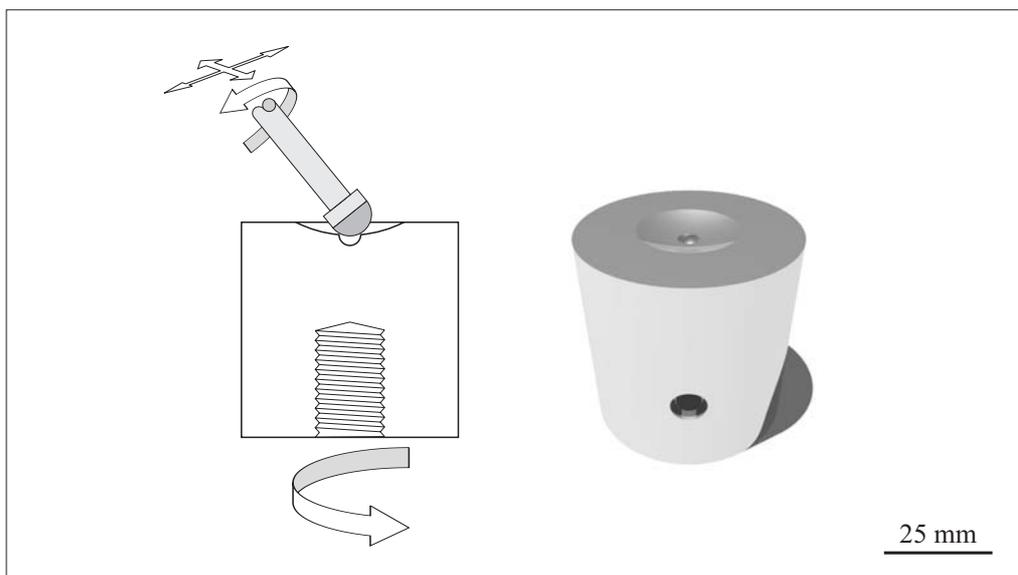


Abb. 9.8: Aus dem gleichmäßigen Führen der Probe über die rotierende Kante des Kugeldrehlers ergibt sich die Kugelgestalt.

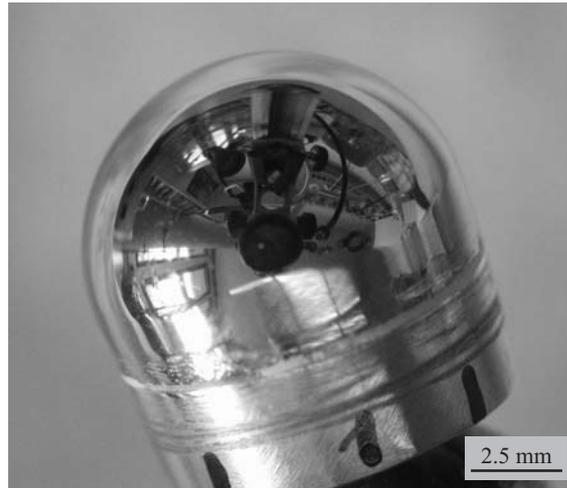


Abb. 9.9: Zustand der Kugeloberfläche nach der abschließenden Politur (hier noch auf dem Präparationshalter befestigt.).

9.2 Kugelwachstumsexperiment

Das Kugelwachstumsexperiment (QX429) wurde in der Wachstumskammer durchgeführt. Nach der üblichen Prozedur zum Reinigen des Rezipienten wurde in der Wachstumskammer eine Argon-Atmosphäre eingestellt, wie sie den Züchtungs- und Abreißexperimenten entspricht. Die präparierte Halbkugel wurde auf einem AlSint-Sockel mittig in einem AlSint-Tiegel innerhalb des Ni-Stütztiegels platziert (Abb. 9.10). Die Temperatur der Kugeloberfläche T_a wurde während des gesamten Experimentes gemessen und aufgezeichnet. Dazu wurde ein axial angeordnetes Thermoelement (Typ K) auf eine Position 3 mm über die Oberfläche abgesenkt. Zusätzlich war in dem AlSint-Tiegel ein *Opferkristall* (QX134-III) platziert, welcher eine der Halbkugel ähnliche Solidustemperatur aufweist. Der Opferkristall war an einer heißeren Stelle des Tiegels (Tiegelrand) platziert und diente als Indikator für die beginnende Zersetzung der Probe.

Die Halbkugel stellt mit einem Radius von $r = 5$ mm eine ausgedehnte Probe dar, womit berücksichtigt werden muss, dass jeder Kristallposition eine entsprechend unterschiedliche Schmelzenzusammensetzung zugeordnet werden kann. Der ursprüngliche Kristall (und damit die präparierte Halbkugel) hat in den verschiedenen Stadien des (Längen-) Wachstums unterschiedliche Liquidus- und entsprechende Solidustemperaturen erlebt. Aus diesem Grund darf die Temperatur zu Beginn des Experimentes die minimale Liquidustemperatur der Probe nicht überschreiten, was eine zusätzliche Komplikation für die Durchführung dieses Experimentes darstellt. In Abb. 9.5 ist die Zuordnung der minimalen sowie der maximalen Liquidustemperatur des Segmentes ① aus dem ursprünglichen Kristall QX128 wiedergegeben. Aufgrund der bekannten minimalen Liquidustemperatur der Halbkugel von $T_L = 1027.1^\circ\text{C}$ konnte ein Aufheizprogramm mit hoher Rate gewählt werden. Während des Aufheizens wurden ab einer Temperatur von $T_a \approx 825^\circ\text{C}$ Veränderungen der Oberfläche beobachtet. Vereinzelt traten Spuren von der Oberflächenpräparation hervor, welche mit einer Temperaturerhöhung um weitere 20 K ausheilten. Zusätzlich wurde eine Trübung von

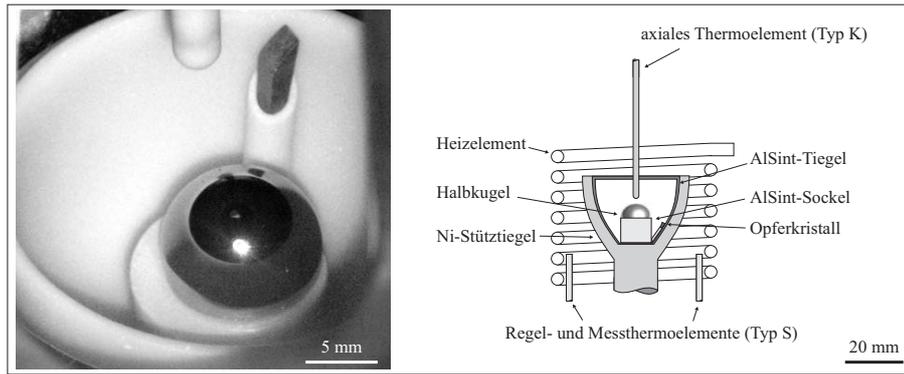


Abb. 9.10: Anordnung der Halbkugel in der Wachstumskammer (links) und Schemazeichnung (rechts). Die Temperatur der Kugeloberfläche wurde mit einem axial angeordneten Thermoelement (Typ K), welches bis knapp vor die Oberfläche abgesenkt ist, gemessen.

einzelnen Bereichen der Oberfläche beobachtet, was auf Oxidbildung zurückzuführen ist. Mit der weiteren Temperaturerhöhung konnte ab einer gemessenen axialen Temperatur von $T_a = 848^\circ\text{C}$ die Bildung einer Oberflächendekoration in Form eines Zonenkreises beobachtet werden. Die Beurteilung dieser Struktur war aufgrund der Lichtstrahlung des Heizelementes nicht möglich, weswegen die Temperatur des Tiegels kurzzeitig auf $T_T = 640^\circ\text{C}$ abgesenkt wurde. Abb. 9.11 zeigt den Zustand der Kugeloberfläche in zwei unterschiedlichen Stellungen der Tiegelrotation. Entsprechend der Neigung der zehnzähligen Achse $[00001]$ von 45° zum Pol der Halbkugel stellt diese Dekoration die Spur der Flächen der Zone $\langle 00001 \rangle$ dar.

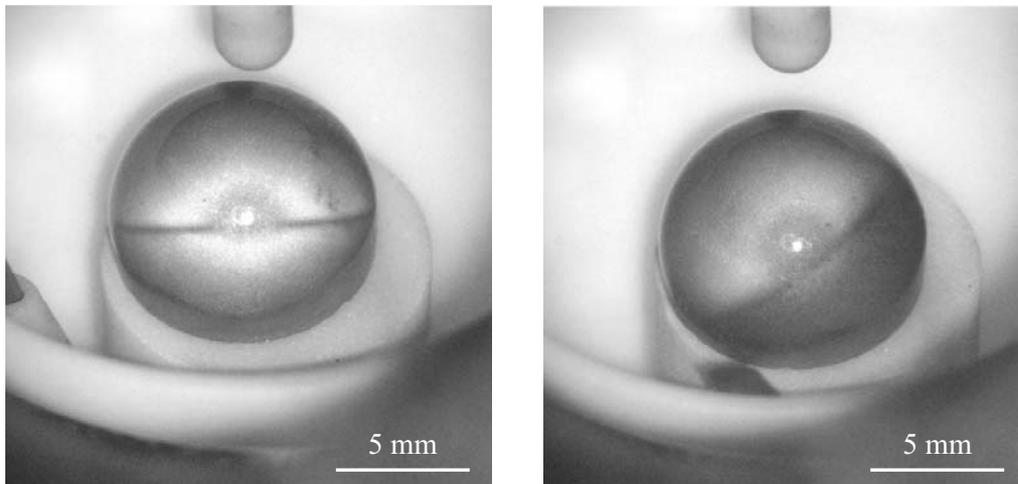


Abb. 9.11: Auf der Oberfläche zeigt sich die Dekoration der Spur der Zone $\langle 00001 \rangle$ in unterschiedlichen Stellungen der Tiegelrotation (QX429).

Mit der Fortsetzung des Aufheizens wurde bei einer Temperatur von $T_a \approx 983^\circ\text{C}$ ein erstes Aufschmelzen der Oberfläche beobachtet. Zu diesem Zeitpunkt erscheint die gesamte Oberfläche

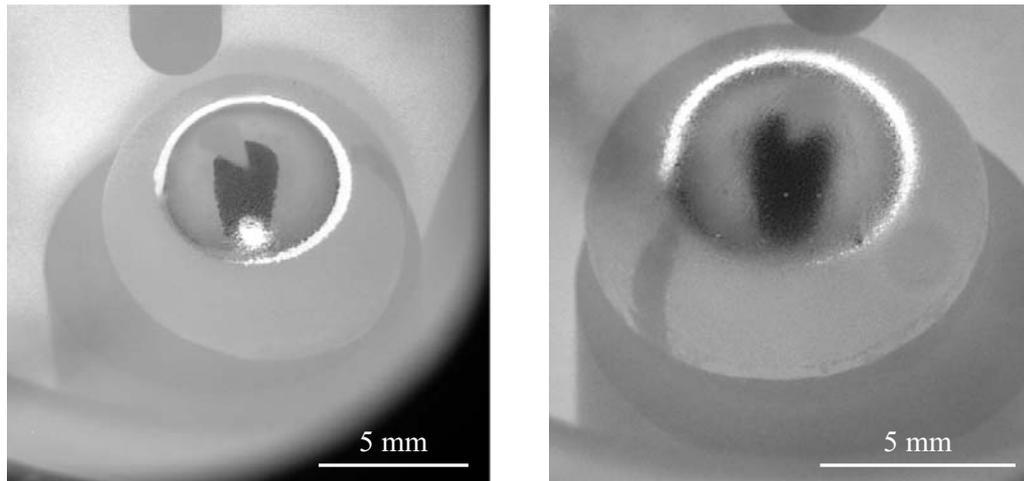


Abb. 9.12: Unter isothermen Bedingungen beginnt die Schmelzschicht (links) zu kristallisieren (rechts). Die Reflektivität der Oberfläche nimmt ab (QX429).

der Halbkugel flüssig. Damit ist gezeigt, dass die dekadonale Phase mit ihrer korrespondierenden flüssigen Phase bedeckt ist. Nach einem isothermen Halten von ca. einer Stunde beginnt die Schmelzschicht durch den oben beschriebenen Mechanismus zu kristallisieren. Man beobachtet eine deutliche Abnahme der Reflektivität der Kugeloberfläche (Abb. 9.12). Zum erneuten Aufschmelzen der erstarrten Oberfläche muss die Temperatur in kleinen Schritten von (2 – 4) K erhöht werden, was aufgrund der Gefahr der völligen Zersetzung der dekadonalen Phase nur unter Beobachtung und durch manuelle Steuerung geschieht. Die stufenweise Temperaturerhöhung, um die Oberfläche in einem flüssigen Zustand zu halten, ist in Abb. 9.13 ausschnittsweise gezeigt. Über die gesamte Dauer des Experimentes war es aufgrund der steigenden Liquidustemperatur der flüssigen Phase nötig, die Temperatur um 167 K zu erhöhen.

Nach der Beendigung des Experimentes wurde die Oberfläche der Halbkugel mit Hilfe von Licht- und Rasterelektronenmikroskop (Typ DSM 950, Fa. Zeiss) untersucht. Abb. 9.14 zeigt eine Gesamtansicht der Halbkugel. Man erkennt deutlich, dass große Bereiche der Oberfläche von Oxiden bedeckt sind, was die Beobachtung morphologischer Details erschwert. Am auffälligsten ist eine große Facette $\{10000\}$ am Umfang der Probe (*). Eine Vergrößerung dieses Bereiches ist in Abb. 9.15 gezeigt. Man erkennt die große Facette (10000) (oben) und in einem Detailausschnitt weitere Flächen, welche den Formen der beiden dekadonalen Prismen $\{10000\}$ und $\{10\bar{1}00\}$ zugeordnet werden können (unten). Die Flächen sind an der Zweiphasengrenze $l-s$ entstanden, wobei hier das dekadonale (Neben-) Prisma $\{10\bar{1}00\}$ in Form der Fläche (100 $\bar{1}$ 0) erstmals als Wachstumsfläche W unter diesen Bedingungen beobachtet werden konnte (Abb. 9.17). Die parallelen Kanten der Flächen sind entsprechend der Zonenachse $\langle 00001 \rangle$ orientiert. Die Zuordnung der Flächen zu den beiden dekadonalen Prismen erfolgte auf der Grundlage von Winkelmessungen mit einem (Laser-) Reflexionsgoniometer. In Abb. 9.16 ist das Reflexbild des in Abb. 9.15 (unten) gezeigten Bereiches wiedergegeben. Die gezeigten Reflexe stammen von ebenen Flächen, welche um 18° gegeneinander verkippt sind. Zur Orientierung ist eine lichtmikroskopische Aufnahme dieses Bereiches gezeigt,

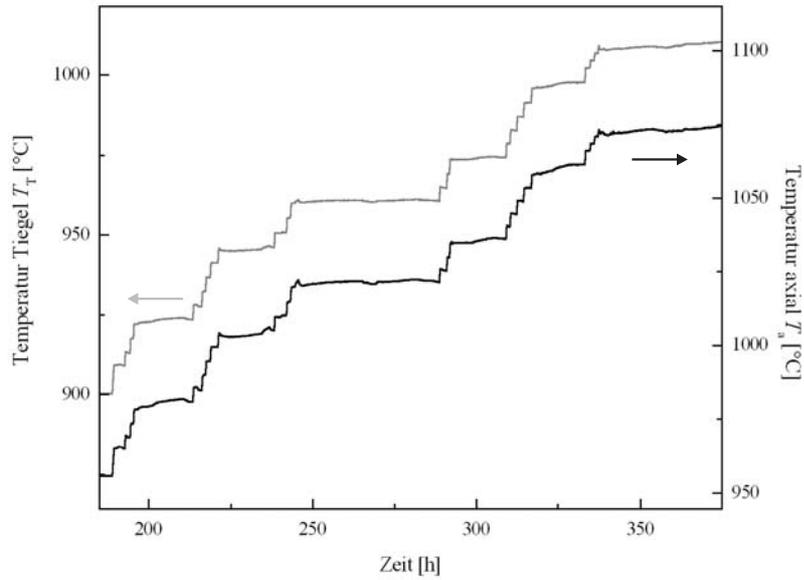


Abb. 9.13: Aufgrund der steigenden Liquidustemperatur der flüssigen Phase wurde die globale Temperatur T_T stufenweise erhöht. Über das gesamte Experiment wurde dabei ein Anstieg der Temperatur über der Kugeloberfläche von 167 K gemessen.

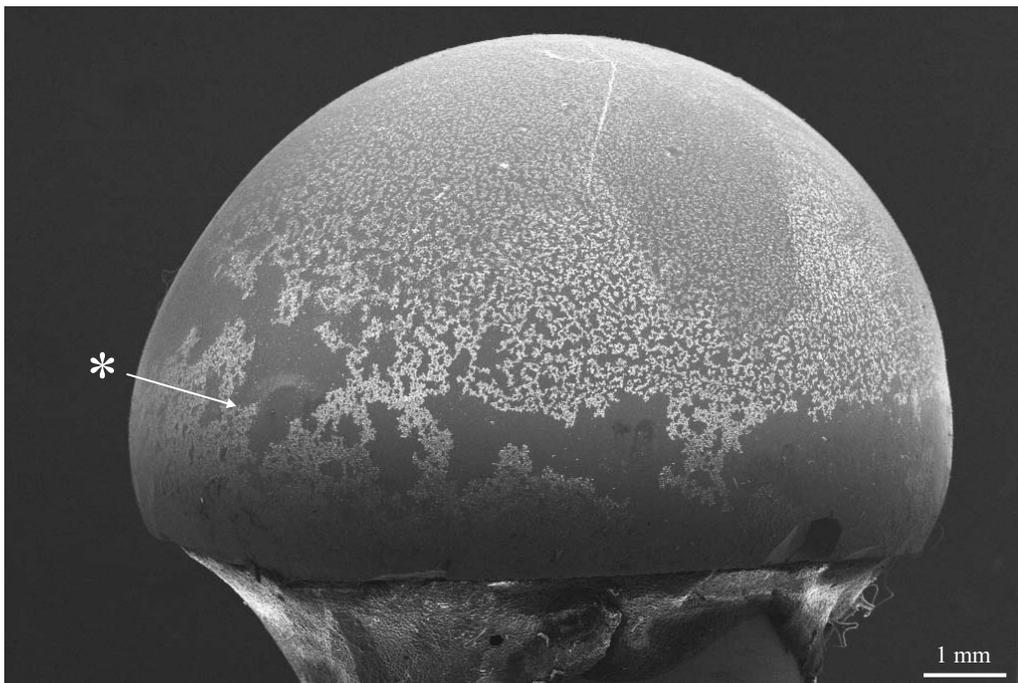


Abb. 9.14: Rasterelektronenmikroskopische Ansicht der Halbkugel. Am Umfang ist eine große Facette $\{10000\}$ erkennbar (*).

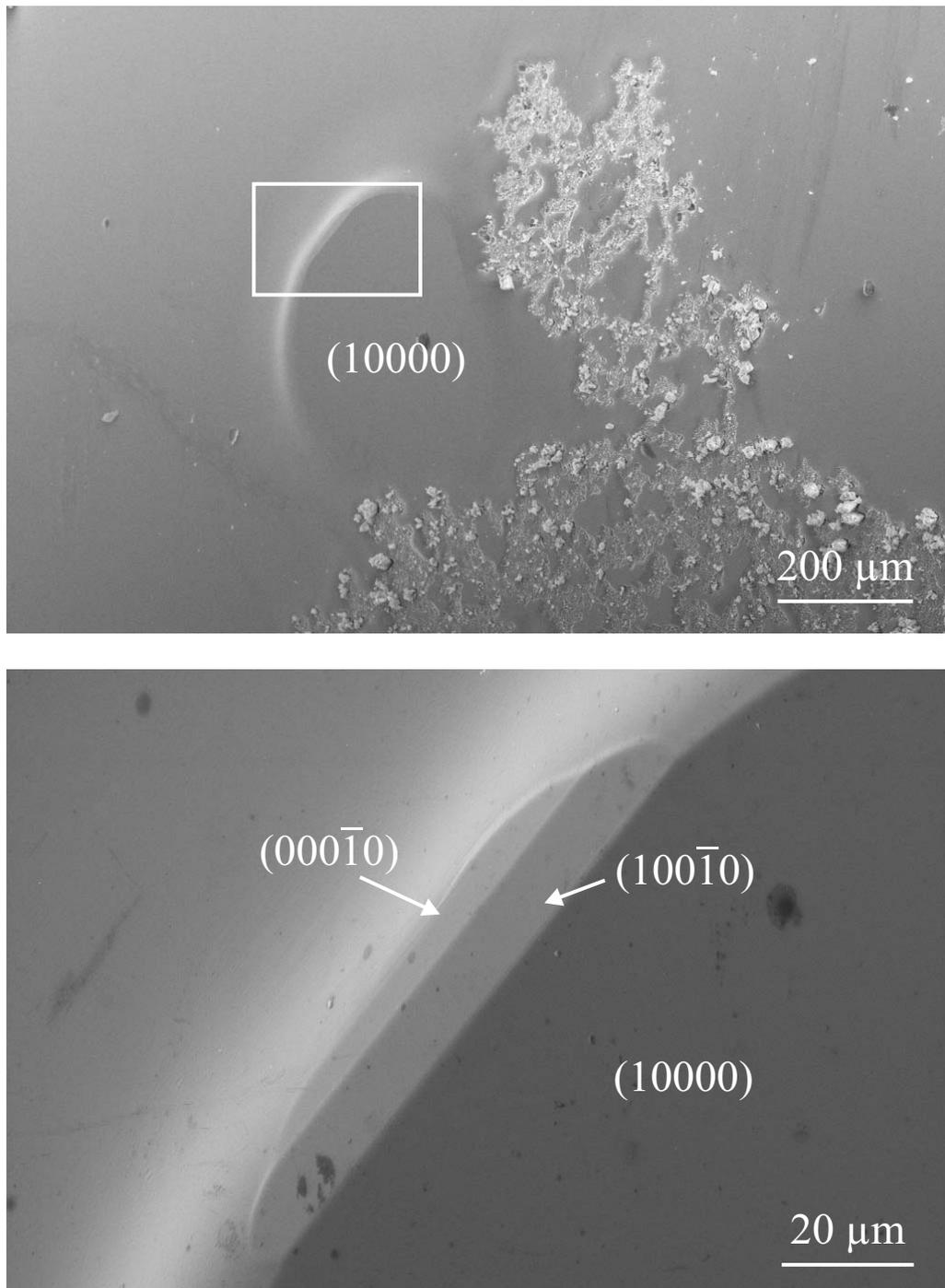


Abb. 9.15: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme: An der Zweiphasengrenze l - s wurden beide Formen des dekadagonalen Prismas $\{10000\}$ und $\{10\bar{1}00\}$ gebildet (QX429; oben: Übersicht, unten: Detailansicht).

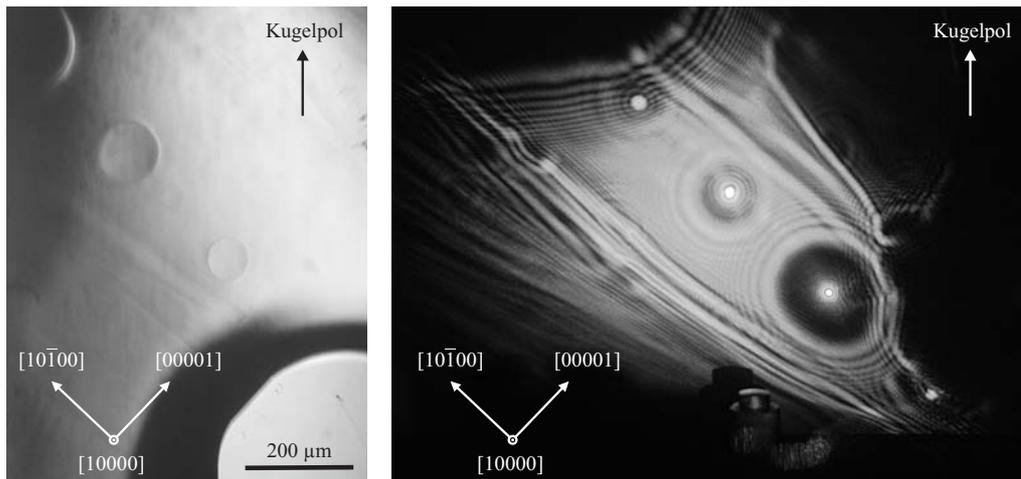


Abb. 9.16: Mit einem Lasergoniometer wurden die Winkel der Reflexe der einzelnen Flächen bestimmt.

in der weitere ebene Flächen zu erkennen sind. Entsprechend ihrer Neigung bezüglich der Zone $\langle 00001 \rangle$ lassen sie sich ebenfalls dem Flächenverband dieser Zone zuordnen. In den mit Oxiden bedeckten Bereichen der Oberfläche lassen sich weitere ebene Bereiche identifizieren. In der Vergrößerung (Abb. 9.17) erkennt man auch hier in der Zone $\langle 00001 \rangle$ liegende Prismenflächen der Formen $\{10000\}$ und $\{10\bar{1}00\}$.

Mit diesem Experiment wurde gezeigt, dass ein Kugelwachstumsexperiment in einem inkongruent schmelzenden, intermetallischem System durchgeführt werden kann. Das Tempern in der Nähe der Liquidustemperatur führt zu einer partiellen Zersetzung der dekadagonalen Phase in die korrespondierende flüssige Phase. Das weitere Wachstum von Flächen wird aus der Schmelzschicht ermöglicht. Die zur Kristallisation treibende Kraft resultiert aus dem Verdampfen von Aluminium aus der Schmelzschicht, was zu einer Erhöhung der Liquidustemperatur führt. Neben der als Wachstumsform bekannten Form des dekadagonalen (Haupt-) Prismas $\{10000\}$ wurde hier auch das dekadagonale (Neben-) Prisma $\{10\bar{1}00\}$ als Wachstumsform an der Zweiphasengrenze zwischen flüssiger und fester Phase gebildet. Facetten *geneigter* Formen konnten unter diesen Bedingungen nicht beobachtet werden. Da weite Bereiche der betreffenden Orientierungen von Oxiden bedeckt waren, ist der Beweis ihres Nichtauftretens noch nicht zwingend erbracht.

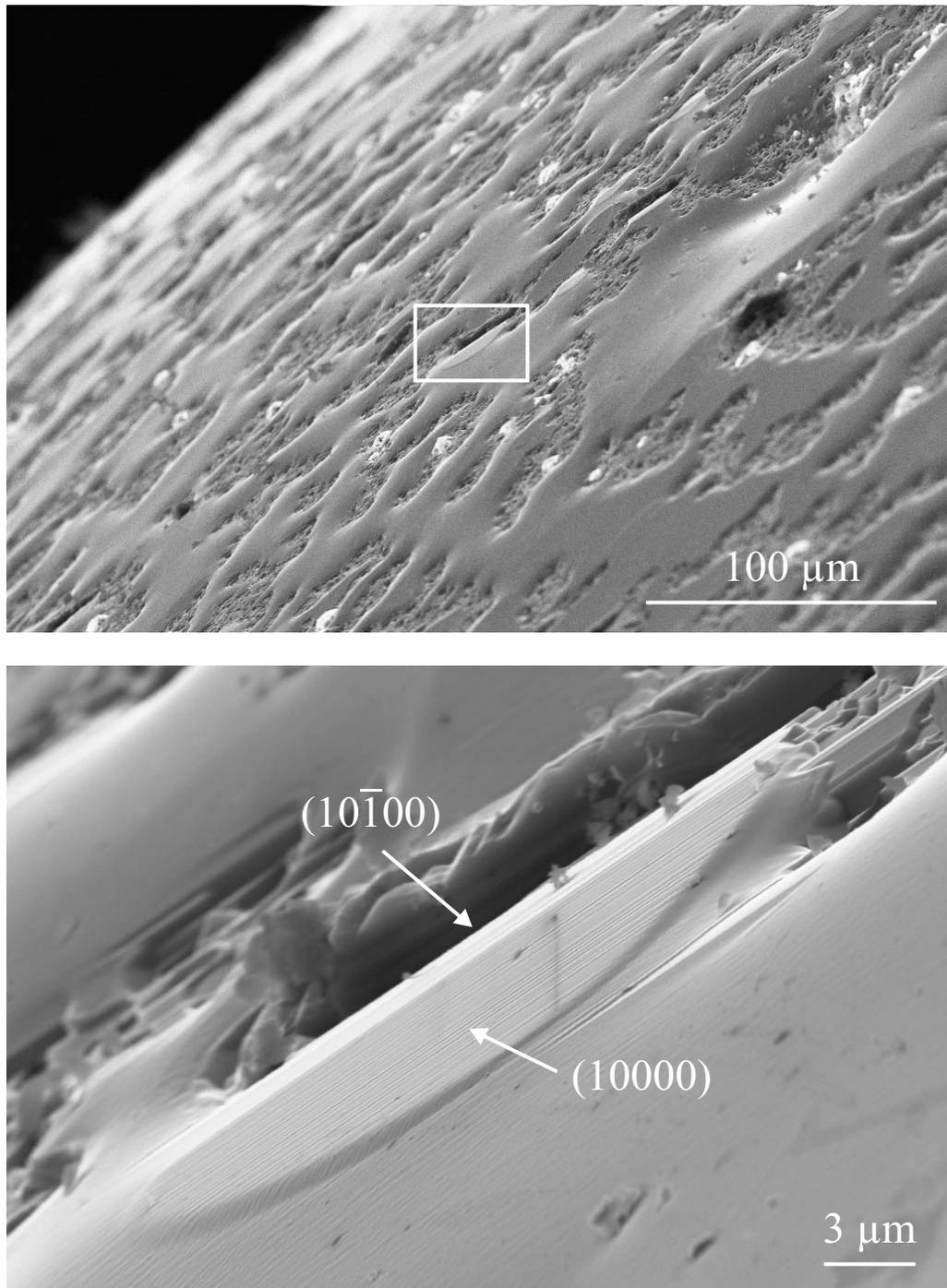


Abb. 9.17: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme: Die Prismenflächen der Formen $\{10000\}$ und $\{10\bar{1}00\}$ können auf der Kugeloberfläche im Bereich der Zone $[00001]$ gefunden werden (QX429; oben: Übersicht, unten: Detailansicht).

10 Kontaktwinkel und Oberflächenenergie

An präparierten (00001)-, (10000)- und (10 $\bar{1}$ 00)-Flächen dekadonaler Quasikristalle der Zusammensetzung d -Al₇₂Co₉Ni₁₉ wurden Kontaktwinkelmessungen durchgeführt. Aus diesen Messungen konnte die *flächenspezifische* Oberflächenenergie niedrigindizierter Flächen der dekadonalen Phase bestimmt werden. In der Literatur [Dub98] sind anomal große Werte für den Kontaktwinkel von Wasser auf quasikristallinen Substraten angegeben. Weiter sind lediglich Bestimmungen der Oberflächenenergie von polykristallinen ikosaedrischen Quasikristallen und Approximanten der Systeme Al-Cu-Fe, Al-Cr-Fe und Al-Mn-Pd bekannt [Dub04], sodass hier erstmalig auf ausgedehnten, einkristallinen Proben gemessen werden konnte. Bei den Messungen unter Umgebungsbedingungen kann die Entstehung einer Oxidschicht auf den präparierten Proben nicht vermieden werden, sodass die ermittelten Werte für die Oberflächenenergien unter diesem Aspekt kritisch betrachtet werden müssen.

10.1 Grundlagen

Die Oberflächenenergie σ einer Phase stellt das Energieäquivalent dar, welches zum Aufbrechen von Bindungen einer definierten Oberfläche gegen ein Vakuum aufgewendet werden muss. Mit γ_{ij} ist die Grenzflächenspannung zwischen miteinander in Kontakt stehenden Phasen i und j beschrieben. Wie bereits in Kap. 3 erwähnt, hat die Oberflächenenergie σ_s einen direkten Einfluss auf das Kristallwachstum einer bestimmten Kristallorientierung [$h_1h_2h_3h_4h_5$]. Eine dicht besetzte, atomar glatte Fläche bietet nur wenige Anlagerungspositionen für weitere Bauelemente, und das weitere Wachstum erfolgt über die Bildung von Flächenkeimen. Solche Flächen zeigen eine geringe Oberflächenenergie und eine geringe parallele Verschiebungsgeschwindigkeit bzw. Wachstumsgeschwindigkeit. Dagegen bieten weniger dicht besetzte Flächen eine große Zahl an Anlagerungsmöglichkeiten (*kink*-Positionen), an denen das weitere Wachstum als wiederholbarer Schritt geschieht. Diese Flächen zeigen eine hohe Oberflächenenergie und eine hohe Verschiebungsgeschwindigkeit. Flächen mit einer hohen Verschiebungsgeschwindigkeit werden im weiteren Verlauf des Wachstums von Flächen mit einer geringeren Verschiebungsgeschwindigkeit unterdrückt und treten morphologisch weniger häufig in Erscheinung. Mit den Kontaktwinkelmessungen zur Bestimmung der *flächenspezifischen* Oberflächenenergie $\sigma_s(h_1h_2h_3h_4h_5)$ wurde untersucht, ob die Flächen des dekadonalen (Neben-) Prismas {10 $\bar{1}$ 00}, wie in den CZOCHRALSKI-Züchtungsexperimenten beobachtet, aus energetischen Gründen nicht als singuläre Grenzfläche an der Zweiphasengrenze l - s auftreten.

Während die Oberflächenspannung von Flüssigkeiten gegen eine Gasphase der direkten Messung zugänglich ist, kann die Oberflächenspannung eines Festkörpers nur indirekt gemessen werden.

Dazu wird das unterschiedliche Benetzungsverhalten einer festen Phase durch verschiedene Flüssigkeiten genutzt, d.h. die Oberflächenspannung eines Festkörpers charakterisiert einzelne, isolierte Flüssigkeiten. Die freie Tropfenform und -größe wird von der Oberflächenspannung des Festkörpers bestimmt. Ein Flüssigkeitstropfen auf einer *ideal glatten* Oberfläche bildet an seinem Rand eine Grenzlinie, an welcher die drei beteiligten Phasen *v-l-s* miteinander in Kontakt stehen (Abb. 10.1). Die Tropfenform wird durch die herrschenden Oberflächenspannungen σ_l und σ_s sowie die Grenzflächenspannung γ_{ls} bestimmt und in dem (messbaren) Kontaktwinkel θ ausgedrückt. Es bedeuten

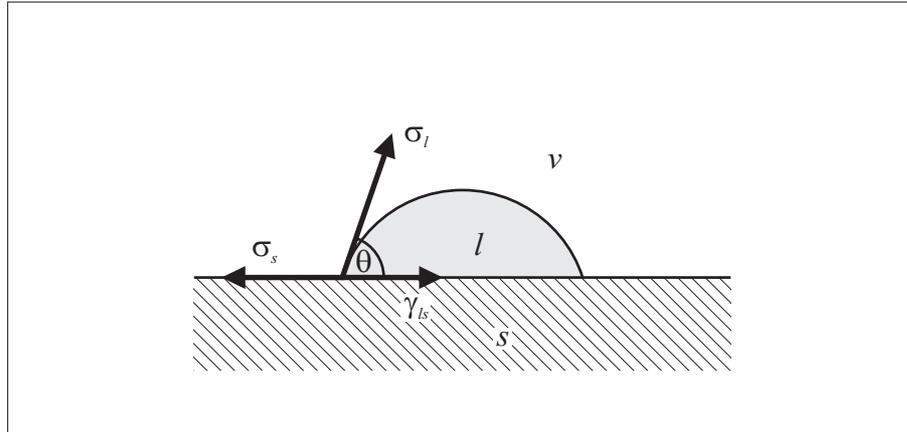


Abb. 10.1: An der Dreiphasengrenzlinie *v-l-s* bestimmen die Grenz- und Oberflächenspannungen den Kontaktwinkel θ , über welchen die Oberflächenspannung von Festkörpern σ_s bestimmt werden kann.

σ_s und σ_l die Oberflächenspannungskomponenten der festen (*s*) sowie der flüssigen (*l*) Phase und mit γ_{ls} ist die Grenzflächenspannung zwischen fester und flüssiger Phase beschrieben.

Der Berechnung der Oberflächenenergie aus den gemessenen Kontaktwinkeln liegt die Methode des *liegenden Tropfens*¹ zu Grunde. Hier wird die Testflüssigkeit als kleiner Tropfen auf eine nivelierte und möglichst glatte Oberfläche abgelegt. Man kann dabei verschiedene Möglichkeiten der Messung des Kontaktwinkels an dem Tropfen unterscheiden. Zum einen kann der Kontaktwinkel an einem *statischen Tropfen* gemessen werden. Der Tropfen wird vor der Messung erzeugt und hat während der Messung ein konstantes Volumen. Zum anderen kann die Kontaktwinkelbestimmung an einem *dynamischen Tropfen* erfolgen. Dabei wird während der Tropfenvergrößerung bzw. der Tropfenverkleinerung der *Fortschreitwinkel* bzw. der *Rückzugswinkel* an der Dreiphasengrenzlinie ständig neu gebildet und gemessen. Im Folgenden wird nach der Methode des *statischen Tropfens* vorgegangen.

Obwohl sich das Volumen des abgelegten Tropfens während der Messung nicht mehr ändert, muss der sich zu Beginn der Messung einstellende Kontaktwinkel nicht konstant bleiben. Verschiedene Wechselwirkungen wie z.B. Diffusionsvorgänge zwischen fester und flüssiger Phase chemische Reaktionen zwischen Festkörper und Testflüssigkeit an der Grenzfläche können eine zeitliche Veränderung des Kontaktwinkels bewirken. Die zeitliche Änderung des Kontaktwinkels bei dieser

¹auch: *sessile drop*

Methode kann jedoch genutzt werden, um z.B. die Bildung einer Oxidschicht auf der Probenoberfläche zu beobachten, wenn die Messungen über einen Zeitraum verteilt erfolgen. Ein Vorteil bei der Messung des statischen Tropfens ist die Tatsache, dass die Kapillare nach dem Platzieren des Tropfens entfernt wird. So wird die Tropfenform während der Messung nicht verzerrt, womit Verfahren zur Auswertung der gesamten Tropfenkontur zur Anwendung kommen können.

Zur Bestimmung des Kontaktwinkels ist das Bild eines Tropfens auf einer Festkörperoberfläche nötig. Das Auswerteprogramm bestimmt aus den Graustufenwerten der einzelnen Bildpixel die tatsächliche Tropfenkontur (2. Ableitung des Helligkeitsprofils) sowie die Kontaktlinie mit der Festkörperoberfläche als Basislinie. Der Kontaktwinkel θ wird als $\tan\theta$ in dem Schnittpunkt der Konturlinie mit der Basislinie ermittelt.

10.1.1 Bestimmung der Oberflächenenergie

Nach OWENS, WENDT, RABEL und KAEUBLE lässt sich die Oberflächenspannung jeder Phase immer in einen *polaren* Anteil und einen *dispersiven* Anteil aufspalten [Rab71, Owe69]. Die Ursache der polaren Wechselwirkung liegt in den unterschiedlichen Elektronegativitäten der einzelnen Atomsorten eines Moleküls, womit sich permanente Dipole einstellen. Die dispersive Komponente entsteht durch temporäre, unsymmetrische Ladungsverteilungen und ist zwischen allen Molekülen wirksam. Mit Gl. 10.1 ist diese Aufspaltung für die flüssige Phase (l) beschrieben und Gl. 10.2 gibt dieses Verhältnis für die feste Phase (s) wieder:

$$\sigma_l = \sigma_l^P + \sigma_l^D \quad (10.1)$$

$$\sigma_s = \sigma_s^P + \sigma_s^D \quad (10.2)$$

Die Indices P und D kennzeichnen die polare und die dispersive Komponente. Die Grenzflächenspannung γ_{ls} ergibt sich nach OWENS, WENDT, RABEL und KAEUBLE (Gl. 10.3) aus:

$$\gamma_{ls} = \sigma_s + \sigma_l - 2 \cdot \left(\sqrt{\sigma_s^D \cdot \sigma_l^D} + \sqrt{\sigma_s^P \cdot \sigma_l^P} \right) \quad (10.3)$$

Der Ausdruck in Gleichung 10.3 wird auch als *geometrisches Mittel* bezeichnet, welches auf unpolare Systeme angewendet wird. Daneben kann mit Gl. 10.4 nach WU mit dem *harmonischen Mittel* die Oberflächenspannung niederenergetischer Systeme bestimmt werden [Wu73]:

$$\gamma_{ls} = \sigma_s + \sigma_l - 4 \cdot \frac{\sigma_s^D \cdot \sigma_l^D}{\sigma_s^D + \sigma_l^D} - 4 \cdot \frac{\sigma_s^P \cdot \sigma_l^P}{\sigma_s^P + \sigma_l^P} \quad (10.4)$$

Zur Charakterisierung hochenergetischer Systeme wird das *geometrisch-harmonische Mittel* angewendet, welches mit Gl. 10.5 beschrieben ist:

$$\gamma_{ls} = \sigma_s + \sigma_l - 2 \cdot \left(\sqrt{\sigma_s^D \cdot \sigma_l^D} \right) - 4 \cdot \frac{\sigma_s^P \cdot \sigma_l^P}{\sigma_s^P + \sigma_l^P} \quad (10.5)$$

Mit der Kenntnis der polaren und der dispersiven Komponente einer Phase kann die polare und dispersive Komponente der zweiten Phase (hier: der festen Phase) durch Messung des Kontaktwinkels θ bestimmt werden. Nach YOUNG ergibt sich die Oberflächenspannung σ_s eines Festkörpers aus [You05]:

$$\sigma_s = \gamma_{ls} + \sigma_l \cdot \cos\theta \quad (10.6)$$

Hier bedeuten σ_s und σ_l die Oberflächenspannungskomponenten der festen (s) sowie der flüssigen (l) Phase und mit γ_{ls} ist die Grenzflächenspannung zwischen fester und flüssiger Phase beschrieben. Der Kontaktwinkel θ entspricht dem Winkel zwischen den Vektoren σ_l und γ_{sl} und wird auch als Rand-, YOUNG- oder Benetzungswinkel bezeichnet. Weiter gilt für Kontaktwinkel $90^\circ < \theta < 180^\circ$ immer $\sigma_s - \gamma_{ls} < 0$; diese Differenz ist die Benetzungsspannung. Der Kontaktwinkel kann Werte $0^\circ < \theta < 180^\circ$ annehmen, wobei der konkrete Wert für θ ein Maß für die Benetzbarkeit einer Oberfläche durch eine Flüssigkeit darstellt, d.h. der Grad der Benetzung ist dem Kontaktwinkel umgekehrt proportional. So entspricht der Fall $\theta = 0^\circ$ einer vollständigen Benetzung (totale Spreitung) und der Fall $\theta = 180^\circ$ einer vollständigen Nichtbenetzung, wobei beide Extreme in natürlichen Systemen nicht beobachtet werden. Aus den Gleichungen 10.3 und 10.6 folgt die Beziehung (Gl. 10.7):

$$\underbrace{\frac{\cos \theta + 1}{2} \cdot \frac{\sigma_l}{\sqrt{\sigma_l^D}}}_y = \underbrace{\sqrt{\sigma_s^P}}_m \cdot \underbrace{\sqrt{\frac{\sigma_l^P}{\sigma_l^D}}}_x + \underbrace{\sqrt{\sigma_s^D}}_n \quad (10.7)$$

Mit den bekannten Werten für σ_l , σ_l^D und σ_l^P für (mindestens) zwei verschiedene Testflüssigkeiten (Wasser, Dijodmethan) können die Werte σ_s , σ_s^D und σ_s^P auf einfache Weise berechnet werden, da die Gleichung in der Form der allgemeinen Geradengleichung $y = mx + n$ vorliegt. Die Ermittlung der polaren und dispersiven Komponente der Oberflächenenergie ist so mit Hilfe einer einzigen linearen Regression von Kontaktwinkeldaten verschiedener Testflüssigkeiten möglich [Rab71].

10.1.2 Oberflächenpräparation

Aus Einkristallen der Zusammensetzung $d\text{-Al}_{72}\text{Co}_9\text{Ni}_{19}$ wurden (00001)-, (10000)- und (10 $\bar{1}$ 00)-Oberflächen mit einem Flächeninhalt von jeweils ca. (1.5 – 2.0) cm² präpariert. Tab. 10.1 zeigt die Herkunft und Orientierung der Proben. Nach dem planparallelen Schleifen wurden die Oberflächen

Probe	Kristall	Fläche
1	QX132-4	(00001)
2	QX134-3	(10000)
3	QX140-2	(10 $\bar{1}$ 00)

Tab. 10.1: Herkunft der Proben für die Kontaktwinkelmessungen und Zuordnung der Oberflächenorientierungen.

mit SiC-Suspensionen und Diamantpaste bis zu einer minimalen Korngröße von 0.25 μm poliert. Den abschließenden Schritt in der Oberflächenpräparation stellte eine chemische Wischpolitur mit einer kolloidalen SiO₂-Suspension (Syton, Fa. Struers) und das Abspülen der Politurrückstände mit Ethanol (p.a.) dar. Zwischen den zeitlich verteilt liegenden Kontaktwinkelmessungen wurden die durch die Messflüssigkeiten kontaminierten Oberflächen durch die Behandlung mit der Wischpolitur wieder in ihren ursprünglichen Zustand versetzt.

10.1.3 Kontaktwinkelmessungen

Die Kontaktwinkelmessungen wurden mit einem Kontaktwinkelgoniometer DSM100 (Fa. Krüss GmbH, Hamburg) durchgeführt, zur Auswertung stand das Softwarepaket DSA-10 (Version 1.80) zur Verfügung. In Abb. 10.2 sind der Aufbau des Kontaktwinkelgoniometers sowie das Messprinzip schematisch dargestellt: Die Probe ① befindet sich auf einem höhenverstellbaren Probenstisch ②, auf dem die Probenoberfläche in die optische Achse (o. A.) des Systems justiert werden kann. Mit Hilfe von zwei getrennten Kapillaren ③ werden die beiden Testflüssigkeiten (Wasser und Dijodmethan) in Form kleiner Tropfen ④ auf der Probenoberfläche abgesetzt. Die Beobachtung der Tropfenform erfolgt im Gegenlicht ⑤ über eine CCD-Kamera ⑥. In Abb. 10.3 ist gezeigt, wie die Tropfenform für verschiedene Testflüssigkeiten auf einer (10 $\bar{1}$ 00)-Oberfläche gebildet wird (links: Wasser, rechts: Dijodmethan) Die Messungen wurden bei Raumtemperatur und unter Normal-

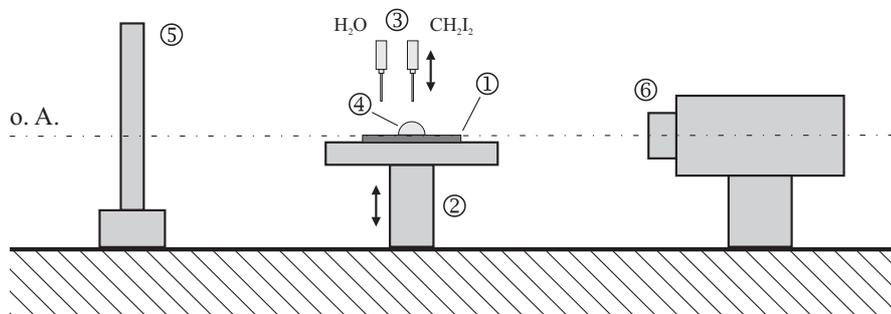


Abb. 10.2: Aufbau des Kontaktwinkelgoniometers und Darstellung des Messprinzips (schematisch).

atmosphäre durchgeführt, da unter den Umgebungsbedingungen bei der Solidustemperatur der festen Phase ($T_S \approx 1100^\circ\text{C}$) eine Bestimmung des Kontaktwinkels unter Verwendung von Testflüssigkeiten nicht möglich ist. Es resultiert eine zeitliche Änderung der Oberflächenenergie und damit des Kontaktwinkels aufgrund einer Oxidschicht, welche sich auf der präparierten Oberfläche bildet. Diese Oxidschicht wird in der Literatur als eine (amorphe) Al₂O₃-Schicht beschrieben, unter deren Einfluss die Oberfläche des Quasikristalls einen zunehmend dispersiven Charakter gewinnt [Dub04].

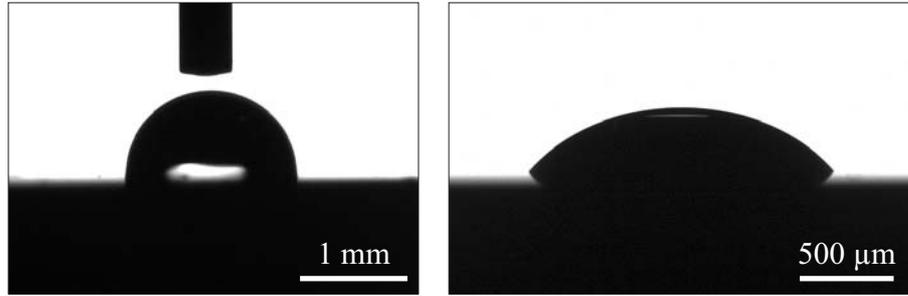


Abb. 10.3: Kontaktwinkel bei unterschiedlichen Testflüssigkeiten: $\theta_{\text{H}_2\text{O}} \approx 91^\circ$, polarer Anteil (links), $\theta_{\text{CH}_2\text{I}_2} \approx 55^\circ$, dispersiver Anteil (QX140, Fläche (10 $\bar{1}$ 00)).

In Tab. 10.2 sind die für die beiden Testflüssigkeiten gemessenen Kontaktwinkel auf den unterschiedlichen Oberflächen gezeigt. Neben den polaren (P) und dispersiven Komponenten (D) der Oberflächenenergie ist die berechnete (Gesamt-) Oberflächenenergie der dekadagonalen Phase angegeben.

Fläche ($h_1h_2h_3h_4h_5$)	Alter [Zeit]	Kontaktwinkel		Oberflächen-		gesamt OF- energie [mN/m]
		θ [°]		energie [mN/m]		
		H ₂ O	CH ₂ I ₂	P	D	
(00001)	1 h	(88.1±2.7)	(41.2±0.9)	(2.3±0.1)	(36.9±0.2)	(39.3±0.3)
(00001)	7 d	(97.9±1.2)	(54.6±3.2)	(0.9±0.1)	(30.7±0.7)	(31.7±0.8)
(00001)	70 d	(88.1±0.5)	(46.1±0.5)	(2.7±0.0)	(34.2±0.1)	(36.9±0.1)
(10000)	1 h	(88.8±0.0)	(40.0±0.9)	(2.0±0.0)	(37.8±0.2)	(39.8±0.3)
(10000)	7 d	(91.6±0.7)	(43.1±0.4)	(1.5±0.0)	(36.6±0.1)	(38.1±0.1)
(10000)	70 d	(84.6±0.6)	(50.9±0.3)	(4.5±0.0)	(30.7±0.0)	(35.3±0.1)
(10 $\bar{1}$ 00)	1 h	(86.8±5.7)	(39.5±1.7)	(2.5±0.2)	(37.7±0.4)	(40.2±0.6)
(10 $\bar{1}$ 00)	7 d	(89.7±1.4)	(50.8±2.7)	(2.7±0.1)	(31.7±0.6)	(34.4±0.7)
(10 $\bar{1}$ 00)	70 d	(91.2±0.1)	(47.7±0.0)	(2.0±0.0)	(33.8±0.0)	(35.8±0.0)

Tab. 10.2: Gemessene Kontaktwinkel θ für Wasser und Dijodmethan auf den verschiedenen Flächen. Angegeben sind polare (P) und disperse Komponenten (D) der Oberflächenenergie sowie die berechnete (Gesamt-) Oberflächenenergie für unterschiedliche Probenalter.

10.2 Oberflächenenergie

Aus den gemessenen Kontaktwinkeldaten für die Testflüssigkeiten Wasser und Dijodmethan wurde die (Gesamt-) Oberflächenenergie für verschiedene Kristallorientierungen der dekadagonalen Phase mit der Zusammensetzung $d\text{-Al}_{72}\text{Co}_9\text{Ni}_{19}$ bestimmt (vgl. Tab. 10.2).

Zur Bestimmung des Einflusses der Oxidschicht auf die Oberflächenenergie der jeweiligen Kristallorientierung wurden die Kontaktwinkelmessungen in definierten Zeitabständen durchgeführt. Die erste Messung erfolgte eine Stunde nach der Präparation der Oberfläche während die zweite und dritte Messung im Abstand von sieben Tagen und 70 Tagen erfolgten. In Abb. 10.4 sind die gemessenen Kontaktwinkel und die berechneten Oberflächenenergien für jede Fläche gegen das Probenalter seit der Präparation aufgetragen. Unmittelbar nach der Präparation der Oberfläche (Probenalter: 1 h) kann man für die zehnzählige Fläche (00001) und die zweizählige Fläche (10000) vergleichbare Oberflächenenergien von (39.3 ± 0.3) bzw. (39.8 ± 0.3) mN/m messen, während für die zweizählige Fläche ($10\bar{1}00$) eine geringfügig höhere Oberflächenenergie von (40.2 ± 0.6) mN/m bestimmt wird. Der Vergleich der gemessenen Kontaktwinkel aller Flächenorientierungen zeigt, dass für die dispersive Komponente (Dijodmethan) wesentlich kleinere Kontaktwinkel im Bereich $(40.0 \pm 0.9)^\circ < \theta_{\text{CH}_2\text{I}_2} < (54.6 \pm 3.2)^\circ$ und damit ein größerer Anteil an der Oberflächenenergie bestimmt werden als für die polare Komponente (Wasser), für welche die gemessenen Kontaktwinkel im Bereich $(84.6 \pm 0.6)^\circ < \theta_{\text{H}_2\text{O}} < (97.9 \pm 1.2)^\circ$ liegen. In der Literatur sind Kontaktwinkel für Wasser auf ikosaedrischen Al-Mn-Pd-Quasikristallen in einem Bereich von $90^\circ < \theta_{\text{H}_2\text{O}} < 100^\circ$ angegeben, der Kontaktwinkel für Wasser auf Aluminium wird unter den gleichen Umgebungsbedingungen mit $\theta_{\text{H}_2\text{O}} \approx 70^\circ$ angegeben [Dub04]. Mit zunehmendem Probenalter nimmt die (Gesamt-) Oberflächenenergie aller Flächen ab, wobei die Messwerte für ein Probenalter von sieben Tagen von dem Trendverhalten abweichen. Diese Abweichung kann mit der starken Abhängigkeit von der Präparationsweise erklärt werden. Nach 70 Tagen zeigen die beiden zweizähligen Flächen (10000) und ($10\bar{1}00$) vergleichbare Werte für die Oberflächenenergie, während für die zehnzählige Fläche (00001) eine geringfügig höhere Oberflächenenergie bestimmt wird. Hier liegt die Vermutung nahe, dass auf den präparierten Flächen unter Umgebungsbedingungen eine Oxidschicht wächst, welche mit der Zeit den Charakter der Oberfläche zunehmend bestimmt. Das Wachstumsverhalten auf der zehnzähligen Fläche kann von dem auf den zweizähligen Flächen unterschieden werden.

Der Vergleich der Oberflächenenergien der beiden dekadagonalen Prismen zeigt eine geringere Oberflächenenergie für die Flächen des dekadagonalen (Haupt-) Prismas {10000} als für die des dekadagonalen (Neben-) Prismas $\{10\bar{1}00\}$. Damit kann für die Flächen {10000} eine geringere parallele Verschiebungsgeschwindigkeit als für die Flächen $\{10\bar{1}00\}$ angenommen werden. Diese Annahme geht mit der Beobachtung aus den CZOCHRALSKI-Züchtungsexperimenten (Kap. 6) konform, in denen Flächen des dekadagonalen (Neben-) Prismas $\{10\bar{1}00\}$ an der Zweiphasengrenze l - s nicht als singuläre Wachstumsflächen beobachtet werden können. Diese Form tritt dagegen in dem in Kap. 9 beschriebenen Kugelwachstumsexperiment morphologisch in Erscheinung. Hier wurde das weitere Wachstum eines sphärisch präparierten Substrates beobachtet. Unter diesen Bedingungen konnte erstmals das Auftreten von Flächen der Form des dekadagonalen (Neben-) Prismas $\{10\bar{1}00\}$ als singuläre, an der Zweiphasengrenzfläche l - s gebildete Wachstumsflächen beobachtet werden. Es bleibt

10 Kontaktwinkel und Oberflächenenergie

zu klären, ob die singulären Flächen $\{10\bar{1}00\}$ unter den Bedingungen des Kugelwachstumsexperimentes bei dem weiteren Wachstum von den Flächen der Form $\{10000\}$ unterdrückt werden.

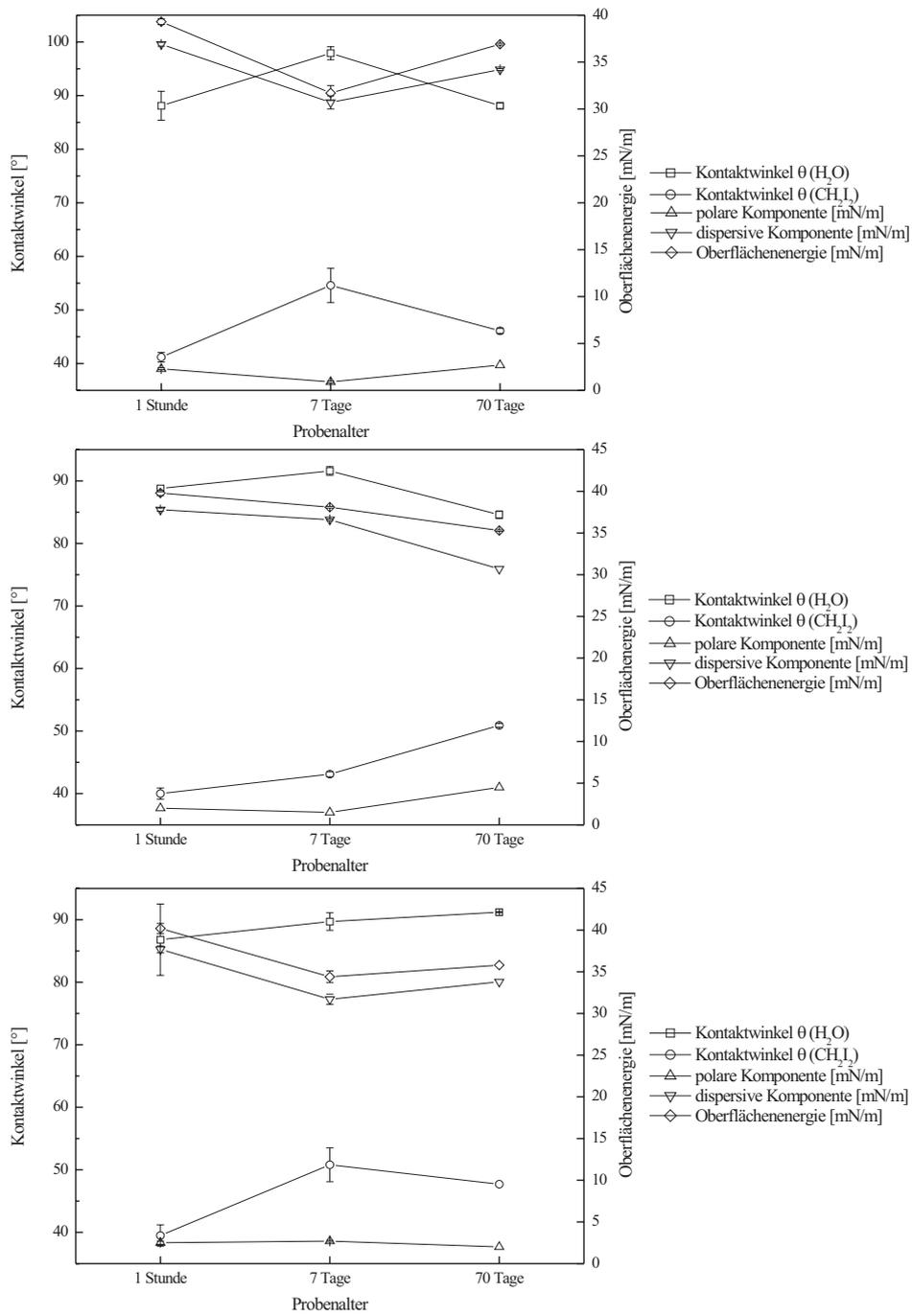


Abb. 10.4: Auftragung der gemessenen Kontaktwinkel und die berechneten Oberflächenenergien gegen das Probenalter für die (0001)-, (1000)- und (10 $\bar{1}$ 00)-Fläche.

11 Diskussion der Ergebnisse

In der vorliegenden Arbeit wurden Experimente zur Morphologie sowie zur Wachstumskinetik dekagonaler Al-Co-Ni-Quasikristalle durchgeführt. Für alle Experimente in dem System Al-Co-Ni wurden wegen einer besseren Vergleichbarkeit der Ergebnisse Schmelzen der Zusammensetzung $\text{Al}_{66}\text{Co}_6\text{Ni}_{17}$ gewählt, mit welcher die korrespondierende dekagonale Phase der Zusammensetzung $d\text{-Al}_{72}\text{Co}_9\text{Ni}_{19}$ im Gleichgewicht steht. Es wurden ebenfalls einige Züchtungsexperimente zum Wachstum großer dekagonaler Al-Co-Cu-Quasikristalle durchgeführt, da auch diese Phase ein kinetisch bedingtes, stark anisotropes Wachstumsverhalten zeigt.

11.1 Morphologie

Aus früheren CZOCHRALSKI-Züchtungsexperimenten ist das anisotrope Wachstumsverhalten der dekagonalen Al-Co-Ni-Quasikristalle bekannt. Dabei ist die Wachstumsgeschwindigkeit der zehnzähligen Kristallorientierung $[00001]$ deutlich höher als die der beiden symmetrisch nicht äquivalenten zweizähligen Kristallorientierungen $[10000]$ und $[10\bar{1}00]$. Je nach vorgegebener Kristallorientierung ergibt sich ein näherungsweise rotationssymmetrischer (Ziehrichtung $\parallel [00001]$) oder ovaler Querschnitt (Ziehrichtung $\parallel [10000]$ bzw. $[10\bar{1}00]$) des wachsenden Kristalls an der Zweiphasengrenze l - s . An der Dreiphasengrenzlinie v - l - s konnte die Bildung von Flächen der Formen des Pinakoids $\{00001\}$, der dekagonalen Prismen $\{10000\}$ und $\{10\bar{1}00\}$ sowie der dekagonalen Dipyramiden $\{0\bar{1}\bar{1}01\}$ und $\{10\bar{1}02\}$ beobachtet werden. Bei den Formen der dekagonalen Dipyramide $\{h_1h_2h_3h_4h_5\}$ mit $h_5 \neq 0$ handelt es sich um die morphologische Entsprechung der sogenannten *inclined net planes*. Ihnen galt das besondere Interesse, da sie eine Verbindung zwischen den unterschiedlichen Ordnungsprinzipien der periodischen Stapelung entlang der zehnzähligen Achse $[00001]$ sowie der quasiperiodischen Anordnung in Richtung der zweizähligen Achsen $[10000]$ und $[10\bar{1}00]$ darstellen.

11.1.1 CZOCHRALSKI-Züchtungs- und Substratexperimente

System Al-Co-Ni

In dieser Experimenterserie wurde die Wachstumsmorphologie dekagonaler Quasikristalle der Zusammensetzung $d\text{-Al}_{72}\text{Co}_9\text{Ni}_{19}$ untersucht. Als Wachstumsrichtungen wurden die periodische Richtung $[00001]$, die beiden symmetrisch nicht äquivalenten, quasiperiodischen Richtungen $[10000]$ und $[10\bar{1}00]$ sowie die bezüglich der zehnzähligen Achse *geneigten* Richtungen $[0\bar{1}\bar{1}01]$ und $[10\bar{1}02]$

gewählt. Anhand der Morphologie der Phasengrenze l - s der nach der CZOCHRALSKI-Methode gezüchteten Einkristalle wurde untersucht, welche der kristallographischen Formen $\{h_1h_2h_3h_4h_5\}$ als Wachstumsflächen W auftreten.

In allen Züchtungsexperimenten konnte schon während des Wachstums die Bildung singulärer Flächen auf der Kristalloberfläche beobachtet werden. Deren symmetrische Wiederholung konnte noch während des Experimentes Sicherheit über das erfolgreiche Ankeimen und damit das Aufrechterhalten des einkristallinen Wachstums geben. Bei diesen Flächen handelt es sich vor allem um das dekadonale (Haupt-) Prisma $\{10000\}$ und - deutlich schwächer ausgeprägt - das dekadonale (Neben-) Prisma $\{10\bar{1}00\}$, sodass bei einer Ziehrichtung parallel der zehnzähligen Achse $[00001]$ die Zehnzähligkeit deutlich zu erkennen ist (vgl. Kap. 6.3.1, Abb. 6.8). Bei der Züchtung parallel einer der beiden symmetrisch nicht äquivalenten zweizähligen Orientierungen $[10000]$ oder $[10\bar{1}00]$ hingegen zeigt sich die Wachstumsanisotropie, trotz der durch die Kristall- und Tiegelrotation in dem thermischen Feld aufgeprägten Rotationssymmetrie, in einem ovalen Querschnitt mit ausgebildeten $\{10000\}$ -Flächen sehr deutlich (vgl. Kap. 6.3.1, Abb. 6.13). Der ovale Querschnitt wird von der schnellwachsenden, zehnzähligen Kristallorientierung als große Halbachse sowie der jeweils anderen zweizähligen Kristallorientierung als kleinere Halbachse gebildet, welche in der Ebene der Wachstumsfront liegen. Seltener beobachtet wurden Facetten weiterer Formen. Sie weisen Poldistanzen von $\rho = 46.0^\circ$ bzw. $\rho = 60.4^\circ$ bezüglich der zehnzähligen Achse $[00001]$ auf und können so den *geneigten* Formen $\{10\bar{1}02\}$ und $\{0\bar{1}\bar{1}01\}$ zugeordnet werden. Diese beschriebenen morphologischen Merkmale auf dem Kristallmantel werden an der Dreiphasenkoexistenzlinie v - l - s (Meniskus) gebildet und stellen keinen direkten Hinweis auf die Bedeutung dieser Flächen als Wachstumsflächen dar.

Im Falle der Züchtungsrichtung parallel $[10000]$ tritt eine singuläre Fläche (10000) an der Zweiphasengrenze l - s als Wachstumsfläche W auf. Bei Züchtungsexperimenten parallel $[10\bar{1}00]$ hingegen kann an der Grenzfläche l - s keine singuläre $(10\bar{1}00)$ -Fläche beobachtet werden. Hier ist die Grenzfläche in einzelne, gegeneinander verkippte Flächen $\{10000\}$ zerfallen, deren Normalen um $+18^\circ$ bzw. -18° gegen die Züchtungsrichtung orientiert sind (vgl. Kap. 6.3.1, Abb. 6.17). Die unterschiedliche Morphologie der singulären Wachstumsfront (10000) und der komplex zusammengesetzten Wachstumsfront $(10\bar{1}00)$ findet sich auch auf mikroskopischer Ebene. Neuere STM- und MEM-Untersuchungen an präparierten (10000) - und $(10\bar{1}00)$ -Flächen haben gezeigt, dass sich die Oberfläche im ersten Fall in Form breiter, zueinander parallel orientierter Terrassen anordnet. Im zweiten Fall sind die Stufen auf der Oberfläche in einem Winkel von $\pm 18^\circ$ zueinander angeordnet und entsprechen dem dekadonalen (Haupt-) Prisma $\{10000\}$.

Die Frage nach Flächen, welche als Wachstumsflächen W im Kontakt mit der Schmelze morphologisch auftreten können, wurde auch auf Kristallorientierungen senkrecht zu den beobachteten Facetten *geneigter* Formen ausgedehnt, weshalb auch $[10\bar{1}02]$ - und $[0\bar{1}\bar{1}01]$ -orientierte Keime präpariert wurden. Das Wachstum in diesen Richtungen zeigt jeweils einen nicht rotationssymmetrischen, jedoch spiegelsymmetrischen Kristallquerschnitt. Hier wächst der Kristall am schnellsten parallel der Richtung der zehnzähligen Komponente $[00001]$ und ist dort durch das thermische Feld scharf begrenzt. Der übrige Umfang des Kristalls wird von Flächen des dekadonalen (Haupt-) Prismas $\{10000\}$ gebildet (vgl. Kap. 6.3.1, Abb. 6.19). Der Habitus von den entlang *geneigter* Orientierungen gezüchteten Kristallen zeigt eine deutliche Zunahme des Querschnitts in Richtung

der zehnzähligen Komponente $[00001]$ als Ergebnis der Anisotropie des Wachstums. Die Grenzfläche $l-s$, welche sich unter einer Züchtungsrichtung parallel einer *geneigten* Orientierung ausbildet, ist komplex zusammengesetzt. Die Komponente der zehnzähligen Achse $[00001]$ ist in dekadonale Nadeln zerfallen, während die Begrenzung senkrecht dazu von Flächen des dekadonalen (Haupt-) Prismas $\{10000\}$ gebildet wird. Bei der Züchtung parallel der Flächennormalen der dekadonalen Dipyramide $\{10\bar{1}02\}$ wird der facettierte Anteil der dekantierten Phasengrenze $l-s$ von um 36° gegeneinander verkippten Prismenflächen der Form $\{10000\}$ gebildet. Bei der Züchtung parallel der Flächennormalen der dekadonalen Dipyramide $\{0\bar{1}\bar{1}01\}$ beobachtet man ein qualitativ gleiches Ergebnis. Hier sind die Segmente von $\{10000\}$ -Flächen, verglichen mit der Züchtungsrichtung parallel $[10\bar{1}02]$, jedoch um 18° verdreht angeordnet (vgl. Kap. 6.3.1, Abb. 6.21 und Abb. 6.22).

In den Substratexperimenten wurden massive Keime (*Substrate*) eingesetzt, mit denen man eine großflächige Phasengrenze $l-s$ bei einer nur geringen Wachstumsdistanz erhält. Damit war mit einer mechanisch stabilen Anordnung die Möglichkeit zum Dekantieren der Zweiphasengrenze $l-s$ unter Anwendung hoher Kristallrotationsgeschwindigkeiten gegeben. Morphologische Details der ehemaligen Wachstumsfront sind so, ohne von auskristallisierter Restschmelze bedeckt zu sein, der Beobachtung *ex situ* zugänglich. In den CZOCHRALSKI-Züchtungsexperimenten entlang der zehnzähligen Achse $[00001]$ war dies nicht möglich, da die nach dem Trennen von Kristall und Schmelze an der Zweiphasengrenze anhaftende Restschmelze nicht schnell genug abfließen konnte und in jedem Fall in Form dekadonaler Hohnadeln, welche entsprechend der Symmetrievorgabe der Wachstumsfront auskristallisierten, die gesamte Zweiphasengrenzfläche $l-s$ bedeckten. Mit der Kombination des abrupten Trennens von Kristall und Schmelze und einer stark beschleunigten Kristallrotation konnte von einigen Bereichen der ehemaligen Grenzfläche $l-s$ die anhaftende Restschmelze noch vor dem Auskristallisieren abgeschleudert werden. Auf diesen von der Restschmelze befreiten Bereichen konnte im Fall der Züchtung entlang der zehnzähligen Achse $[00001]$ anstelle einer Facettierung eine gleichmäßig gekrümmte Oberfläche beobachtet werden. Da die freigelegte Oberfläche die zum Zeitpunkt der Wachstumsunterbrechung aktuelle Grenzfläche $l-s$ darstellt, kann daraus geschlossen werden, dass das Wachstum entlang der $[00001]$ -Orientierung nicht über ebenmäßige Flächen erfolgt. Stattdessen folgt die gleichmäßig gekrümmte Zweiphasengrenzfläche offensichtlich dem Verlauf der Liquidusisothermen, d.h. sie wird von dem Temperaturfeld in der Schmelze bestimmt (vgl. Kap. 8.1, Abb. 8.3). Das Wachstum entlang dieser Kristallorientierung muss demnach über eine atomar raue Grenzfläche erfolgen, die mit einer ausreichend hohen Anzahl an *kink*-Positionen eine hohe Wachstumsgeschwindigkeit ermöglicht.

In keinem der Experimente ist es gelungen, die Restschmelze rückstandsfrei von der ehemaligen Wachstumsfront durch Abschleudern zu entfernen. Es musste erkannt werden, dass es aus Gründen der Benetzung *prinzipiell* nicht möglich ist, die anhaftende Restschmelze vor dem Erstarren vollständig von der Zweiphasengrenzfläche $l-s$ zu entfernen. In allen Fällen waren jedoch einzelne Bereiche der dekantierten Phasengrenze der Beobachtung zugänglich, sodass die ursprüngliche Fragestellung nach der morphologischen Beschaffenheit der Wachstumsfront beantwortet werden konnte.

Als Fazit muss festgestellt werden, dass in allen untersuchten Orientierungen einzig Flächen des dekadonalen (Haupt-) Prismas $\{10000\}$ als Wachstumsflächen an der Zweiphasengrenze $l-s$ morphologisch in Erscheinung treten. Dort muss das Wachstum entsprechend über eine atomar glat-

te Grenzfläche erfolgen, womit die geringen parallelen Verschiebungsgeschwindigkeiten in diesen Orientierungen zu erklären sind. In allen anderen untersuchten Orientierungen wird die Grenzfläche $l-s$ ganz oder in weiten Teilen durch Anteile der Flächen des dekadagonalen (Haupt-) Prismas $\{10000\}$ gebildet, was bedeutet, dass die Form der Zweiphasengrenzfläche $l-s$ erheblich von dem Isothermenverlauf abweicht. Es treten entsprechende, über den Kristallquerschnitt variierende Unterkühlungen auf. Am stärksten treten diese Effekte beim Wachstum in bezüglich zur zehnzähligen Achse $[00001]$ geneigten Orientierungen auf. Das Züchten parallel der Orientierungen $[10\bar{1}02]$ und $[0\bar{1}\bar{1}01]$ ist aus diesem Grund nicht zu empfehlen, wenn auch das einkristalline Wachstum in diesen Experimenten realisiert werden konnte.

System Al-Co-Cu

In dem System d -Al-Co-Cu wurden erstmals erfolgreich Züchtungsexperimente zur Gewinnung großer Einkristalle durchgeführt. Frühere Züchtungsexperimente unter Ausnutzung der spontanen Keimbildung haben in keinem Fall zu einem einkristallinen Wachstum geführt. Es können große Unterkühlungen aufgebaut werden, die mit einem gleichgewichtsnahen Züchten nicht in Einklang zu bringen sind. Mit der Bildung der festen Phase bricht die aufgebaute Unterkühlung augenblicklich zusammen, was zu einem polykristallinen Wachstum führt. Vergleichbare Züchtungsexperimente in dem System d -AlCoNi legen den Schluss nahe, dass zur Bildung der dekadagonalen Phase in dem System d -AlCoCu eine größere dreidimensionale Keimbildungsarbeit aufgewendet werden muss. Auch Experimente unter Verwendung von in zehnzähliger Richtung $[00001]$ orientierter d -AlCoNi-Keime resultierten in einem polykristallinen Wachstum. Hier bricht die an der Zweiphasengrenze $l-s$ aufgebaute Unterkühlung zusammen und ein einkristallines Wachstum ist nicht möglich. Erst der Wechsel der Züchtungsrichtung zu Keimorientierungen einer der beiden symmetrisch nicht äquivalenten, langsamwachsenden Richtungen $[10000]$ und $[10\bar{1}00]$ brachte den gewünschten Erfolg und es gelang die Züchtung großer dekadogonaler Quasikristalle der Zusammensetzung $d\text{-Al}_{67.5}\text{Co}_{20.2}\text{Cu}_{12.3}$. Das erfolgreiche Züchten war jedoch erst nach einer Reduzierung der Ziehgeschwindigkeit auf einen Wert von $v_z = 0.05$ mm/h möglich. Bei Experimenten mit einer für die Züchtung von d -AlCoNi-Quasikristallen üblichen Ziehgeschwindigkeit von $v_z = 0.15$ mm/h ging der Kontakt zwischen Kristall und Schmelze großflächig verloren. Auf der dekantierten Grenzfläche $l-s$ zeigt sich ein zu den Ergebnissen der d -AlCoNi-Züchtungsexperimente analoges Bild: Als Wachstumsfläche W treten lediglich Flächen der Form $\{10000\}$ auf (vgl. Kap. 6.3.2, Abb. 6.26). Daraus kann geschlossen werden, dass das Wachstum der dekadogonalen Phase in dem System Al-Co-Cu entlang der beiden zweizähligen, symmetrisch nicht äquivalenten Kristallorientierungen $[10000]$ und $[10\bar{1}00]$ ebenfalls über atomar glatte Grenzflächen verläuft. Aus der dort zum Wachstum notwendigen Bildung von zweidimensionalen Flächenkeimen können die geringen parallelen Verschiebungsgeschwindigkeiten entlang dieser Orientierungen erklärt werden. Für die maximale Ziehgeschwindigkeit in dem System d -AlCoCu sind, verglichen mit dem System d -AlCoNi, engere kinetisch bedingte Limitierungen gesetzt. Dies und die Tatsache, dass erst das Wachstum parallel der langsamwachsenden, zweizähligen Orientierungen kontrollierbar ist, zeigt, dass sich in diesem System deutlich größere Unterkühlungen an der Zweiphasengrenze $l-s$ als im System d -Al-Co-Ni aufbauen. Daraus lässt sich schließen, dass in dem System d -Al-Co-Cu die Keimbildungsenergie höher ist als in dem System d -Al-Co-Ni. Auch hier wird bei dem schnellen Trennen von Kristall

und Schmelze beobachtet, dass die kinetische Grenze des Wachstums parallel der zweizähligen Orientierungen $[10000]$ und $[10\bar{1}00]$ bereits vor dem Einsetzen von Effekten der konstitutionellen Unterkühlung erreicht ist.

11.1.2 Kugelwachstumsexperiment

Ein Kugelwachstumsexperiment erlaubt das gleichzeitige Wachstum *aller* symmetrisch nicht äquivalenten Richtungen einer Kristallart. Im Anfangsstadium des weiteren Wachstums treten dabei alle in der betreffenden Kristallart möglichen kristallographischen Formen $\{h_1h_2h_3h_4h_5\}$ als ebene Kugelschnitte auf, während in fortgeschrittenen Stadien des Wachstums die Flächen mit einer hohen parallelen Verschiebungsgeschwindigkeit von jenen mit einer geringeren parallelen Verschiebungsgeschwindigkeit unterdrückt werden. Zur weiteren Kristallisation des sphärisch präparierten Substrates muss eine geeignete Nährphase sowie eine treibende Kraft gegeben sein.

Dieses präparatorisch und experimentell sehr aufwändige Experiment hat den Beweis erbracht, dass neben den Flächen des dekadagonalen (Haupt-) Prismas $\{10000\}$ auch Flächen des dekadagonalen (Neben-) Prismas $\{10\bar{1}00\}$ als Wachstumsflächen an der Zweiphasengrenze $l-s$ auftreten können. Aus der Tatsache ihrer Nichtexistenz als morphologisch beobachtbare W -Fläche an der dekanthierten Phasengrenze $l-s$ (vgl. Abb. 6.16) kann abgeleitet werden, dass ihre spezifische parallele Verschiebungsgeschwindigkeit größer ist als jene der stets beobachteten Form $\{10000\}$. Folglich werden die Flächen der Form $\{10\bar{1}00\}$ von den Flächen der Form $\{10000\}$ während des weiteren Wachstums unterdrückt, sie haben keine dauerhafte Bedeutung für kinetische Prozesse und treten morphologisch nicht mehr in Erscheinung. In diesem Experiment konnten keine Flächen von *geneigten* Formen $\{h_1h_2h_3h_4h_5\}$ mit $h_5 \neq 0$ beobachtet werden, da große Teile der Kugeloberfläche mit Oxiden bedeckt waren. Damit ist der zwingende Beweis für ihr Nichtauftreten unter den Bedingungen des Kugelwachstumsexperimentes jedoch nicht erbracht. Die gesamte Kugeloberfläche ist in diesem Experiment mit (korrespondierender) Schmelze bedeckt, woraus sich für jede kristallographische Orientierung $[h_1h_2h_3h_4h_5]$ die Situation an der Zweiphasengrenze zwischen flüssiger und fester Phase darstellt. In den durchgeführten CZOCHRALSKI-Züchtungsexperimenten sind an der Zweiphasengrenze $l-s$ keine Flächen von *geneigten* Formen $\{h_1h_2h_3h_4h_5\}$ mit $h_5 \neq 0$ beobachtet worden. Facetten dieser Formen sind bisher nur am Kristallmantel gezüchteter Kristalle morphologisch in Erscheinung getreten, wo sie ein Resultat von Wachstumsprozessen an der Dreiphasenkoexistenzlinie $v-l-s$ darstellen. Sie lassen damit keine Rückschlüsse auf das Wachstum zu, da sie nicht repräsentativ für das Zweiphasengleichgewicht an der Wachstumsfront sind. Eine Wiederholung dieses Experimentes ist sinnvoll, da das Kugelwachstumsexperiment prinzipiell die Möglichkeit bietet, alle kristallographischen Formen einer Kristallart zumindest in der Anfangsphase des Wachstums zu beobachten.

11.2 Wachstumskinetik

11.2.1 CZOCHRALSKI-Abreißexperimente

Voruntersuchungen (vgl. Experimente QX411, QX412, Kap. 7) ergaben, dass die Ziehgeschwindigkeit, bei der es zum Abriss kommt, von der Perfektion der Phasengrenze l - s abhängig ist. Dies ist ein Verhalten, das völlig mit der bestehenden Wachstumstheorie konform geht. Mit dem erneuten Ankeimen der ehemaligen Phasengrenze l - s in jedem Teilexperiment erlitt der Kristall nahe der Phasengrenze l - s einen Temperatursprung, dessen Höhe in einem separaten Experiment (vgl. Kap. 8.2) gemessen wurde. Aus diesem Temperatursprung können Störungen der strukturellen Perfektion entstehen, die sich in den wachsenden Kristall fortsetzen und zu hohe Ziehgeschwindigkeiten ermöglichen. Aus diesem Grund musste in jedem Teilexperiment ein Zustand der Phasengrenze l - s sichergestellt werden, der sicher einem einkristallinen Wachstum entspricht. Einen weiteren Einfluss auf die in den einzelnen Teilexperimenten bestimmte maximale Kristallisationsgeschwindigkeit entlang einer definierten Kristallorientierung nimmt der Kristallquerschnitt, wobei ein größerer Kristallquerschnitt eine größere kritische Höhe h_{krit} für den angehobenen Schmelzenmeniskus bedeutet. In den Teilexperimenten besteht während der Züchtung weder die Möglichkeit den Kristallquerschnitt *in situ* auf exakt übereinstimmende Werte einzustellen, noch eine Messung des aktuellen Querschnitts im Moment des Trennens von Kristall und Schmelze vorzunehmen. Mit Hilfe dieser Werte und weiterer, die Schmelze und die feste Phase betreffender Parameter wäre eine Korrektur der kritischen Höhe des angehobenen Meniskus in Abhängigkeit des jeweiligen Kristallquerschnittes möglich. Mit dieser Korrektur könnte die Streuung der gemessenen Zeiten bis zum gewollten Abriss des angehobenen Schmelzenmeniskus von der Wachstumsfront reduziert werden. Die zur Züchtung eingesetzten Schmelzen stellen kein (unendlich) ausgedehntes Volumen dar. Damit nimmt das Schmelzenvolumen mit zunehmender Kristallisation der festen Phase ab und der Schmelzenspiegel sinkt. Als Folge steigt die Höhe des angehobenen Schmelzenmeniskus über dem Schmelzenspiegel schneller, als es durch die Ziehgeschwindigkeit vorgegeben wird und die kritische Höhe h_{krit} wird früher erreicht. Der Moment des Trennens von Kristall und Schmelze erfolgt demnach früher, als unter den vereinfachten Bedingungen des zum Abriss führenden Szenarios angenommen.

In einem Vorexperiment zum Wachstum entlang der zehnzähligen Achse [00001] wurde, ausgehend von unterschiedlichen Anfangsziehgeschwindigkeiten, die Ziehgeschwindigkeit stufenweise erhöht (vgl. Experiment QX411, Kap. 7). Es zeigte sich, dass bei Ziehexperimenten parallel der periodischen Achse [00001] durch eine zu hohe Ziehgeschwindigkeit zunächst ein gestörtes Wachstum provoziert wird. Die Zweiphasengrenze l - s zerfällt zunächst in eine zellulare Struktur, zerklüftet stärker und bildet schließlich dekadonale Säulen (Hohlnadeln), welche die nichtstöchiometrische Restschmelze zwischen sich einschließen. Dieser Vorgang entspricht dem üblichen Szenario der konstitutionellen Unterkühlung beim Wachstum aus inkongruenten Schmelzen. Das Wachstum entlang dieser Kristallorientierung verläuft über eine atomar raue Phasengrenze, an der über eine große Anzahl an *kink*-Positionen ein lineares Wachstumsgesetz realisiert werden kann. Die kinetisch bedingte Grenze für die parallele Verschiebungsgeschwindigkeit der Wachstumsfront entlang dieser Orientierung liegt jedoch über dem Limit für das Einsetzen der Effekte der konstitutionellen Un-

terkühlung. Die einmal gestörte Grenzfläche l - s ermöglicht demnach Ziehgeschwindigkeiten, ohne dass es zu einem Abriss kommt, die nicht die *flächenspezifische* maximale Kristallisationsgeschwindigkeit für die [00001]-Orientierung widerspiegeln. Offensichtlich verdecken hier die Effekte der konstitutionellen Unterkühlung das kinetisch bedingte Limit des Wachstums entlang der [00001]-Orientierung. Jedoch wurde mit diesem Vorexperiment bestätigt, dass der Wert für $v_{kr}(00001)$ deutlich über denen der quasiperiodischen Orientierungen liegt. Mit der hier verwendeten Methode war es jedoch nicht möglich, dieses Limit *in situ* zu registrieren.

In den Richtungen der beiden symmetrisch nicht äquivalenten, zweizähligen Orientierungen [10000] und [10 $\bar{1}$ 00] konnten die Abreißexperimente zur Bestimmung der maximalen *flächenspezifischen* Kristallisationsgeschwindigkeit $v_{kr}(h_1h_2h_3h_4h_5)$ in der oben geschilderten Weise durchgeführt werden. Das Wachstum entlang dieser Orientierungen verläuft über atomar glatte Grenzflächen und zeigt eine kinetisch bedingte Limitierung für die parallele Verschiebungsgeschwindigkeit der Wachstumsfront. Der Abriss des Kristalls von dem angehobenen Schmelzenmeniskus erfolgte bei allen untersuchten Ziehgeschwindigkeiten großflächig und unter Ausbildung wohldefinierter Grenzflächen zwischen flüssiger und fester Phase. Damit konnte gezeigt werden, dass das Wachstum entlang der beiden zweizähligen Orientierungen [10000] und [10 $\bar{1}$ 00] ein kinetisches Limit hat, das noch vor dem Einsetzen der Effekte der konstitutionellen Unterkühlung erreicht bzw. überschritten ist. Anhand der aus den Experimenten QX414 (Ziehrichtung \parallel [10 $\bar{1}$ 00]) und QX418 (Ziehrichtung \parallel [10000]) gewonnenen $t(v_z)$ -Wertepaare konnten über eine einfache Auswertung die maximale *flächenspezifische* Kristallisationsgeschwindigkeit für jede Orientierung bestimmt werden (vgl. Kap. 7, Tab. 7.1). Die für die Ziehrichtung [10000] auftretende Streuung der Messwerte ist deutlich größer als beim Wachstum parallel der Kristallorientierung [10 $\bar{1}$ 00]. Dieser Effekt ist nicht mit strukturellen Störungen der individuellen Phasengrenze l - s für jedes Telexperiment zu erklären, da in jedem Fall eines provozierten Abreißereignisses der Zustand der ehemaligen Wachstumsfront auf ein einkristallines, und damit ungestörtes Wachstum schließen ließ. Demnach kann nur in der unterschiedlichen morphologischen Ausprägung der Zweiphasengrenze l - s für die beiden Kristallorientierungen [10000] und [10 $\bar{1}$ 00] die Ursache für das abweichende Abreißverhalten zu finden sein. Dabei ist die Zweiphasengrenzfläche l - s im Fall der Züchtungsrichtung parallel [10000] als singuläre Fläche der Form {10000} ausgebildet, die parallel zur ausgedehnten Schmelzenoberfläche orientiert ist. Sie zeigt in den einzelnen Telexperimenten ein schlecht reproduzierbares Abreißverhalten mit einer großen Streuung der jeweiligen ermittelten Zeiten bis zum Abriss des Kristalls von der Schmelze. Als Ursache für das schlecht reproduzierbare Abreißverhalten kann eine mechanische Instabilität des angehobenen Schmelzenmeniskus an der parallel zur Schmelzenoberfläche orientierten Grenzfläche angenommen werden. Dagegen ist die Zweiphasengrenzfläche im Fall der Züchtungsrichtung parallel [10 $\bar{1}$ 00] aus einzelnen, um $+18^\circ$ bzw. -18° gegen die ausgedehnte Schmelzenoberfläche orientierten Flächen der Form {10000} gebildet. Das Abreißverhalten an der Grenzfläche l - s dieser Morphologie zeigt eine gute Reproduzierbarkeit des Abreißprozesses. Hier kann angenommen werden, dass die Schmelze von zur Schmelzenoberfläche geneigten Grenzflächen kontinuierlich ablaufen kann.

Der Einfluss der morphologischen Ausbildung der Zweiphasengrenzfläche wurde, getrennt von den wachstumskinetischen Gründen einer kristallinen Phase, als ein rein mechanisches Problem betrachtet und mit Hilfe einfacher Modellexperimente untersucht (vgl. Kap. 7.3, Benetzungsexpe-

rimente). Mit Nachbildungen der beiden unterschiedlichen Grenzflächenmorphologien von gleichem Durchmesser wurde das Abreißverhalten einer Testflüssigkeit in Abhängigkeit von der Höhe des angehobenen Flüssigkeitsmeniskus sowie definierter Fehlorientierungen bestimmt. Dabei haben die Modellexperimente ein eindeutiges Ergebnis gezeigt. Für die Nachbildung der aus einer singulären Fläche der Form $\{10000\}$ gebildeten Zweiphasengrenzfläche l - s wurde eine einzelne, parallel zur Oberfläche der Testflüssigkeit orientierte Fläche verwendet. Auch hier zeigt sich schlecht reproduzierbares Abreißverhalten, wenn die Grenzfläche parallel der Flüssigkeitsoberfläche ausgerichtet ist. Die Einwirkung von störenden Einflüssen wie Vibrationen und Erschütterungen bedingen das spontane Abfließen des angehobenen Meniskus bei unterschiedlichen Höhen der Grenzfläche. Gewollte Fehlorientierungen im Bereich von $(0.5 - 3.0)^\circ$ zeigen eine bessere Reproduzierbarkeit des Abreißverhaltens, womit allerdings eine Reduzierung der kritischen Höhe h_{krit} für den angehobenen Meniskus verbunden ist. Die Reduzierung der kritischen Höhe für das Abreißen des Flüssigkeitsmeniskus kann mit der Reduzierung des Querschnittes der Grenzfläche durch die Fehlorientierung erklärt werden. Die Nachbildung der in einzelne, gegeneinander orientierte Flächen der Form $\{10000\}$ zerfallene Zweiphasengrenzfläche $\{10\bar{1}00\}$ wurde dagegen aus zwei um $+18^\circ$ bzw. -18° zur Flüssigkeitsoberfläche geneigten Flächen dargestellt. In den einzelnen Experimenten zeigt diese komplexe Grenzfläche ein gut reproduzierbares Abreißverhalten, das gegenüber Fehlorientierungen im Bereich von $(0.5 - 3.0)^\circ$ invariant bleibt. Mit diesen Experimenten konnte nachgewiesen werden, dass sich die große Streuung der ermittelten Abreißhöhen für die singuläre Fläche der Form $\{10000\}$ als Wachstumsfläche W aus der mechanischen Instabilität des angehobenen Schmelzenmeniskus an dieser Morphologie der Zweiphasengrenzfläche l - s ergibt. Der sich daraus ergebende größere Fehler der Abreißhöhe in dem Wachstumsexperiment parallel $[10000]$ und folglich für den Wert der maximalen Kristallisationsgeschwindigkeit v_{kr} in dieser Orientierung ließe sich nur durch eine wesentlich höhere Anzahl an Abreißereignissen verringern. Aufgrund der experimentell bestimmten Daten und ihrer Fehlerbreite können keine signifikanten Unterschiede zwischen den maximalen Kristallisationsgeschwindigkeiten v_{kr} der beiden symmetrisch nicht äquivalenten Kristallorientierungen $[10000]$ und $[10\bar{1}00]$ festgestellt werden.

In Richtung der zehnzähligen, periodischen Achse $[00001]$ ist das Limit für die Wachstumsgeschwindigkeit wesentlich höher als in den aperiodischen Richtungen. Noch vor der kinetisch bedingten Grenze setzt der Effekt der konstitutionellen Unterkühlung ein, womit weitere Möglichkeiten zur Bestimmung der maximalen Kristallisationsgeschwindigkeit für diese Orientierung verdeckt werden. Die Ursache für das unterschiedliche Wachstumsverhalten ist in den verschiedenen kinetischen Prozessen zu finden, welche beim Wachstum auf atomar glatter Phasengrenze einerseits und auf rauher Phasengrenze andererseits beim Wachstum in periodischer Richtung stattfinden. Dieses Resultat korrespondiert vollständig mit den Ergebnissen des Abschnittes über die Morphologie der Wachstumsflächen. Eine Ausdehnung dieser Experimentreihe auf Kristallorientierungen, die bezüglich der zehnzähligen Achse $[00001]$ geneigt sind, wie z.B. die Richtungen $[10\bar{1}02]$ und $[0\bar{1}\bar{1}01]$, sind nach diesen Erkenntnissen nicht sinnvoll. In diesen Ziehrichtungen, welche eine Komponente der Richtung $[00001]$ enthalten, werden die Wachstumsphänomene auf einem Teil der Phasengrenze l - s von dem Effekt der konstitutionellen Unterkühlung überdeckt.

11.2.2 Kontaktwinkel und Oberflächenenergie

Aus Kontaktwinkelmessungen an präparierten (00001)-, (10000)- und (10 $\bar{1}$ 00)-Oberflächen dekadogaler Quasikristalle der Zusammensetzung d -Al₇₂Co₉Ni₁₉ wurden die Grenzflächenenergien gegen zwei Testflüssigkeiten (Wasser, Dijodmethan) bestimmt. Aus diesen Ergebnissen konnte die *flächenspezifische* Oberflächenenergie für jede der drei ausgezeichneten Kristallorientierungen bestimmt werden. Solche Messungen sind aus der Literatur bisher nicht bekannt, da sie ausgedehnte, einkristalline Proben erfordern.

Sowohl die Präparation der Oberflächen als auch die Kontaktwinkelmessungen selbst erfolgten nicht unter UHV-Bedingungen, sondern unter Umgebungsbedingungen, womit die sofortige Bildung einer Oxidschicht auf der Quasikristalloberfläche verbunden ist. Außerdem befanden sich die präparierten Quasikristalloberflächen nicht im thermodynamischen Gleichgewicht mit ihrer eigenen Schmelze. Die dargestellten Messwerte stellen somit nicht die Kontaktwinkel, Grenzflächen- und Oberflächenenergie einer reinen Quasikristalloberfläche im thermodynamischen Gleichgewicht (nahe der Solidustemperatur) dar und müssen unter diesen Gesichtspunkten kritisch betrachtet werden. Um eine Aussage über den Einfluss der Oxidschicht auf die Oberflächenenergie treffen zu können, wurden die Kontaktwinkelmessungen in zeitlich festgelegten Abständen, d.h. mit zunehmendem Probenalter, wiederholt.

Mit den beiden verwendeten Testflüssigkeiten Wasser und Dijodmethan konnten jeweils die polare und die dispersive Komponente der Oberflächenenergie getrennt voneinander bestimmt werden. Unmittelbar nach der Oberflächenpräparation konnten für die (00001)- und die (10000)-Oberfläche ähnliche Werte für die Oberflächenenergie bestimmt werden, während der Wert für die (10 $\bar{1}$ 00)-Fläche als gering höher gefunden wurde. Bei allen durchgeführten Messungen konnten für die dispersive Komponente (Dijodmethan) geringere Kontaktwinkel und damit höhere Anteile an der (Gesamt-) Oberflächenenergie gemessen werden. Mit zunehmendem Probenalter nimmt die (Gesamt-) Oberflächenenergie aller untersuchter Oberflächen ab, wobei die Ursache hierfür in einer mit der Zeit wachsenden Oxidschicht vermutet werden kann. Zur genaueren Klärung dieses Sachverhaltes wären weitere Untersuchungen sinnvoll, wie z.B. die zeitaufgelöste Dickenmessung der möglichen Oxidschicht mit Hilfe eines Ellipsometers. Mit zunehmendem Probenalter nehmen die beiden zweizähligen Oberflächen (10000) und (10 $\bar{1}$ 00) vergleichbare Werte für die Oberflächenenergie an, während die Oberflächenenergie für die zehnzählige Fläche (00001) höher liegt. Hier wird der Unterschied der rein quasiperiodisch geordneten (00001)-Fläche gegenüber den (10000)- und (10 $\bar{1}$ 00)-Flächen, welche eine quasiperiodische und eine periodische Komponente beinhalten, einen unterschiedlichen Einfluss auf das Wachstumsverhalten des Oxidfilmes zeigen.

Vergleicht man die bestimmten Oberflächenenergien der beiden symmetrisch nicht äquivalenten Prismenflächen (10000) und (10 $\bar{1}$ 00) miteinander, so erkennt man für das dekadogonale (Haupt-) Prisma {10000} eine geringere Oberflächenenergie als für das dekadogonale (Neben-) Prisma {10 $\bar{1}$ 00}. Aus der gängigen Wachstumstheorie kann man daraus eine geringere parallele Verschiebungsgeschwindigkeit für Flächen der Form {10000} ableiten als für die Flächen der Form {10 $\bar{1}$ 00}. In den CZOCHRALSKI-Abreißexperimenten konnte für die beiden korrespondierenden Kristallorientierungen [10000] und [10 $\bar{1}$ 00] kein signifikanter Unterschied für die maximale Kristallisationsgeschwin-

digkeit ermittelt werden. Die Gründe hierfür sind - wie bereits dargelegt - in einem rein mechanisch-morphologisch bestimmten Effekt zu suchen und nur indirekt kinetisch bedingt. Jedoch deutet die Tatsache, dass Flächen der Form des dekadagonalen (Neben-) Prismas $\{10\bar{1}00\}$ nur schwach bzw. gar nicht an Kristallen zu beobachten sind und Flächen der Form des dekadagonalen (Haupt-) Prismas $\{10000\}$ dagegen an der Zwei- und Dreiphasengrenze morphologisch auftreten darauf hin, dass es einen Unterschied in der parallelen Verschiebungsgeschwindigkeit geben muss. Unter den Bedingungen des Kugelwachstumsexperiment konnten Flächen der Form $\{10\bar{1}00\}$ erstmals als Wachstumsflächen an der Zweiphasengrenze $l-s$ beobachtet werden. Die Ergebnisse für die Bestimmung der Oberflächenenergie und die Beobachtungen aus den Experimenten zur Wachstumsmorphologie gehen demnach konform mit den Vorstellungen aus der klassischen Wachstumstheorie, nach der eine geringe Oberflächenenergie den Hinweis auf ein atomar glattes Wachstum ergibt, was eine geringe parallele Verschiebungsgeschwindigkeit der betreffenden Fläche bewirkt. Umgekehrt lässt eine hohe Oberflächenenergie auf ein atomar rauhes Wachstum mit einer hohen parallelen Verschiebungsgeschwindigkeit schließen. So stellen die Kontaktwinkelmessungen mit der Bestimmung der Oberflächenenergie eine sinnvolle Ergänzung zu den Bestimmungen der *flächenspezifischen* maximalen Kristallisationsgeschwindigkeit aus den CZOCHRALSKI-Abreißexperimenten dar.

Das Wachstum dekadagonaler Quasikristalle zeigt eine deutliche Anisotropie. Mit den durchgeführten Experimenten konnte gezeigt werden, dass das gegenüber dem Wachstum entlang der periodischen Richtung $[00001]$ stark gehemmte Wachstum entlang der quasiperiodischen Orientierungen $[10000]$ und $[10\bar{1}00]$ kinetische Ursachen hat. Das Wachstum entlang dieser Orientierungen erfolgt über eine atomar glatte Grenzfläche. Aus den Ergebnissen des Kugelwachstumsexperimentes, der CZOCHRALSKI-Abreißexperimente und der Bestimmung der *flächenspezifischen* Oberflächenenergien konnte nachgewiesen werden, dass die parallele Verschiebungsgeschwindigkeit von Flächen der Form des dekadagonalen (Haupt-) Prismas $\{10000\}$ geringer ist als die für Flächen der Form des dekadagonalen (Neben-) Prismas $\{10\bar{1}00\}$. Daraus kann die morphologische Dominanz dieser Form $\{10000\}$ gegenüber der weiteren quasiperiodisch geordneten Form $\{10\bar{1}00\}$ und deren Nichtauftreten als Wachstumsfläche W an der Zweiphasengrenze $l-s$ erklärt werden. Das wesentlich schnellere Wachstum entlang der periodischen Kristallorientierung $[00001]$ verläuft über eine atomar raue Grenzfläche, womit das morphologische Auftreten von Flächen der Form des Pinakoids $\{00001\}$ als Wachstumsflächen an der Zweiphasengrenze $l-s$ nicht beobachtet wurde und nach den gesammelten Erkenntnissen auch nicht erwartet werden kann.

Die in dieser Arbeit untersuchten dekadagonalen Phasen zeigen Wachstumsphänomene, die mit den Argumenten der klassischen Wachstumstheorie hinreichend gut erklärt werden können. Damit bleibt die Frage offen, ob das kinetisch gehemmte Wachstum entlang der quasiperiodischen, symmetrisch nicht äquivalenten Kristallorientierungen $[10000]$ und $[10\bar{1}00]$ eine direkte Folge der quasiperiodischen Ordnung bzw. des Fehlens der Translationsperiodizität ist. Die für intermetallische Legierungen geringen Wachstumsgeschwindigkeiten können auch bei den Approximanten der dekadagonalen Quasikristalle sowie bei den aktuell untersuchten komplexmetallischen Legierungen beobachtet werden. Das kinetisch gehemmte Wachstum dieser Phasen kann demzufolge keine Folge der quasiperiodischen Ordnung sein, da dort Translationsperiodizität in allen drei Raumrichtungen gegeben ist. Allerdings zeigen alle diese - periodischen und quasiperiodischen - Phasen einen komplexen Aufbau ihrer Struktur mit einer sehr großen Anzahl von Atomen pro Einheitszelle.

Dort haben baugleiche bzw. strukturell ähnliche Baueinheiten (*Cluster*), die sich auch über die Dimensionen einer Einheitszelle erstrecken, eine höhere Bedeutung als der klassische Begriff der Einheitszelle. Dies sind Indizien, die zum Verständnis des kinetisch gehemmten Wachstums intermetallischer Legierungen beitragen können. Komplexmetallische Legierungen sind Gegenstand aktueller Wachstumsuntersuchungen [Bau06a].

12 Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurde das Wachstumsverhalten dekagonaler Quasikristalle untersucht. Zur besseren Vergleichbarkeit wurden die Experimente mit Schmelzen der Zusammensetzung $\text{Al}_{77}\text{Co}_6\text{Ni}_{17}$ durchgeführt, aus welcher dekagonale Einkristalle mit einer durchschnittlichen Zusammensetzung von $d\text{-Al}_{72}\text{Co}_9\text{Ni}_{19}$ gewonnen werden können. Zusätzlich wurden in dem verwandten ternären System Al-Co-Cu Züchtungsexperimente durchgeführt. Dort zeigt die dekagonale Phase der Zusammensetzung $d\text{-Al}_{67.5}\text{Co}_{20.2}\text{Cu}_{12.3}$ ebenfalls ein kinetisch gehemmtes Wachstumsverhalten entlang der quasiperiodischen Orientierungen. Für die Ziehgeschwindigkeit bei der Züchtung von Einkristallen sind noch engere Grenzen gesetzt, als es im System $d\text{-Al-Co-Ni}$ der Fall ist [Mei06]. In beiden untersuchten Systemen können die quasikristallinen Phasen nur aus Al-reichen, nichtstöchiometrischen Schmelzen gezüchtet werden, wobei sich die einzelnen Experimente über eine Dauer von mehreren Wochen erstreckten. Dies machte die Neukonstruktion einer UHV-gedichteten Wachstumskammer notwendig, um die Schmelzen vor Oxidation zu schützen. Eine freie Schmelzenoberfläche stellt für alle Wachstums- und Kinetikexperimente eine Grundvoraussetzung dar.

Aus den schon vor Beginn dieser Arbeit weitgehend beherrschten Bedingungen für die CZOCHRALSKI-Züchtung ist die ausgeprägte Wachstumsanisotropie von dekagonalen AlCoNi-Einkristallen bekannt [Grä00]. Dabei beobachtet man eine hohe Wachstumsgeschwindigkeit entlang der Orientierung der zehnzähligen, periodischen Achse $[00001]$, während das laterale Wachstum entlang der zweizähligen, quasiperiodischen Richtungen $[10000]$ und $[10\bar{1}00]$ kinetisch gehemmt ist. An den gezüchteten Einkristallen kann das Auftreten von Flächen fünf unterschiedlicher kristallographischer Formen $\{h_1h_2h_3h_4h_5\}$ beobachtet werden: Das Pinakoid $\{00001\}$, das dekagonale (Haupt-) Prisma $\{10000\}$ und (Neben-) Prisma $\{10\bar{1}00\}$, sowie zwei dekagonale Dipyramiden $\{0\bar{1}\bar{1}01\}$ und $\{10\bar{1}02\}$. Die am Kristallmantel beobachteten Facetten dieser Formen sind das Ergebnis von Wachstumsprozessen an der Dreiphasenkoexistenzlinie und lassen keine Rückschlüsse auf das Wachstum zu, weil sie nicht repräsentativ für das Zweiphasengleichgewicht an der Wachstumsfront sind. Den Flächen der beiden dekagonalen Dipyramiden $\{0\bar{1}\bar{1}01\}$ und $\{10\bar{1}02\}$ galt jedoch besonderes Interesse. Sie stellen die morphologische Entsprechung so genannter *inclined net planes* dar. Dabei handelt es sich um bezüglich der periodischen Achse $[00001]$ geneigte Netzebenen des Quasikristalls, welche die beiden widersprüchlichen Ordnungsprinzipien der Translationsperiodizität und die *Quasiperiodizität* miteinander verbinden. Ihre Bedeutung ist aus Röntgenbeugungsexperimenten bekannt [Ste01], wobei bisher unklar war, ob sie eine Bedeutung für das Wachstum von dekagonalen Quasikristallen haben. Die Experimente dieser Arbeit sind in zwei Gruppen untergliedert:

- a. Experimente zur Morphologie gezüchteter dekagonaler Quasikristalle
- b. Experimente zur Wachstumskinetik dekagonaler Quasikristalle

Zu den unter Punkt a. genannten Experimenten gehörten CZOCHRALSKI-Züchtungsexperimente in den ternären Systemen d -Al-Co-Ni und d -Al-Co-Cu und Substratexperimente unter Verwendung großvolumiger d -AlCoNi-Keime, sowie ein Kugelwachstumsexperiment. Die unter Punkt b. aufgeführten Experimente zur Wachstumskinetik beinhalteten die CZOCHRALSKI-Abreißexperimente und ergänzend Kontaktwinkelmessungen zur Bestimmung der Oberflächenenergie orientierter Quasikristalloberflächen.

Mit den CZOCHRALSKI-Züchtungsexperimenten wurde in einer Reihe von konventionellen Züchtungsexperimenten das Wachstum und die Morphologie dekadonaler Quasikristalle untersucht. Dabei war die Morphologie der Zweiphasengrenze l - s von besonderem Interesse. Hier wurde das Wachstum von Einkristallen in definierten Orientierungen $[h_1h_2h_3h_4h_5]$ durch ein schnelles Trennen des Kristalls von der Schmelze unterbrochen und *ex situ* untersucht, welche kristallographischen Formen $\{h_1h_2h_3h_4h_5\}$ an der Zweiphasengrenzfläche l - s morphologisch auftreten.

In den Züchtungsexperimenten parallel der zehnzähligen Achse $[00001]$ zeigt der wachsende Kristall einen rotationssymmetrischen, dekaprismatischen Habitus. An der Dreiphasengrenze v - l - s werden Flächen der Form des dekadonalen (Haupt-) Prismas $\{10000\}$ und in geringerer Größe Flächen der Form des dekadonalen (Neben-) Prismas $\{10\bar{1}00\}$ gebildet, welche die dekaprismatische Wachstumsmorphologie bestimmen. Diese Flächen entstehen trotz der durch die Kristall- und Tiegelrotation in dem thermischen Feld aufgeprägten Rotationssymmetrie und bleiben gegenüber der bestehenden Unterkühlung stabil. Die Wachstumsfront konnte durch das schnelle Trennen des in $[00001]$ -Orientierung gezüchteten Kristalls von der Schmelze (*Dekantieren*) nicht konserviert werden. In jedem Fall kristallisierte an der ehemaligen Wachstumsfront anhaftende Restschmelze unter Bildung dekadonaler (Hohl-) Nadeln aus, womit eine großflächige Beobachtung der Zweiphasengrenze l - s in dieser Experimentserie nicht möglich war.

Im Fall der Züchtung parallel der beiden zweizähligen, symmetrisch nicht äquivalenten Achsen $[10000]$ bzw. $[10\bar{1}00]$ wird die Zweiphasengrenzfläche immer von der zehnzähligen Achse $[00001]$ und der weiteren zweizähligen Achse $[10\bar{1}00]$ bzw. $[10000]$ aufgespannt. Dabei zeigt sich sehr deutlich die Anisotropie der Wachstumsgeschwindigkeiten der periodischen und aperiodischen Kristallorientierungen mit der Ausbildung eines ovalen Kristallquerschnittes, wobei die schnellwachsende zehnzählige Achse die lange Halbachse und eine zweizählige Achse die kurze Halbachse des Ovals bilden. Die jeweilige Dreiphasenkoexistenzlinie am Meniskus ist in der $[00001]$ -Richtung nicht facettiert, d.h. hier wird das Wachstum durch den rotationssymmetrischen Verlauf der Isothermen an der Schmelzenoberfläche begrenzt. Im Gegensatz dazu bildet der Kristall senkrecht zu der Richtung der zweizähligen Achse Flächen der Form des dekadonalen (Haupt-) Prismas $\{10000\}$ aus. Nach dem Dekantieren der Grenzfläche l - s beobachtet man für jede der zweizähligen Züchtungsrichtungen eine individuelle Morphologie der ehemaligen Wachstumsfront. Für die Züchtungsrichtung parallel der $[10000]$ -Orientierung zeigt sich eine singuläre Fläche (10000) , die senkrecht zur Ziehrichtung verläuft als Wachstumsfläche am der Zweiphasengrenze l - s . Im Fall der Züchtungsrichtung parallel der $[10\bar{1}00]$ -Orientierung zeigt sich ein anderes Bild: Die Zweiphasengrenze l - s ist in einzelne, um $\pm 18^\circ$ gegen die Ziehrichtung verkippte Flächen der Form des dekadonalen (Haupt-) Prismas $\{10000\}$ zerfallen, sodass deren Einhüllende die Wachstumsfläche $(10\bar{1}00)$ bildet. Aus der Bildung einer facettierten Wachstumsfront in diesen Orientierungen erkennt man, dass das Wachstum hier

über atomar glatte Grenzflächen erfolgt. In diesem Fall sind den parallelen Verschiebungsgeschwindigkeiten beider Orientierungen kinetische Grenzen gesetzt.

Bei der Züchtung entlang der *geneigten* Kristallorientierungen der dekadonalen Dipyramiden $[0\bar{1}\bar{1}01]$ und $[10\bar{1}02]$ beobachtet man die Bildung einer Wachstumsmorphologie, die ebenfalls nicht mehr rotationssymmetrisch ist, aber entsprechend der Symmetrie der Kristallklasse $\frac{10}{m} \frac{2}{m} \frac{2}{m}$ eine Spiegelsymmetrie enthält. An der Dreiphasengrenzlinie *v-l-s* zeigen die Kristalle eine deutliche Querschnittszunahme in der Orientierung der zehnzähligen Komponente $[00001]$ und sind dort durch das thermische Feld scharf begrenzt. Der übrige Umfang wird von Flächen der Form $\{10000\}$ begrenzt. Nach dem Trennen des Kristalls von der Schmelze erkennt man für beide Kristallorientierungen eine komplex zusammengesetzte Zweiphasengrenzfläche *l-s*. Die Komponente der schnellwachsenden, zehnzähligen Orientierung $[00001]$ ist in dekadonale Nadeln zerfallen während die Komponente senkrecht dazu von Flächen des dekadonalen (Haupt-) Prismas $\{10000\}$ gebildet wird, welche wiederum die Wachstumsfläche darstellen. Die einzelnen Flächen $\{10000\}$ sind dabei um 36° gegeneinander orientiert. Die $\{10000\}$ -Flächen besitzen keine Komponente parallel zu der ausgedehnten Schmelzenoberfläche und folgen demnach keinem Isothermenverlauf, woraus vor der facettierten Grenzfläche *l-s* deutliche Unterkühlungen entstehen. Für die Züchtung parallel der Orientierung $[10\bar{1}02]$ sind die Segmente der $\{10000\}$ -Flächen um 18° im Vergleich mit der Anordnung für die Orientierung parallel $[0\bar{1}\bar{1}01]$ verdreht angeordnet.

Die Substratexperimente stellten einen Ansatz dar, um mit einer an das schnelle Trennen des Kristalls von der Schmelze gekoppelten stark beschleunigten Kristallrotation die an der Wachstumsfront anhaftende Restschmelze vor dem Erstarren abzuschleudern. Dazu wurden massive Keime eingesetzt, die eine großflächige Zweiphasengrenze *l-s* nach einer nur geringen Wachstumsdistanz bereitstellen. Hier musste erkannt werden, dass es prinzipiell nicht möglich ist, einen Flüssigkeitsfilm, der den Kristall benetzt, restlos von einer Grenzfläche durch Abschleudern zu entfernen. In einigen Fällen konnte die anhaftende Restschmelze aus einigen Bereichen der Zweiphasengrenze *l-s* vor deren Erstarren entfernt werden, sodass die ehemaligen Wachstumsfront *ex situ* untersucht werden konnte. Im Fall der Züchtungsrichtung parallel der zehnzählige Achse $[00001]$ konnte so nachgewiesen werden, dass das Wachstum nicht über ebenmäßige Flächen erfolgt. Die Wachstumsfront stellt sich als eine gleichmäßig gekrümmte Fläche dar, die dem Verlauf der Schmelzpunktisothermen folgt. Als Ergebnis kann man den Schluss ziehen, dass das Wachstum entlang der $[00001]$ -Orientierung über eine atomar raue Grenzfläche erfolgt, was unter wachstumskinetischen Gesichtspunkten höhere Ziehgeschwindigkeiten ermöglicht. Die Identifizierung des kinetischen Limits des Wachstums in dieser Orientierung ist durch die einsetzenden Effekte der konstitutionellen Unterkühlung verdeckt.

Die Züchtung großer dekadonaler AlCoCu-Quasikristalle gelang im Rahmen dieser Arbeit erstmals. Frühere Experimente unter Nutzung der spontanen Keimbildung blieben erfolglos. Es kann angenommen werden, dass in diesem System eine größere Keimbildungsarbeit zur Bildung der festen Phase aufgewendet werden muss, als in dem ternären System Al-Co-Ni der Fall ist. Mit der Bildung der festen Phase bricht die Unterkühlung zusammen und es resultiert ein polykristallines Wachstum. In den Züchtungsexperimenten unter Verwendung $[00001]$ -orientierter *d*-AlCoNi-Keime war zu beobachten, dass der zuvor beschriebene Effekt später einsetzt und eine zunächst dekaprismatische Wachstumsmorphologie zunehmend an struktureller Perfektion verlor. Erst der

Wechsel der Züchtungsrichtung zu den langsamwachsenden, zweizähligen Orientierungen $[10000]$ und $[10\bar{1}00]$ führte zu einem kontrollierbaren, einkristallinen Wachstum. Auch hier zeigte die dekantierete Wachstumsfront, dass als Wachstumsfläche an der Zweiphasengrenze l - s allein Flächen der Form des dekadagonalen (Haupt-) Prismas $\{10000\}$ auftreten.

Das gemeinsame Ergebnis aller Studien zur Züchtung von dekadagonalen Quasikristallen nach dem CZOCHRALSKI-Verfahren ist das Auftreten des dekadagonalen (Haupt-) Prismas $\{10000\}$ als Wachstumsfläche an der Zweiphasengrenze l - s . Auch können an der Peripherie der Kristalle außer den beiden bekannten Formen der dekadagonalen Dipyramide keine weiteren Flächen *geneigter* Formen beobachtet werden. Das Kugelwachstumsexperiment bot die Möglichkeit, das Wachstum aller symmetrisch nicht äquivalenten Kristallorientierungen einer Kristallart an einem sphärisch präparierten Individuum zu beobachten. Dieses experimentell aufwändige Experiment wurde erstmals in der beschriebenen Art in einem intermetallischen System realisiert. Nach dem Experiment konnte auf der Kugeloberfläche das Auftreten von Flächen nachgewiesen werden, die den beiden Formen des dekadagonalen Prismas $\{10000\}$ sowie $\{10\bar{1}00\}$ zugeordnet werden können. Sie sind das Ergebnis von Wachstumsprozessen an der Zweiphasengrenze l - s und stellen somit Wachstumsflächen dar. Das Auftreten von Flächen *geneigter* Formen konnte nicht beobachtet werden. Da weite Bereiche der Kugeloberfläche von Oxiden bedeckt und somit einer detaillierten Beobachtung unzugänglich waren, ist ihre Nichtexistenz jedoch noch nicht hinreichend bewiesen.

Mit den CZOCHRALSKI-Abreißexperimenten wurde die maximale *flächenspezifische* Kristallisationsgeschwindigkeit von dekadagonalen AlCoNi-Quasikristallen bestimmt. Dazu konnte die Grundidee CZOCHRALSKIS verfolgt [Czo18] und an die Besonderheiten inkongruenter Schmelzen in einem Multikomponentensystem angepasst werden. Das Limit für die Kristallisationsgeschwindigkeit parallel der zehnzähligen Achse $[00001]$ ist derart hoch, dass noch vor dem (kinetisch bedingten) Abreißen des Kristalls von der Schmelze die Effekte der konstitutionellen Unterkühlung einsetzen. Es entstehen Störungen an der Wachstumsfront, unter denen unrealistisch hohe Ziehgeschwindigkeiten möglich werden, die jedoch nicht mehr zu einer defektarmen Kristallzüchtung führen. Die maximale Kristallisationsgeschwindigkeit kann in dieser Orientierung nach dieser Methode nicht bestimmt werden, weil die Grenzen der konstitutionellen Unterkühlung überschritten werden, bevor das wachstumskinetische Limit erreicht ist. In den symmetrisch nicht äquivalenten, zweizähligen Kristallorientierungen $[10000]$ und $[10\bar{1}00]$ wurden für jede Orientierung mehrere Abreißereignisse unter verschiedenen erhöhten Ziehgeschwindigkeiten v_z^+ durchgeführt und die Zeit t bis zum Abriss des Kristalls von der Schmelze gemessen. Die gewonnenen $t(v_z)$ -Werte zeigen einen linearen Zusammenhang zwischen der Ziehgeschwindigkeit v_z und der reziproken Zeit t bis zum Trennen von Kristall und Schmelze auf, wobei die $t(v_z)$ -Werte für die $[10000]$ -Orientierung eine deutlich größere Streuung zeigen als für die $[10\bar{1}00]$ -Orientierung. Die ermittelten Werte lassen keinen signifikanten Unterschied für die maximale Kristallisationsgeschwindigkeit v_{kr} der beiden Kristallorientierungen $[10000]$ und $[10\bar{1}00]$ erkennen. Als Ursache für das weniger gut reproduzierbare Abreißverhalten der singulären Grenzfläche (10000) wurde eine mechanische Ursache angenommen, die anhand eines einfachen Modellexperimentes (Benetzungsexperiment) überprüft wurde. Für modellhafte Nachbildungen der singulären Grenzfläche (10000) und der komplexen Grenzfläche $\{10\bar{1}00\}$ wurde die Reproduzierbarkeit des Abreißverhaltens bei verschiedenen Fehlorientierungen untersucht. Dazu wurden zylindrische Prüfkörper von gleichem Durchmesser hergestellt, wobei die Grenzfläche l - s

im Fall der (10000) -Fläche eine ebene, parallel zur Oberfläche der Testschmelze orientierte Fläche darstellte. Die Grenzfläche l - s im Fall der komplexen $(10\bar{1}00)$ -Fläche, die aus gegeneinander orientierten Segmenten von Flächen der Form $\{10000\}$ aufgebaut ist, wurde aus zwei ebenen Flächen, deren Flächennormalen um $+18^\circ$ bzw. -18° gegen die Oberfläche der Testschmelze geneigt sind, dargestellt. Dabei konnte festgestellt werden, dass sich das Abreißverhalten der komplexen Grenzfläche $\{10\bar{1}00\}$ als invariant gegenüber Fehlorientierungen erwiesen hat. Eine singuläre, parallel zur Schmelzenoberfläche orientierte Grenzfläche $\{10000\}$ zeigt dagegen eine schlechte Reproduzierbarkeit der einzelnen Abreißereignisse. Mit diesem Ergebnis kann die breite Streuung der Experimente für die (10000) -Grenzfläche erklärt werden.

Die Bestimmung der Oberflächenenergie von präparierten (00001) -, (10000) - und $(10\bar{1}00)$ -Oberflächen dekadonaler AlCoNi-Quasikristalle erfolgte über Kontaktwinkelmessungen. Mit den Testflüssigkeiten Wasser und Dijodmethan konnten die polare und die dispersive Komponente der Oberflächenenergie getrennt voneinander bestimmt werden. Die Kontaktwinkelmessungen mussten unter Umgebungsbedingungen erfolgen, d.h. die Quasikristalloberflächen befanden sich nicht im thermodynamischen Gleichgewicht mit ihrer eigenen Schmelze. Dabei wurden Ergebnisse gewonnen, die die Aussagen aus den Kinetikexperimenten ergänzen. Es wurde für die (10000) -Oberfläche eine geringere Oberflächenenergie als für die $(10\bar{1}00)$ -Oberfläche gefunden. Nach der klassischen Theorie des Kristallwachstums bedeutet eine geringe Oberflächenenergie, dass das Wachstum über eine atomar glatte Phasengrenze geschieht. Daraus resultiert eine geringe parallele Verschiebungsgeschwindigkeit der betreffenden Fläche, womit für die Flächen des dekadonalen (Haupt-) Prismas eine geringere parallele Verschiebungsgeschwindigkeit als für die Flächen des dekadonalen (Neben-) Prismas $\{10\bar{1}00\}$ erklärt werden kann. Diese Annahme wird durch die Beobachtungen bezüglich des Auftretens von Flächen der Form $\{10\bar{1}00\}$ in dem Kugelwachstumsexperiment bestätigt. Sie treten im Anfangsstadium des weiteren Wachstums auf der Kugeloberfläche noch auf, wachsen schneller und verschwinden folglich aus der Morphologie.

Die in dieser experimentellen Arbeit gewonnenen Ergebnisse können kein theoretisches Modell zum Verständnis des quasikristallinen Wachstum liefern. Vielmehr lassen sich die beobachteten Wachstumsphänomene mit den theoretischen Vorstellungen des Wachstums periodischer Kristalle hinreichend gut erklären. Es bleibt die Frage offen, wie groß der Einfluss der quasiperiodischen Ordnung auf das (Quasi-) Kristallwachstum ist oder ob die beobachteten Phänomene nicht einzig ein Resultat der komplexen Struktur dieser intermetallischen Legierungen sind.

Literaturverzeichnis

- [Abe02] E. ABE, A.P. TSAI: *Structure of a metastable Al_3Ni decagonal quasicrystal: comparison with a highly perfect $Al_{72}Ni_{20}Co_8$* , J. Alloys Comp. **342** (2002) 96-100.
- [Abe03] E. ABE, S.J. PENNYCOOK, A.P. TSAI: *Direct observation of a local thermal vibration anomaly in a quasicrystal*, Nature **421** (2001) 347.
- [Abe04] E. ABE, Y. YAN, S.J. PENNYCOOK: *Quasicrystals as cluster aggregates*, Nature Materials **3** (2004) 759-778.
- [Aky93] H. AKIYAMA, Y. HONDA, T. HASHIMOTO, K. EDAGAWA, S. TAKEUCHI: *Toward insulating quasicrystalline alloy in Al-Pd-Re icosahedral phase*, Jpn. J. Appl. Phys. **32** (1993) L1003-L1004.
- [Art11] D.N. ARTEMIEV: *Die Krystallisation der Kugeln als eine besondere Methode der kristallographischen Forschung*, Z. Kristallogr. **48** (1911) 417-433.
- [Bak85] P. BAK: *Symmetry, stability, and elastic properties of icosahedral incommensurate crystals*, Phys. Rev. B **32** (1995) 5764-5772.
- [Bak85a] P. BAK: *Phenomenological theory of icosahedral incommensurate („quasiperiodic“) order in Mn-Al Alloys*, Phys. Rev. Lett. **54** (1985) 1517-1519.
- [Bak86] P. BAK: *Icosahedral crystals from cuts in six-dimensional space*, Scripta Metall. **20** (1986) 1199-1204.
- [Bau04] B. BAUER: *Röntgentopographische Charakterisierung von dekadagonalen AlCoNi-Quasikristallen*, Diplomarbeit (2004), Fakultät für Geowissenschaften, Ludwig-Maximilians-Universität München.
- [Bau06] B. BAUER, G. MEISTERERNST, J. HÄRTWIG, T. SCHENK, P. GILLE: *Czochralski growth and X-ray topographic characterization of decagonal AlCoNi quasicrystals*, Philos. Mag. **86** (2006) 317-322.
- [Bau06a] B. BAUER, G. MEISTERERNST, P. GILLE: *unveröffentlichtes Ergebnis, in Vorbereitung*.
- [Bel94] E. BELIN, Z. DANKHAZI, A. SADOC, J.M. DUBOIS: *Electronic distributions in quasicrystalline Al-Pd-Mn alloys*, J. Phys.: Cond. Matter **6** (1994) 8771-8779.
- [Ben85] L. BENDERSKY: *Quasicrystal with one-dimensional translational symmetry and a ten-fold rotation axis*, Phys. Rev. Lett. **55** (1985) 1461-1463.

- [Ben93] P. BENNEMA: *Growth and morphology of crystals: Integration of theories of roughening and Hartman-Perdok Theory*, in: Handbook of Crystal Growth, D.T.J. Hurle (Ed.) (1993) Chapter 7, 477-581.
- [Bou92] M. BOUDARD, M. DE BOISSIEU, C. JANOT, G. HEGER, C. BEELI, H.U. NISSEN, H. VINCENT, R. IBBERSON, M. AUDIER, J.H. DUBOIS: *Neutron and X-ray single-crystal study of the AlPdMn icosahedral phase*, J. Phys. Cond. Matter **4** (1992) 10149-10168.
- [Bra39] A.J. BRADLEY, H.J. GOLDSCHMIDT: *A X-ray study of slowly-cooled iron-copper-aluminium alloys. Part II - Alloys rich in aluminium*, J. Inst. Met. **65** (1939) 195-210.
- [Bru81] N.G. DE BRUIJN: *Algebraic theory of Penrose's non-periodic tilings of the plane I*, in: Ned. Akad. Weten. Proc. Ser., Volume A48 (1981) 39.
- [Bru81a] N.G. DE BRUIJN: *Algebraic theory of Penrose's non-periodic tilings of the plane II*, in: Ned. Akad. Weten. Proc. Ser., Volume A48 (1981) 53.
- [Bur51] W.K. BURTON, N. CABRERA, F.C. FRANK: *The growth of crystals and the equilibrium structure of their surfaces*, Philos. Trans. Royal Soc. A **243** (1951) 299-358.
- [Cah01] J.W. CAHN: *Quasicrystals*, J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol. **106** (2001) 975-982.
- [Cao88] W. CAO, H.Q. YE, K.H. KUO: *A new octagonal quasicrystal and related crystalline phases in rapidly solidified Mn₄Si*, Phys. Status Solidi (a) **107** (1988) 511-519.
- [Cer01] A. CERVELLINO, W. STEURER: *General periodic average structures of decagonal quasicrystals*, Acta Cryst. A **58** (2002) 180-184.
- [Cha40] S.H. CHAO, W.H. TAYLOR: *Isomorphous Replacement and Superlattice Structures in the Plagioclase Feldspars*, Proc. R. Soc. **176A** (1940) 76-87.
- [Che88] H. CHEN, D.X. LI, K.H. KUO: *A new type of two-dimensional quasicrystal with twelve-fold rotational symmetry*, Phys. Rev. Lett. **60** (1988) 1645-1648.
- [Civ62] S.V. CIVINSKIJ: *Primeneie teorii kapilljarnykh javlenij k polucheniju izdelij zadannoj formy neposredstvenno iz rasplana po metodu Stepanova*, Inzh. Fiz. Zh. **5** (1962) 59-62.
- [Cur85] P. CURIE: *Sur la formation des cristaux et sur les constantes capillaires de leurs différentes faces*, Bull. Soc. Franc. Mineral. (Paris) **8** (1885) 145-150.
- [Czo18] J. CZOCHRALSKI: *Ein neues Verfahren zur Bestimmung der Kristallisationsgeschwindigkeit der Metalle*, Z. phys. Chem. **92** (1918) 218-221.
- [Das59] W.C. DASH: *Growth of silicon crystals free from dislocations*, J. Appl. Phys. **30** (1959) 459-474.
- [Deh27] U. DEHLINGER: *Über die Verbreiterung der Debeyelinien bei kaltbearbeiteten Metallen*, Z. Kristallogr. **65** (1927) 615-617.
- [Don37] J.D.H. DONNAY, D. HARKER: *A new law of crystal morphology extending the Law of Bravais*, Am. Mineral. **22** (1937) 446-467.

- [Dub91] J.M. DUBOIS, C. DONG, CH. JONOT, M. DE BOISSIEU, M. AUDIER, *Phase Trans.* **32** (1991) 3-28.
- [Dub98] J.M. DUBOIS, P. PLAINDOUX, E. BELIN-FERRÉ, N. TAMURA, D.J. SODERLET in: S. Takeuchi, T. Fujiwara (Eds.), *Quasicrystals*, World Scientific, Singapore (1998) 733.
- [Dub04] J.M. DUBOIS: *A model of wetting on quasicrystals in ambient air*, *J. Non-Cryst. Solids* **334 & 335** (2004) 481-485.
- [Eda94] K. EDAGAWA, H. TAMARU, S. YAMAGUCHI, K. SUZUKI, S. TAKEUCHI: *Ordered and disordered phases in Al-Ni-Co decagonal quasicrystals*, *Phys. Rev. B* **50** (1994) 12413-12420.
- [Els85] V. ELSER: *Comment on quasicrystals: A new class of ordered structures*, *Phys. Rev. Lett.* **54** (1985) 1730.
- [Fab01] N. FABER: *Morphologische Untersuchungen an dekadonalen AlCoNi-Quasikristallen*, Diplomarbeit (2001), Fakultät für Geowissenschaften, Ludwig-Maximilians-Universität München.
- [Fer04] N. FERRALIS, K. PUSSY, E.J. COX, M. GIERER, J. LEDIEU, I.R. FISHER, C.J. JENKS, M. LINDROOS, R. MCGRATH, R.D. DIEHL: *Structure of the tenfold d-Al-Ni-Co quasicrystal surface*, *Phys. Rev. B* **69** (2004) 153404.
- [Fis00] I.R. FISHER, M.J. KRAMER, Z. ISLAM, T.A. WIENER, A. KRACHER, A.R. ROSS, T.A. LOGRASSO, A.I. GOLDMAN, P.C. CANFIELD: *Growth of large single-grained quasicrystals from high-temperature metallic solutions*, *Mater. Sci. Eng.* **294-296** (2000) 10-16.
- [Fow64] F.M. FOWKES: *Attractive forces at interfaces*, *Industrial and Engineering Chemistry* **56** (1964) 40-52.
- [Fra49] F.C. FRANK: *The influence of dislocations on crystal growth*, *Disc. Faraday Soc.* **5** (1949) 48-54.
- [Fra58] F.C. FRANK, J.S. KASPER: *Complex alloy structures regarded as sphere packings. I. Definitions and basic principles*, *Acta Crystallogr.* **11** (1958) 184.
- [Fra59] F.C. FRANK, J.S. KASPER: *Complex alloy structures regarded as sphere packings. II. Analysis and classification of representative structures*, *Acta Cryst.* **12** (1959) 483.
- [Fra06] K.J. FRANKE, W. THEIS, P. KURY, M. HORN-VON HOEGEN, P. GILLE, K.-H. RIEDER: *Temperature dependent morphological evolution of the high symmetry surfaces of decagonal Al-Ni-Co*, *Phys. Rev. B* (eingereicht).
- [Fre32] J. FRENKEL: *Note on a relation between the speed of crystallisation and viscosity*, *Phys. Z. Sowjetunion* **1** (1932) 498-500.
- [Gib78] J.W. GIBBS: *On the equilibrium of heterogeneous substances*, *Trans. Connecticut Acad.* **3** (1875-1878) 108-248.

- [Gil02] P. GILLE, P. DREIER, R.-U. BARZ: *Growth of decagonal AlCoCu quasicrystals onto AlCoNi seeds*, J. Alloys Comp. **342** (2002) 7-12.
- [Gil05] P. GILLE, G. MEISTERERNST, N. FABER: *Inclined net plane faceting observed at Czochralski growth of decagonal AlCoNi quasicrystals.*, J. Crystal Growth **275** (2005) 224-231.
- [Göd97] T. GÖDECKE, M. SCHEFFER, R. LÜCK, S. RITSCH, C. BEELI: *Formation and phase boundaries of $(\text{Co,Ni})_3\text{Al}_4$ and the ternary X-phase in the Al-AlCo-AlNi system*, Z. Metallkd. **88** (1997) 687-697.
- [Grä00] M. GRÄBER: *Züchtung und Charakterisierung der dekadonalen quasikristallinen Phase im System Al-Co-Ni*, Dissertation (2000) Ludwig-Maximilians-Universität München.
- [Gru91] B. GRUSHKO, K. URBAN: *Solidification of $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Co}_{15}$ and $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{15}\text{Co}_{20}$ Alloys*, J. Mater. Res. **6** (1991) 2629-2636.
- [Gru93] B. GRUSHKO: *Study of the decagonal phase stability in the Al-Cu-Co-(Si) alloy system*, J. Non-Cryst. Solids **153 & 154** (1993) 489-493.
- [Gru96] B. GRUSHKO, D. HOLLAND-MORITZ, K. BICKMANN: *Decagonal quasicrystals in Al-Co and ternary alloys containing Cu and Ni*, J. Alloys Comp. **236** (1996) 243-252.
- [Gum96] P. GUMMELT: *Penrose Tilings as coverings of congruent decagons*, Geometriae Dedicata **62** (1996) 1-17.
- [Har55] P. HARTMAN, W.G. PERDOK: *On the relations between structure and morphology of crystals. I.*, Acta Cryst. **8** (1955) 49.
- [Haü82] R.J. HAÜY: *Extrait d'un Mémoire sur la Structure des Cristaux de Grenat*, J. Phys. T. **XIX** (1782) 366-370.
- [He88] L.X. HE, X.Z. LI, Z. ZHANG, K.H. KUO: *One-dimensional quasicrystal in rapidly solidified alloys*, Phys. Rev. Lett. **61** (1988) 1116-1118.
- [He88a] L.X. HE, Y.K. WU, K.H. KUO: *Decagonal quasicrystals with different periodicities along the tenfold axis in rapidly solidified aluminium-copper alloy $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{20}\text{M}_{15}$ ($M = \text{Mn, Fe, Co or Ni}$)*, J. Mater. Sci. Lett. **7** (1988) 1284-1286.
- [Hen88] C.L. HENLEY: *Random tiling with quasicrystal order: Transfer-matrix approach*, J. Phys. A. **21** (1988) 1649-1677.
- [Hip94] F. HIPPERT, D. GRATIAS: *Lectures on quasicrystals*, Les editions de physique (1994).
- [Hir91] K. HIRAGA, W. SUN, F.J. LINCOLN: *Structural change of Al-Cu-Co decagonal quasicrystal studied by high-resolution electron microscopy*, Jap. J. Appl. Phys. **30** (1991) L302-L305.
- [Hir02] K. HIRAGA, T. OHSUNA, W. SUN, K. SUGIYAMA: *The structural characteristics of Al-Co-Ni decagonal quasicrystals and crystalline approximants*, J. Alloys Comp. **342** (2002) 110-114.

- [Hol94] D. HOLLAND-MORITZ: *Untersuchungen zur Unterkühlbarkeit und zum Erstarrungsverhalten von Schmelzen der quasikristallbildenden Legierungssysteme Al-Cu-Fe und Al-Cu-Co*, Dissertation (1994), RWTH Aachen.
- [Hol98] D. HOLLAND-MORITZ, J. SCHROERS, D.M. HERLACH, B. GRUSHKO, K. URBAN: *Undercooling and solidification behaviour of melts of the quasicrystal-forming alloys Al-Cu-Fe and Al-Cu-Co*, *Acta mater.* **46** (1998) 1601-1615.
- [Hon58] B. HONIGMANN: *Gleichgewichts- und Wachstumsformen von Kristallen*, Band 4 (1958) 53-62, Dr. Dietrich Steinkopf Verlag, Darmstadt.
- [Hon67] R.E. HONIG: *Vapour pressure data for the elements, in the characterization of high-temperature vapours*, J.L. Margrave (Ed.), Wiley and Sons, New York, 1967.
- [Hum26] W. HUME-ROTHERY: *Researches on the nature, properties, and condition of formation of intermetallic compounds*, *J. Inst. Metals* **35** (1926) 295-348.
- [Hur94] D.J.T. HURLE, B. COCKAYNE: *Czochralski Growth*, in: *Handbook of crystal growth*, D.T.J. Hurle (Ed.) (1994) Chapter 3, 99-211.
- [Ing91] K. INGERSENT in: *Quasicrystals. The state of the art*, P.D. DiVincenzo, P.J. Steinhardt (Eds.), World Scientific Publ. Singapore 1991, 185-212.
- [Ish85] T. ISHIMASA, H.-U. NISSEN, Y. FUKANO: *New ordered state between crystalline and amorphous in Ni-Cr particles*, *Phys. Rev. Lett.* **55** (1985) 511-513.
- [IUC92] *Acta Cryst.* **A48** (1992) 922.
- [Jan86] T. JANSSEN: *Crystallography of quasi-crystals*, *Acta Cryst.* **A42** (1986) 261-271.
- [Joh10] A. JOHNSEN: *Wachstum und Auflösung der Kristalle*, Vortrag auf der 82. Versammlung Deutscher Naturforscher und Ärzte in Königsberg am 20. September 1910, 1-27.
- [Joh36] C.H. JOHANSSON, J.O. LINDE: *Röntgenographische und elektrische Untersuchungen des CuAu-Systems.*, *Ann. Phys.* **25** (1936) 1-48.
- [Jon37] H. JONES: *The phase boundaries in binary alloys, Part 2: The theory of the α , β phase boundaries*, *Proceedings of the Physical Society* **A47** (1937) 250.
- [Kek91] S. KEK: *Untersuchungen der Konstitution, Struktur und thermodynamischen Eigenschaften binärer und ternärer Legierungen der Übergangsmetalle mit Aluminium*, Dissertation (1991) Universität Stuttgart.
- [Kel05] K.F. KELTON, J.J. HARTZELL, R.G. HENNIG, V.T. HUETT, A. TAKASAKI: *Hydrogen Storage in Ti-Zr- and Ti-Hf-Based Quasicrystals*, *Philos. Mag.* **86** (2006) 957-964.
- [Kis02] M. KISHIDA, Y. KAMIMURA, R. TAMURA, K. EDAGAWA, S. TAKEUCHI, T. SATO, Y. YOKOYAMA: *Scanning tunneling microscopy of an Al-Ni-Co decagonal quasicrystal*, *Phys. Rev. B* **65** (2002) 094208.

- [Kle35] H. HIMMEL, W. KLEBER: *Ätzversuche an Konkavkörpern*, I. N. Jb. Mineral., Beil.-Bd. **A 69** (1953) 42-59. II. N. Jb. Mineral., Beil.-Bd. **A70** (1936) 49-64.
- [Kle90] W. KLEBER: *Einführung in die Kristallographie*, Verlag Technik GmbH Berlin (1990) 210.
- [Kle90a] W. KLEBER: *Einführung in die Kristallographie*, Verlag Technik GmbH Berlin (1990) 209.
- [Kos27] W. KOSSEL: *Zur Theorie des Kristallwachstums*, Nachr. Akad. Wiss. Göttingen, math.-phys. Kl. (1927) 135-143.
- [Kos52] W. KOSSEL: *Die Beobachtung von Krystallkugeln als Forschungsmittel für Oberflächenvorgänge*, aus „Zur Struktur und Materie der Festkörper“, Diskussionstagung der D.M.G., 56-95 (Berlin-Göttingen-Heidelberg 1952).
- [Kos52a] W. KOSSEL: *Die Beobachtung von Krystallkugeln als Forschungsmittel für Oberflächenvorgänge*, aus: „Zur Struktur und Materie der Festkörper“, Diskussionstagung der D.M.G., 63 (Berlin-Göttingen-Heidelberg 1952).
- [Kra82] P. KRAMER: *Non-periodic central space filling with icosahedral symmetry using copies of seven elementary cells*, Acta Cryst. **A38** (1982) 257-264.
- [Kra84] P. KRAMER, R. NERI: *On periodic and non-periodic space fillings of E^m obtained by projection*, Acta Cryst. **A40** (1984) 580-587.
- [Kra03] P. KRAMER, Z. PAPADOPOLOS (Eds.): *Coverings of discrete quasiperiodic sets*, in: Springer Tracts in Modern Physics, Vol. 180 (2003).
- [Kuo88] X.Z. LI, K.H. KUO: *Decagonal quasicrystals with different periodicities along the tenfold axis in rapidly solidified Al-Ni alloys*, Philos. Mag. Lett. **58** (1988) 167-171.
- [Lan59] A.R. LANG: *The projection topograph: a new method in X-ray diffraction microradiography*, Acta Cryst. **12** (1959) 249-250.
- [Lau12] M. VON LAUE, W. FRIEDRICH, P. KNIPPING: *Interferenz-Erscheinungen bei Röntgenstrahlen*, Sitzungsber. math.-phys. Klasse der Königlich Bayer. Akad. Wiss. München (1912) 303-322.
- [Lev84] D. LEVINE, R.J. STEINHARDT: *Quasicrystals: A new class of ordered structures*, Phys. Rev. Lett. **53** (1984) 2477-2480.
- [Lev86] D. LEVINE, P.J. STEINHARDT: *Quasicrystals. I. Definition and structure*, Phys. Rev. **B34** (1986) 596-616.
- [Li90] F.H. LI, Y.F. CHENG: *A simple approach to quasicrystal structure and phason defect formation*, Acta Cryst. **A46** (1990) 142-149.
- [Lin96] S. LIN, G. LI, D. ZHANG: *Thermopower of decagonal $Al_{73}Ni_{17}Co_{10}$ single quasicrystals: Evidence for a strongly enhanced electron-phonon coupling in the quasicrystalline phase*, Phys. Rev. Lett. **77** (1996) 1998-2001.

- [Mac82] A.L. MACKAY: *Crystallography and the penrose pattern*, Physica A **114** (1982) 609-613.
- [Mar91] S. MARTIN, A.F. HEBARD, A.R. KORTAN, F.A. THIEL: *Transport properties of $Al_{65}Cu_{15}Co_{20}$ and $Al_{70}Co_{15}Ni_{15}$ decagonal quasicrystals*, Phys. Rev. Lett. **67** (1991) 719-722.
- [Mas92] T.B. MASSALSKI: *Binary alloy phase diagrams*, American Society for Metals, Ohio, 2nd edition (1992).
- [Mei06] G. MEISTERERNST, L.M. ZHANG, P. GILLE: *Understanding crystal growth of decagonal AlCoCu*, Philos. Mag. **86** (2006) 323-328.
- [Nel85] D.R. NELSON, B.I. HALPERIN: *Pentagonal and icosahedral order in rapidly cooled metals*, Science **229** (1985) 233-238.
- [Neu28] A. NEUHAUS: *Messung von geometr. Verschiebungsgeschwindigkeiten an NaCl und deren Abhängigkeit von Begrenzungsart, Konzentration und Lösungsgenossen*, Z. Kristallogr. **68** (1928) 15-77.
- [Nig20] P. NIGGLI: *Beziehung zwischen Wachstumsform und Struktur der Kristalle*, Z. anorg. allg. Chemie **110** (1920) 55-80.
- [Owe69] D.K. OWENS, R.C. WENDT: *Estimation of the surface free energy of polymers*, Applied Polymer Science **13** (1969) 1741-1747.
- [Pen74] R. PENROSE: *The role of aesthetics in pure and applied mathematical research*, Bull. Inst. Math. Appl. **10** (1974) 266-271.
- [Poo85] S.J. POON, A.J. DREHMAN, K.R. LAWLESS: *Glassy to icosahedral phase transformation in Pd-U-Si alloys*, Phys. Rev. Lett. **55** (1985) 2324-2327.
- [Poo92] S.J. POON: *Electronic properties of quasicrystals: an experimental overview*, Advances in Physics **41** (1993) 303-363.
- [Rab71] W. RABEL: *Einige Aspekte der Benetzungstheorie und ihre Anwendung auf die Untersuchung und Veränderung der Oberflächeneigenschaften von Polymeren*, Farbe und Lack **77** (1971) 997-1005.
- [Rit98] S. RITSCH, C. BEELI, N.U. NISSEN, T. GÖDECKE, M. SCHEFFER: *The existence regions of structural modifications in decagonal Al-Co-Ni*, Philos. Mag. Lett. **78** (1998) 67-75.
- [Sch71] H.J. SCHEEL, E.O. SCHULZ-DUBOIS: *Flux growth of large crystals by accelerated crucible-rotation technique*, J. Crystal Growth **8** (1971) 304-306.
- [Sch75] H.J. SCHEEL: *Accelerated crucible rotation: A novel stirring technique in high-temperature solution growth*, J. Crystal Growth **13-14** (1972) 560-565.
- [Sch80] H.J. SCHEEL, H. MÜLLER-KRUMBHAAR: *Crystal pulling using ACRT*, J. Crystal Growth **49** (1980) 291-296.

- [Sch99] S. SCHMIDT: *Züchtung von dekalonalen Quasikristallen im System Al-Co-Cu*, Diplomarbeit (1999) Institut für Kristallographie und Angewandte Mineralogie, Ludwig-Maximilians-Universität München.
- [She84] D. SHECHTMAN, I. BLECH, D. GRATIAS, J.W. CAHN: *Metallic phase with long-range orientational order and no translational symmetry*, Phys. Rev. Lett. **53** (1984) 1951-1953.
- [Shm67] I.V. SHMUSHKOV, J.I. SHERMAN: *Makroskopicheskie formy rosta pri vyrashhivanii monokristallov metodom Kryopulosa*, Kristall und Technik **2** (1967) 15-20.
- [Sko71] R.V. SKOLOZDRA, A.P. PREVARSKII, E.E. CHERKASHIN in: N.V. Ageev (Ed.) *Diagrammi Sostoiania Metallischeskich Sistem*, Nauka, Moskva (1971) 167.
- [Soc91] J.E.S. SOCOLAR in: *Quasicrystals. The state of the art*, P.D. DiVincenzo, P.J. Steinhardt (Eds.), World Scientific Publ. Singapore 1991, 213-238.
- [Spa34] K. SPANGENBERG: *Wachstum und Auflösen der Kristalle*, Handwörterbuch Naturwiss. Bd. 10, 362-401 (Jena 1934).
- [Sta99] Z.M. STADNIK (Ed.): *Physical properties of quasicrystals*, Chapter 7-11, Springer Series of Solid-State Sciences, 1999.
- [Ste93] W. STEURER, T. HAIBACH, B. ZHANG, S. KEK, R. LÜCK: *The structure of decagonal Al₇₀Ni₁₅Co₁₅*, Acta Cryst. B**49** (1993) 661-675.
- [Ste99a] W. STEURER, T. HAIBACH: *Crystallography of quasicrystals*, in: Z. Stadnik (Ed.) *Physical Properties of Quasicrystals*, Springer, Heidelberg (1999) 51-89.
- [Ste01] W. STEURER, A. CERVELLINO: *Quasiperiodicity in decagonal phases forced by inclined net planes?*, Acta Cryst. A**57** (2001) 333-340.
- [Ste04] W. STEURER: *Twenty years of structure research on quasicrystals. Part I. Pentagonal, octagonal, decagonal and dodecagonal quasicrystals*, Z. Kristallogr. **219** (2004) 391-446.
- [Str28] I.N. STRANSKI: *Zur Theorie des Kristallwachstums*, Z. phys. Chemie B **136** (1928) 259-278.
- [Str34] I.N. STRANSKI AND R. KAISCHEW: Z. Phys. Chem. B **26** (1934) 81, 114, 312.
- [Str39] I.N. STRANSKI: *Über Wachstumserscheinungen an Cd-Einkristallen und deren Bedeutung für die Ermittlung der zwischen den Gitteratomen wirksamen Kräfte*, Ber. Dtsch. chem. Ges. Berlin (A) **72**, 141-148 (1939).
- [Str49] I.N. STRANSKI: *Forms of equilibrium of crystals*, Discuss. Faraday Soc. **5** (1949) 13-21.
- [Tak05] A. TAKASAKI, K.F. KELTON: *Hydrogen storage in Ti-based quasicrystal powders produced by mechanical alloying*, International Journal of Hydrogen Energy **31** (2006) 183-190.

- [Til53] W.A. TILLER, K.A. JACKSON, J.W. RUTTER AND B. CHALMERS: *The redistribution of solute atoms during the solidification of metals*, Acta Met. **1** (1953) 428-437.
- [Tsa87] A.P. TSAI, A. INOUE, T. MASUMOTO: *A stable quasicrystal in Al-Cu-Fe System*, Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 26 (1987) L1505-L1507.
- [Tsa88] A.P. TSAI, A. INOUE, T. MASUMOTO: *New quasicrystals in $Al_{65}Cu_{20}M_{15}$ ($M = Cr, Mn$ or Fe) systems prepared by rapid solidification*, J. Mater. Sci. Lett. **7** (1988) 322-326.
- [Tsa89] A.P. TSAI, A. INOUE, T. MASUMOTO: *A stable decagonal quasicrystal in the aluminium-copper-cobalt system*, Mater. Trans. JIM **30** (1989) 300-304.
- [Tsa91] A.P. TSAI, A. INOUE, T. MASUMOTO: *Stable decagonal quasicrystals with a periodicity of 1.6 nm in Al-Pd-(Fe, Ru or Os) alloys*, Philos. Mag. Lett. **64** (1991) 163-167.
- [Tsa92] A.P. TSAI, H. SUENAGA, M. OHMORI, Y. YOKOYAMA, A. INOUE, T. MASUMOTO: *Temperature dependence of hardness and expansion in an icosahedral Al-Pd-Mn alloy*, Jpn. J. Appl. Phys. **31** (1992) 2350-2351.
- [Tsa99] A.P. TSAI: *Metallurgy of quasicrystals* in: Physical properties of quasicrystals. Z.M. Stadnik (Ed.), Springer Series in Solid-State Sciences, Vol. 126 (1999) 5-50.
- [Tsa03] A.P. TSAI: „Back to the future“ - an account discovery of stable quasicrystals, Acc. Chem. Res. **36** (2003) 31-38.
- [Tsa04] A.P. TSAI: *A test of Hume-Rothery-Rules for stable quasicrystals*, J. Non-Cryst. Solids **334 & 335** (2004) 317-322.
- [Wan88] N. WANG, K.K. FUNG, K.H. KUO: *Symmetry study of the Mn-Si-Al octagonal quasicrystal by convergent beam electron diffraction*, Appl. Phys. Lett. **52** (1988) 2120-2121.
- [Wid06] R. WIDMER: *persönliche Mitteilung (unveröffentlichtes Ergebnis)*, EMPA nanotech@surfaces, Thun (CH).
- [Wil88] T. WILKE: *Kristallzüchtung*, 2. Auflage, Verlag Harri Deutsch, Thun, Frankfurt am Main, 1988, 179.
- [Wil88a] T. WILKE: *Kristallzüchtung*, 2. Auflage, Verlag Harri Deutsch, Thun, Frankfurt am Main, 1988, 351.
- [Wil88b] T. WILKE: *Kristallzüchtung*, 2. Auflage, Verlag Harri Deutsch, Thun, Frankfurt am Main, 1988, 681.
- [Wil00] H.A. Wilson: *On the velocity of solidification and viscosity of supercooled liquids*, Philos. Mag. **50** (1900) 238-250.
- [Wol74] P.M. DE WOLFF: *The pseudo-symmetry of modulated crystal structures*, Acta Cryst. **A30** (1974) 777.
- [Wol93] M. WOLLGARTEN: *Elektronenmikroskopische Untersuchungen von Defekten in ikosaedrischen Quasikristallen*, Dissertation (1993) RWTH Aachen.

- [Wu73] S. WU: *Polar and nonpolar interaction in adhesion*, J. Adhesion **5** (1973) 39-55.
- [Wul95] G. WULFF: *Zur Frage der Geschwindigkeit des Wachstums und der Auflösung der Kristallflächen*, Z. Kristallogr. **34** (1901) 449-530.
- [Yad04] T.P. YADAV, R.S. TIWARI, O.N. SIRVASTAVA: *Effect of Cu substitution in Al-Co-Ni decagonal quasicrystals*, J. Non-Cryst. Solids **334 & 335** (2004) 39-42.
- [Yam88] A. YAMAMOTO, K. HIRAGA: *Structure of an icosahedral Al-Mn quasicrystal*, Phys. Rev. **B37** (1988) 6207-6214.
- [Yam03] A. YAMAMOTO, H. TAKAKURA, A.P. TSAI: *Six-dimensional model of icosahedral Al-Pd-Mn quasicrystals*, Phys. Rev. **B68** (2003) 094021.
- [Yan01] Y. YAN, S.J. PENNYCOOK: *Chemical ordering in $Al_{72}Ni_{20}Co_8$ decagonal quasicrystals*, Phys. Rev. Lett. **86** (2001) 1542-1545.
- [You05] T. YOUNG: *An essay on the cohesion of fluids*, Phil. Trans. Roy. Soc. **95** (1805) 65-87.
- [Yun94] W. YUN-PING, Z. DIAN-LIN: *Universality in the resistivity-temperature relationship for decagonal quasicrystals*, Phys. Rev. **B49** (1994) 13204-13207.
- [Zha03] L.M. ZHANG: *unveröffentlicht*.
- [Zha04] L.M. ZHANG, P. GILLE: *Solidification study of Al-Co-Cu using the Bridgman method*, J. Alloys Comp. **370** (2004) 198-205.

A Legende

Position	Beschreibung
①	Stromzuführungen CF16, vakuumdicht und wassergekühlt
②	Gleichstrommotor und Untersetzungsgetriebe, Tiegelrotation
③	Thermoelemente, Typ N
④	Flansch CF160, Träger für Innenaufbauten
⑤	Verbindungsstrakt zum Vakuumsystem, Turbomolekularpumpe
⑥	Flansch CF40, Durchführung Thermoelement
⑦	seitlicher Viewport, Beleuchtung
⑧	Verbindung zur Restgasanalyse, AX200 (Fa. Larimax)
⑨	Flansch CF160, Zugang zum Keim- bzw. Substrathalter
⑩	Keimhalter, selbstklemmend, AlSint
⑪	Ziehstange, Kristallrotation und -translation, VA-Stahl
⑫	vorderer Viewport, Beobachtung
⑬	Linearzuführung zu Nachsättigung, Membranbalg CF16
⑭	Membranbalg CF40
⑮	Gleichstrommotor und Untersetzungsgetriebe, Kristallrotation
⑯	magnetfluidgedichtete Drehdurchführung für Kristallrotation, wassergekühlt
⑰	Lineartranslationseinheit M-ILSPP 50, $\Delta z \pm 25$ mm
⑱	Membranbalg CF16, Kräfteenkopplung des Ziehkopfes

Tab. A.1: Legende zu Abb. 5.3, S. 67.

A Legende

Position	Beschreibung
①	Nickel-Stütztiegel
②	KANTHAL-Stomzuführungen, \varnothing 6 mm
③	KANTHAL-Widerstandsheizelement, \varnothing 4 mm
④	Thermoelemente Typ N (Regelung und Kontrolle)
⑤	Kieselglaswelle zur Tiegelrotation

Tab. A.2: Legende zu Abb. 5.4, S. 68.

Position	Beschreibung
①	Schmelze
②	Schmelzentiegel, AlSint
③	Stütztiegel, Nickel
④	Kieselglaswelle zur Tiegelrotation
⑤	KANTHAL-Widerstandsheizelement, \varnothing 4 mm
⑥	Keimkristall
⑦	Kristall
⑧	Keimhalter, AlSint
⑨	Thermoelemente Typ N (Regelung und Kontrolle)

Tab. A.3: Legende zu Abb. 6.1, S. 70.

B Experimente

In der nachfolgenden Tabelle (Tab. B.1) sind alle während dieser Arbeit durchgeführten Experimente aufgelistet.

Die Experimente Nr. 17, 22 und 28 werden mit ihren fortlaufenden Nummern aufgeführt, da diese bereits während der Schmelzensynthese vergeben wurden; die Nummerierung der Experimente gibt nicht zwingend die zeitliche Reihenfolge wieder.

Die Experimente QX416 und QX426 sind als Substratexperimente aufgeführt, da hier Experimente (vgl. Kap. 8.1, Substratexperimente) unter Verwendung eines massiven Keims durchgeführt wurden.

Das in Kap. 9 beschriebene Kugelwachstumsexperiment QX429 benötigte zur Durchführung keine Ausgangsschmelze. Aus einem früher gezüchteten Quasikristall (QX128, Ziehrichtung \parallel [00001]) wurde eine Halbkugel als Probe präpariert.

Die Kontaktwinkelmessungen zur Bestimmung der Oberflächenenergie wurden an präparierten Proben aus früheren Züchtungsexperimenten durchgeführt.

Nr.	Bezeichnung	System	Orientierung	Art
1	QX401	Al-Co-Ni	[00001]	Züchtungsexperiment
2	QX402	Al-Co-Ni	[00001]	Substratexperiment
3	QX403	Al-Co-Ni	[00001]	Substratexperiment
4	QX404	Al-Co-Ni	[00001]	Substratexperiment
5	QX405	Al-Co-Ni	[00001]	Substratexperiment
6	QX406	Al-Co-Ni	[00001]	Substratexperiment
7	QX407	Al-Co-Ni	[00001]	Substratexperiment
8	QX408	Al-Co-Ni	[00001]	Substratexperiment
9	QX409	Al-Co-Ni	[00001]	Substratexperiment
10	QX410	Al-Co-Ni	[00001]	Züchtungsexperiment
11	QX411	Al-Co-Ni	[00001]	Abreißexperiment
12	QX412	Al-Co-Ni	[10000]	Abreißexperiment
13	QX413	Al-Co-Cu	[10000]	Züchtungsexperiment
14	QX414	Al-Co-Ni	[10 $\bar{1}$ 00]	Abreißexperiment
15	QX415	Al-Co-Cu	[10000]	Züchtungsexperiment
16	QX416	Al-Co-Ni	[10000]	Substratexperiment
17	QX417		kein Experiment	
18	QX418	Al-Co-Ni	[10000]	Abreißexperiment
19	QX419	Al-Co-Ni	[10 $\bar{1}$ 00]	Abreißexperiment
20	QX420	Al-Co-Ni	[0 $\bar{1}$ $\bar{1}$ 01]	Züchtungsexperiment
21	QX421	Al-Co-Ni	[10 $\bar{1}$ 02]	Züchtungsexperiment
22	QX422		kein Experiment	
23	QX423	Al-Co-Cu	[10 $\bar{1}$ 00]	Züchtungsexperiment
24	QX424	Al-Co-Cu	[10000]	Züchtungsexperiment
25	QX425	Al-Co-Cu	[10000]	Züchtungsexperiment
26	QX426	Al-Co-Ni	[10 $\bar{1}$ 00]	Substratexperiment
27	QX427	Al-Co-Ni	[10 $\bar{1}$ 00]	Substratexperiment
28	QX428		kein Experiment	
29	QX429	Al-Co-Ni	alle	Kugelwachstumsexperiment

Tab. B.1: Auflistung aller durchgeführter Experimente.

C Konferenzbeiträge

1. *Experimental study of the growth kinetics of decagonal quasicrystals*, 2nd French German Crystal Growth Meeting FGCGM, Nancy 2003, Poster.
2. *Ein altes Verfahren zur Bestimmung der Kristallisationsgeschwindigkeit der Metalle - back to the roots*, Gemeinsame Jahrestagung DGK und DGKK, Jena 2004, Poster.
3. *Inclined net plane faceting observed at Czochralski growth of decagonal AlCoNi quasicrystals*, 14th International Conference on Crystal Growth ICCG14, Grenoble 2004, invited talk (P. Gille).
4. *Experimente zur Wachstumskinetik dekagonaler Quasikristalle*, Gemeinsame Jahrestagung DGK und DGKK, Köln 2005, Poster.
5. *Czochralski growth and X-ray topographic characterization of decagonal AlCoNi quasicrystals*, 9th International Conference on Quasicrystals, Ames / Iowa 2005, Philos. Mag. **86** (2006) 317-322, Poster.
6. *Understanding Crystal growth of decagonal AlCoCu*, 9th International Conference on Quasicrystals, Ames / Iowa 2005, Philos. Mag. **86** (2006) 323-328, Poster.
7. *Sphere growth study on decagonal AlCoNi quasicrystals*, Joint Meeting of German and Polish Associations for Crystal Growth, Berlin 2006, Vortrag.

Abbildungsverzeichnis

2.1	Elektronenbeugung / Ikosaeder	4
2.2	Schnitte eines zweidimensional kubischen Hypergitters	6
2.3	Streifenprojektion, $1d$ -quasiperiodische Sequenz	7
2.4	atomare Hyperflächen	10
2.5	Penrose-Tiling, Kachel und Ebene	11
2.6	Penrose-Tiling, Anlegeregeln	12
2.7	Penrose-Tiling, Gummelt-Dekagon, HBS-Tiling	13
2.8	Penrose-Tiling, Vertexkonfigurationen	14
2.9	Penrose-Tiling, forced edges	14
2.10	Penrose-Tiling, marginal edges	15
2.11	Penrose-Tiling, dead surface	16
2.12	Penrose-Tiling, Zehnecke und Würmer	16
2.13	Penrose-Tiling, Decapod	17
2.14	Penrose-Tiling, Kramer-Polyeder	18
2.15	Penrose-Tiling, Triakontaeder	19
2.16	Phason-Flip, Streifenprojektion	20
2.17	Phason-Flip, verbotener Vertex	21
2.18	dekagonales Prisma, periodische Stapelung	22
2.19	Basisvektoren, interner und externer Raum	23
2.20	zehnzählige Ebene, Basisvektoren	24
2.21	Stereographische Projektion, Formen	25
2.22	dekagonales Prisma, Indizierung	26
2.23	Elektronenbeugung, idealisierte Kristallmorphologie	27
2.24	cluster packing, Cluster	28
2.25	cluster packing, chemische Ordnung	29
2.26	cluster packing, Penrose-Tiling	29
2.27	cluster packing, Gummelt-Dekagon	30
2.28	inclined net planes	32
2.29	Stabilität, GIBBS'sche freie Energie	34
2.30	Stabilität, Pseudo-Brillouin-Zone	36
3.1	Unterschreiten der Schmelztemperatur T_m , thermodynamische Zustände	40
3.2	Keimbildung, kritischer Radius	41
3.3	Keimbildungsrate	42
3.4	Keimbildung, heterogen	43

3.5	Kristallwachstum, Kossel-Kristall	46
3.6	Wachstumsmorphologie, Verschiebungsgeschwindigkeiten	48
3.7	Wachstumsmorphologie, P.B.C.-Theorie	49
3.8	Gleichgewichtsform, WULFF'sche Konstruktion	50
4.1	ternäre Systeme, binäres Peritektikum	54
4.2	konstitutionelle Unterkühlung	57
4.3	Liquidusfläche Al-Co-Ni	58
4.4	Modifikationen D-Phase	59
4.5	Konoden AlCoNi, 1050°C-Isotherme	60
4.6	Konoden AlCoNi	60
4.7	Phasendiagramm AlCoCu	61
4.8	Konode, AlCoCu	62
5.1	Wachstumschamber	64
5.2	Vergleich der Oberflächenbeschaffenheit altes / neues Vakuumsystem	65
5.3	Züchtungskammer, Aufbau	67
5.4	Innenaufbauten, Detailansicht und Zeichnung	68
6.1	CZOCHRALSKI-Methode, Schema und Detaildarstellung	70
6.2	CZOCHRALSKI-Methode, Schmelzenmeniskus	71
6.3	Präparation der Schmelze, HF-Generator	73
6.4	Keimgeometrie und Keimhalter	74
6.5	Keimhalter, AlSint	75
6.6	Substrathalter, AlSint	76
6.7	Züchtungsrichtungen, Übersicht	78
6.8	AlCoNi, zehnzählige Wachstumsrichtung	79
6.9	AlCoNi, Elementverteilung	80
6.10	AlCoNi, Züchtung in zehnzähliger Richtung	80
6.11	AlCoNi, dekagonales Hauptprisma {10000}	81
6.12	AlCoNi, Züchtung in zehnzähliger Richtung	81
6.13	AlCoNi, Züchtung in zweizähliger Richtung	82
6.14	AlCoNi, geneigte Flächen (QX419)	83
6.15	AlCoNi, stereographische Projektion	83
6.16	AlCoNi, Grenzflächen in zweizähligen Orientierungen	84
6.17	AlCoNi, Grenzflächen in zweizähligen Orientierungen	84
6.18	AlCoNi, geneigte Züchtungsrichtungen	85
6.19	AlCoNi, asymmetrischer Querschnitt	86
6.20	AlCoNi, geneigte Orientierungen	87
6.21	AlCoNi, geneigte Züchtungsrichtungen	88
6.22	AlCoNi, geneigte Züchtungsrichtungen	88
6.23	AlCoNi-Keim und AlCoCu-Quasikristall	90
6.24	AlCoCu, Aufspreizung der zehnzähligen Achse	91
6.25	AlCoCu, Verformung durch Ausscheidungen von Fremdphasen	92

6.26	AlCoCu, zweizählige Wachstumsrichtung	94
6.27	AlCoCu, zweizählige Wachstumsrichtung	95
6.28	AlCoCu, Elementverteilung	95
7.1	Abreißexperimente, historisches Experiment	98
7.2	Abreißexperimente, Meniskus	99
7.3	Abreißexperimente, Verhältnisse am Meniskus	101
7.4	Abreißexperimente, QX411	102
7.5	Abreißexperimente, gestörtes Wachstum	103
7.6	Abreißexperimente, zerfallene Phasengrenze	104
7.7	Abreißexperimente, zerfallene Phasengrenze	105
7.8	Abreißexperimente, komplexe Phasengrenze	106
7.9	Abreißexperimente, Interface $l-s$	107
7.10	Abreißexperimente, $t(T_L)$ -Verlauf	108
7.11	Abreißexperimente, gestörtes Wachstum	109
7.12	Abreißexperimente, Abreissdiagramme QX418, QX414	110
7.13	Benetzungsexperimente, Prüfkörper	112
7.14	Benetzungsapparatur	113
7.15	Benetzungsexperimente, Messwertdiagramm	114
7.16	Benetzungsexperimente, Meniskus - singularär	115
7.17	Benetzungsexperimente, Meniskus - komplex	116
8.1	Substratexperimente, Anschleudern der Restschmelze	118
8.2	Substratexperimente, zehnzählige Orientierung	120
8.3	Substratexperimente, zehnzählige Orientierung	120
8.4	Substratexperimente, thermischer Schock	123
8.5	Substratexperimente, modifizierter Substrathalter	123
8.6	Substratexperimente, T-Sprung (QX427)	124
8.7	Substratexperimente, 3D-Substrat	125
8.8	Substratexperimente, Topographie	126
8.9	Substratexperimente, Ankeimexperiment QX416	126
8.10	Substratexperimente, Aufnahmegeometrie	127
8.11	Substratexperimente, Topografieexperimente	128
9.1	Kugelwachstumsexperiment, atomistisches Modell	130
9.2	Kugelwachstumsexperiment, Schema	131
9.3	Kugelwachstumsexperiment, inkongruentes Schmelzen	132
9.4	Kugelwachstumsexperiment, Aufbau der Schmelzschicht	132
9.5	Orientierungsbeziehung Kristall / Halbkugel	133
9.6	Kugelwachstumsexperiment, Simulation	134
9.7	Kugelwachstumsexperiment, Funkenerosion	135
9.8	Kugelpräparation / Kugeldrehteller 2D / 3D	135
9.9	Kugelwachstumsexperiment, Präparation der Oberfläche	136
9.10	Kugelwachstumsexperiment, Aufbau	137

Abbildungsverzeichnis

9.11 Kugelwachstumsexperiment, Zone <00001>	137
9.12 Kugelwachstumsexperiment, flüssige und erstarrte Oberfläche	138
9.13 Kugelwachstumsexperiment, T(t)-Verlauf	139
9.14 Kugelwachstumsexperiment, REM	139
9.15 Kugelwachstumsexperiment, REM	140
9.16 Kugelwachstumsexperiment, Lasergoniometer	141
9.17 Kugelwachstumsexperiment, REM	142
10.1 Kontaktwinkel, Schema	144
10.2 Kontaktwinkelmessungen, Kontaktwinkelgoniometer	147
10.3 Kontaktwinkel, Tropfenformen	148
10.4 Oberflächenenergie, Diagramme	151

Tabellenverzeichnis

2.1	Quasikristalle, Klasseneinteilung	5
2.2	Quasikristalle, Beispiele	5
2.3	Fibonacci-Folge	8
2.4	inclined net planes, Strukturamplituden	32
6.1	Ausgangsmaterialien zur Vorsynthese der Schmelze	72
6.2	Ätzverfahren	73
6.3	Züchtungsexperimente Al-Co-Ni	78
6.4	Züchtungsexperimente Al-Co-Cu	89
6.5	Al-Co-Cu, Sinken der Liquidustemperatur	93
6.6	Al-Co-Cu, Sinken der Liquidustemperatur	94
7.1	Abreißexperimente, Tabelle QX418, QX414	109
7.2	Abreißexperimente, Tabelle QX418	111
7.3	Abreißexperimente, Tabelle QX414	111
7.4	Benetzungsexperimente, Messwerte	114
8.1	Substratexperimente	118
10.1	Kontaktwinkelmessungen, Probenzuordnung	146
10.2	Kontaktwinkelmessungen, Meßwerte	148
A.1	Züchtungsapparatur, Legende	181
A.2	Innenaufbauten, Legende	182
A.3	CZOCHRALSKI-Verfahren, Legende	182
B.1	Experimente, Auflistung	184

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich all jenen danken, die mich während der Anfertigung dieser Arbeit unterstützt haben.

Ganz herzlich möchte ich mich bei Herrn Professor Gille bedanken. Ohne seine Anregung und exzellente Betreuung wäre diese Arbeit nicht möglich gewesen.

Meine Familie hat mich auf dem langen Weg bis hierher immer unterstützt. Ihr kann ich gar nicht genug dafür danken.

Ein großes Dankeschön geht an die Mitarbeiter der AG Kristallzüchtung für ein tolles Arbeitsklima. Besonders danken möchte ich Herrn P. Dreier für das Vorbereiten der Experimente und Frau R. Wunderlich für die unermüdliche und hervorragende Probenpräparation. Nicht vergessen werden darf hier Dr. L. Zhang.

Herrn P. Dingreiter und allen Mitarbeitern der mechanischen und elektronischen Werkstätten möchte ich für die immer ausgezeichnet ausgeführten Arbeiten danken. Ohne sie wäre der Bau und die Instandhaltung der Züchtungsapparatur nicht möglich gewesen.

Für das geduldige Messen der Kontaktwinkel möchte ich mich bei Herrn Dipl.-Phys. F. Walther von der AG R. Stark bedanken.

Für die Hilfe bei der Auflichtmikroskopie geht mein Dank an Herrn Dr. G. Grundmann.

Für die elektronenmikroskopischen Aufnahmen, die am Deutschen Museum in München angefertigt werden konnten, danke ich Herrn K. Macknapp.

Und dir, liebe Biggi, danke ich für alles was war, was ist und noch sein wird.

Mein besonderer Dank gilt der DFG für die Förderung dieser Arbeit unter dem Geschäftszeichen Gi 211/6.

Erklärung

Diese Arbeit wurde gemäß § 11 (3) der Promotionsordnung der Fakultät für Geowissenschaften der Ludwig-Maximilians-Universität München in der Änderungsfassung vom 6. Juli 2001 selbstständig und ohne fremde Hilfe und unerlaubte Hilfsmittel angefertigt.

Götz Meisterernst
München, August 2006

Lebenslauf

Name Götz Meisterernst
Wohnort Camerloherstraße 50a, 80686 München
Geburtsdatum 18. August 1971
Geburtsort Zell/Mosel
Familienstand ledig

Schulbildung

1978-1982 Grundschule Zell / Mosel
1982-1992 Staatliches Gymnasium Traben-Trarbach
1992 Abitur

Wehrdienst

1992-1993 1. / PzGrenBtl 342, Sanitätsdienst

Hochschulstudium

1994-1997 Studium Humanmedizin, LMU München, kein Abschluss
1998-2002 Studium Mineralogie, Kernfach Kristallographie, LMU München
2002 Diplom, Thema der Diplomarbeit: „Kristallzüchtung und Charakterisierung pseudobinärer fester Lösungen zwischen III-V-Analoga des SiO_2 ($\text{M}^{\text{III}}\text{PO}_4$ mit M^{III} : Al, Ga, Fe, B)“
seit 2002 Promotion an der LMU München,
Thema: „Experimente zur Wachstumskinetik dekadonaler Quasikristalle“

München, August 2006

Götz Meisterernst

kompiliert mit L^AT_EX 2_ε
gedruckt auf chlorfrei gebleichtem Papier