

Beiträge zur Kenntnis der Metalleinkristall-Herstellung*.

Von **L. Graf** in Stuttgart.

Mit 10 Abbildungen. (Eingegangen am 27. November 1930.)

Es wird ein neues Verfahren zur Herstellung von Metall-Einkristallen im Hochfrequenz-Induktionsofen beschrieben, das auch die Züchtung von Kristallen nach bestimmten, gewünschten Wachstumsrichtungen ermöglicht. Der Einfluß der Versuchsbedingungen auf die Wachstumsrichtung wird untersucht. Weiter wird ein einfaches Verfahren zur Bestimmung der Wachstumsrichtungen aus Drehkristallaufnahmen angegeben.

Für die wissenschaftliche Erforschung der Metalle und ihrer Legierungen ist der Metall-Einkristall ein außerordentlich wichtiges Hilfsmittel geworden. Seine Verwendung, die sich anfänglich, bedingt durch das zur Verfügung stehende Material, auf die Untersuchung der Vorgänge bei der Verformung, der Gleitebenenbildung, beschränkte**, erstreckt sich heute über alle Gebiete der Metallforschung***.

Innerhalb kurzer Zeit wurden fünf verschiedene Methoden zur Einkristallherstellung angegeben:

1. Rekristallisation schwach verformter Bleche und Stäbe;
2. Sammelkristallisation feiner Metallpulver;
3. Abscheidung einkristalliner Niederschläge:
 - a) durch chemische Reaktion,
 - b) durch Elektrolyse;
4. Herausziehen von Kristallfäden aus der Schmelze;
5. Abkühlung aus dem Schmelzfluß.

1. Die Untersuchungen über Rekristallisation und Kristallwachstum in verformten Metallen führten zuerst zur Herstellung größerer Kristalle. Die ersten Anfänge gehen nach Angaben von Carpenter und Elam**** bis ins Jahr 1912 zurück. Ausführliche Untersuchungen wurden von den genannten Verfassern an Aluminium durchgeführt†. In den Arbeiten

* Auszug aus der Stuttgarter Dissertation.

** H. C. H. Carpenter u. C. F. Elam, Roy. Soc. Proc. London (A) **100**, 329, 1922; H. Mark, M. Polany u. E. Schmid, ZS. f. Phys. **12**, 58, 1923; J. Czochralski, Moderne Metallkde. 1924 u. a.

*** P. W. Bridgman, Proc. Amer. Acad. **60**, 305, 1925; E. Grüneisen u. E. Goens, ZS. f. Phys. **26**, 235, 250, 1924; **29**, 141, 1924; **37**, 278, 1926; **44**, 615, 1927; W. Gerlach, ZS. f. Phys. **38**, 828, 1926; **39**, 327, 1926; **44**, 279, 1927 u. a.

**** H. C. H. Carpenter u. C. F. Elam, Proc. Roy. Soc. London (A) **100**, 329, 1922.

† H. C. H. Carpenter u. C. F. Elam, Journ. Inst. Met. **24**, 83, 1920 u. l. c.

von Czochralski* erhielten sie durch die Aufstellung der Rekristallisationsdiagramme ihren Abschluß.

2. Wegen seiner großen Bedeutung für die Glühlampenindustrie ist das Verfahren der Einkristallherstellung durch Sammelkristallisation erwähnenswert. H. Orbig und O. Schaller gelang es, aus Wolframpulver gepreßte Drähte durch geeignete Wärmebehandlung in Einkristalldrähte umzukristallisieren, deren Eigenschaften für die Glühlampenfabrikation besonders günstige sind. Zu wissenschaftlichen Untersuchungszwecken eignen sich diese Drähte infolge ihres geringen Querschnitts weniger gut. Das Verfahren ist beschrieben von Böttger** sowie von F. Schröter***.

3. F. Koref stellte Untersuchungen über das Weiterwachsen von Metallniederschlägen auf Einkristallen an, die durch chemische Reaktionen erzeugt wurden****, J. van Liempt solche über die elektrolytische Abscheidung an Einkristallelektroden†. Die Versuche waren in beiden Fällen erfolgreich, haben jedoch für die Einkristallzüchtung keine weitere Bedeutung erlangt.

4. Das Fadenziehverfahren, von Czochralski beim Suchen nach einer geeigneten Methode zur Messung der Kristallisationsgeschwindigkeit entdeckt††, fand eine rasche Weiterentwicklung und vielfache Anwendung. Aus einer nur wenige Grad über den Schmelzpunkt erhitzten Metallschmelze wird an einem Quarz- oder Metallstäbchen ein feiner Faden herausgezogen, der bei geeigneter Ziehgeschwindigkeit einkristallin ist. Von H. v. Wartenberg††† und insbesondere von E. v. Gomperz†††† wurde diese Methode weitgehendst verbessert, so daß es möglich ist, gleichförmige Drähte von 35 cm Länge und einem bis auf 2 bis 5% konstanten Durchmesser von 0,1 bis 1,5 mm herzustellen. Die Ziehgeschwindigkeit beträgt 0,1 bis 1 mm/sec. Zur Verwendung gelangten die Metalle Pb, Sn, Zn, Al, Cd und Bi. Das Verfahren wurde auch von Mark, Polany und Schmid (l. c.) benutzt.

Grüneisen und Goens gelang damit weiterhin die erstmalige Züchtung von Einkristalldrähten bestimmter Orientierung, indem sie zum Heraus-

* J. Czochralski, *Moderne Metallkde.* 1924.

** W. Böttger, *ZS. f. Elektrochem.* **23**, 121, 1917.

*** F. Schröter, *Elektrotechn. ZS.* **38**, 234, 516, 1917.

**** F. Koref, *ZS. f. Elektrochem.* **28**, 511, 1922.

† J. van Liempt, *ZS. f. Elektrochem.* **31**, 249, 1925.

†† J. Czochralski, *ZS. f. phys. Chem.* **92**, 219, 1917.

††† H. v. Wartenberg, *Verh. d. D. Phys. Ges.* **20**, 118, 1918.

†††† E. v. Gomperz, *ZS. f. Phys.* **8**, 184, 1922.

ziehen des Fadens Einkristalle als Keime verwendeten*. Weitere Anwendungen und Verbesserungen von Hoyem und Tyndall** u. a.

5. Das wichtigste Verfahren zur Herstellung von Einkristallmaterial von nahezu jeder Form und Größe für sämtliche Versuchszwecke ist die Züchtung durch geeignete Abkühlung aus dem Schmelzfluß. Tammann gelang es zuerst, einen Wismutkristall im Reagenzglas durch vorsichtiges Abkühlen von unten herzustellen***. Die Entwicklung dieser Methode, die vielfach unabhängig erfolgte, baut sich stets auf einem der beiden folgenden Grundgedanken auf:

a) Bewegliche Anordnung des Tiegels und Hindurchführen desselben durch eine Heizzone zur Erzeugung des Temperaturgefälles.

b) Feste Anordnung des Tiegels in einem durch besondere Ausbildung der Heizvorrichtung erzeugten Temperaturgefälle.

a) Die erstgenannte Anordnung wurde von Bridgman (l. c.) entwickelt zur Züchtung von Kristallen aus Sb, Sn, Bi, Cd, Te und Zn. Durch einen elektrischen Ofen in senkrechter Stellung, der 50 bis 100° C über den Schmelzpunkt des betreffenden Metalls erhitzt ist, wird der Tiegel mit dem unter besonderen Vorsichtsmaßnahmen gereinigten Metall herabgelassen. Schwierigkeiten scheinen besonders im schlechten Ansetzen der Kristalle zu bestehen, weshalb Bridgman besondere Tiegel verwendete.

W. P. Davey**** und vor allem C. F. Elam† verbesserten das Verfahren und verwendeten es zur Züchtung von Kupfer-, Gold- und Silberkristallen.

b) Der andere Weg wurde speziell zum Ausbau der Tammannschen Methode von Obreimow und Schubnikow†† eingeschlagen. In einem elektrischen Widerstandsofen mit zwei Wicklungen zu verschieden starker Heizung befindet sich der Tiegel, dessen unteres Ende zu einer Kapillare ausgezogen ist. Die Kühlung erfolgt durch Anblasen der Kapillare und allmähliche Verminderung der Heizung.

Zu einer anderen Anordnung gelangte F. Stöber††† für die Herstellung von Salzkristallen, die sich jedoch auch für die Metallkristallherstellung eignet. Besonders bemerkenswert ist, daß er nur gewöhnliche Eindampfschalen aus Porzellan verwendet. Diese sind in einem starken Temperatur-

* E. Grüneisen u. E. Göns, Phys. ZS. **24**, 506, 1923.

** A. G. Hoyem u. E. P. T. Tyndall, Phys. Rev. **33**, 81, 1929.

*** W. Tammann, Lehrbuch der Metallographie 1923, S. 16.

**** W. P. Davey, Phys. Rev. **25**, 248, 1925.

† C. F. Elam, Proc. Roy. Soc. London (A) **112**, 289, 1926.

†† J. Obreimow u. L. Schubnikow, ZS. f. Phys. **25**, 31, 1924.

††† F. Stöber, ZS. f. Krist. **61**, 299, 1924.

gefälle angeordnet, welches durch Aufstellen der Schalen auf eine kupferne, mit Wasser kühlbare Unterlage und durch Heizen von oben her mit heißen Gasen oder elektrischem Heizkörper erzeugt wird. Aus Salzen (insbesondere aus NaNO_3 zu Polarisatoren) und niederschmelzenden Metallen konnte er bis zu 2 kg schwere Kristalle herstellen. (Das Verfahren ist von der Dynamit A.-G. Hamburg unter Patentschutz gestellt worden.)

K. Hausser und P. Scholz* erhielten beim Schmelzen von Metallen im Vakuum zu technischen Zwecken Stücke mit sehr großen Kristalliten. Durch Verbesserung der Wärmeableitung gelang es ihnen, bei Cu, Ag, Pb und den Legierungen Cu Al, Cu Ag, Cu Sn den gesamten Tiegelinhalt von mehreren Kilogramm Gewicht zu *einem* Kristall erstarren zu lassen. Es wurde hierzu ein elektrischer Ofen mit kegelförmigem Tiegeleinsatz verwendet, der allseitig gut wärmeisoliert bzw. geheizt war; die Wärmeableitung erfolgte von der Tiegelspitze aus.

In vorliegender Arbeit handelt es sich in erster Linie um die Ausbildung eines Verfahrens zur Einkristallherstellung im Laboratoriums-Hochfrequenzofen in Anlehnung an das Verfahren von Hausser und Scholz. Hierauf wird im ersten Teil ausführlich eingegangen werden.

Die Aufgabe bestand weiterhin in der Herstellung von Einkristallen aus hochschmelzenden Metallen und von Misch-Einkristallen. Außerdem sollte nach Möglichkeit ein Verfahren zur Herstellung bestimmter Wachstumsrichtungen entwickelt werden**.

I. Die Versuchsbedingungen.

1. Der Ofen.

Sämtliche Schmelzen wurden in einem eisenlosen Induktionsofen (Hochfrequenzofen) der Firma Lorenz, Berlin, ausgeführt***. Der Ofen wird mit Wechselstrom von 8000 Hertz betrieben, welcher in einem Umformeraggregat von 3,6 Kilowatt Generatorleistung erzeugt wird. Maßgebend für die übertragene Leistung ist hierbei in erster Linie das Verhältnis der Querschnitte von Ofenspule und Schmelzgut (Streuquerschnitt!).

* K. Hausser u. P. Scholz, Wiss. Veröffentl. a. d. Siemens-Konz. 5, 144, 1927.

** Die erhaltenen Kristalle dienten zu Untersuchungen über die Abhängigkeit der Lösungsgeschwindigkeit von der kristallographischen Orientierung (R. Glauner, ZS. f. angew. Chem. 43, 556, 1930), sowie über die Vorgänge bei den festen Umwandlungen im System Gold-Kupfer (U. Dehlinger u. L. Graf, ZS. f. Phys. 64, 359, 1930).

*** F. Wever u. H. Fischer, Kaiser Wilhelm-Inst. f. Eisenforschung 8, 149, 1926; W. Fischer, ZS. f. techn. Phys. 7, 513, 1926.

Dieses war wegen der Vakuumschmelzvorrichtung und der kleinen Kristallquerschnitte sehr ungünstig, so daß mit maximaler Ofenbelastung gearbeitet werden mußte. Höher schmelzende Metalle (z. B. Nickel und Eisen) konnten nicht mehr zum Schmelzen gebracht werden. Doch ließ sich dieser Nachteil durch Anwendung einer indirekten Beheizung beseitigen. Der Tiegel wurde in einem dickwandigen Wolframrohr angeordnet, das infolge seines größeren Querschnitts bei geringer Ofenbelastung auf jede gewünschte Temperatur gebracht werden konnte. Die Anordnung wird im folgenden näher beschrieben.

2. Der Vakuumeinsatz.

Nach Angaben in der Literatur* wird das Kristallwachstum durch Gaseinschlüsse und Oxydation gestört. Sämtliche Schmelzen wurden daher im Vakuum ausgeführt. Im Verlauf der Arbeit zeigte es sich jedoch,

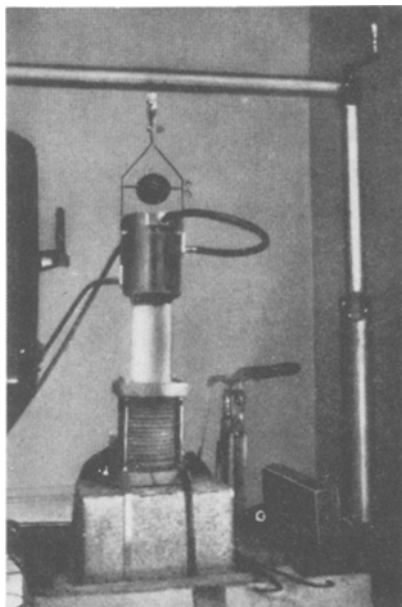


Fig. 1. Ofenspule mit Vakuumeinsatz.

daß der störende Einfluß von gelösten Gasen und kleinen Oxydteilchen nicht so groß ist wie er im allgemeinen angenommen wird. So konnten mit demselben Ausgangsmaterial auch im Tamman-Kohlerohfen ohne

* P. W. Bridgman, l. c., K. Hausser u. P. Scholz, l. c.

Anwendung einer die oberflächliche Oxydation verhindernden Schutzschicht fehlerfreie Cu-Einkristalle hergestellt werden; über die in der Schmelze befindlichen Oxydteilchen vgl. Abschnitt III. Doch wurde das Schmelzen im Vakuum beibehalten. Einerseits war es für die weiteren Versuche, zu denen die Einkristalle hauptsächlich verwendet wurden (Lösungsversuche), von Vorteil, den unbekanntem Einfluß gelöster Gase auszuschalten. Andererseits konnte so in einfacher Weise eine Oxydation des bei indirekter Heizung verwendeten Wolframrohres vermieden werden.

Die Vorrichtung besteht aus einem einseitig geschlossenen Porzellanrohr von 5,5 cm Durchmesser und etwa 25 cm Länge; das offene Ende ist in einen wassergekühlten Messingansatz eingekittet, in dem sich ein Metallschliff befindet. Dieser hat oben ein kleines Fenster, um die Schmelze beobachten zu können. Das Rohr ist an einem Gestänge befestigt, dessen Höhe mit einer Schraubenspindel verstellt werden kann. So ist es möglich, die Eintauchtiefe in die Spule in reproduzierbarer Weise zu verändern. Eine Gesamtansicht zeigt Fig. 1. Der Vakuumeinsatz lag dauernd an einer rasch fördernden Ölluftpumpe (Siemens-Öldoppelpumpe in Serienschaltung). Das erzeugte Vakuum betrug ungefähr $\frac{1}{100}$ mm Hg.

Das Aufschmelzen neuen, gashaltigen Materials muß bei Verwendung von langen Tiegeln mit enger Bohrung vorsichtig von unten her geschehen, um ein Herausschleudern der Schmelze zu vermeiden. Trotz guten Vakuums bildeten sich im obersten Teil der Kristalle oft Hohlräume aus, welche durch restliche Gasmengen verursacht schienen*. Es konnte jedoch durch verschiedene Anordnung des Tiegels festgestellt werden, daß es sich um eine Lunkerbildung handelt, die stets auftritt, wenn beim Abkühlen die heißeste Zone sich nicht ganz am oberen Ende des Schmelzgutes befindet.

3. Der Tiegel und seine Anordnung.

Für alle Metalle, welche mit Kohlenstoff nicht reagieren, ist ein vorzügliches Tiegelmateriale im Graphit vorhanden. Neben absoluter Beständigkeit und verhältnismäßig hoher Wärmeleitfähigkeit besitzt er auch den Vorzug leichter Formgebung. Die Tiegel wurden aus Achesongraphit**, der als Elektrodengraphit in Stangen geliefert wurde, herausgedreht. Für die Gold-, Silber- und Kupfer-Einkristallzüchtung bestanden daher in dieser Hinsicht keinerlei Schwierigkeiten, um so mehr dagegen für die hochschmelzenden, mit Kohlenstoff reagierenden Metalle, wie z. B. Eisen

* F. Elam, Proc. Roy. Soc. London (A) **112**, 289, 1926.

** Herrn K. W. Haussner verdanken wir wertvolle Angaben über geeignetes Tiegelmateriale sowie über die Formgebung der Tiegel.

und Nickel. Die für diese Metalle verwendbaren Tiegelmateriale haben durchweg ein sehr geringes Wärmeleitvermögen, es sind daher lange Abkühlungszeiten erforderlich, während denen eine starke Reaktion zwischen Schmelzgut und Tiegel stattfinden kann. Für Nickelschmelzen bewährten sich Tiegel aus Pythagorasmasse, die in geeigneter Form und besonders dünnwandig von der Firma Haldenwanger, Berlin, hergestellt worden waren. Während der vierstündigen Abkühlungszeit fand keine merkbare Reaktion statt; die Kristalle ließen sich leicht aus den Tiegeln entfernen.

Die Wärmeleitfähigkeit des Tiegelmateriale ist in vorliegendem Falle, wo die Größe des Temperaturgefälles durch die besondere Versuchsanordnung gegeben und nur wenig veränderlich ist, von großer Wichtigkeit für eine leichte und rasche Einkristallherstellung. Je mehr sie sich derjenigen des Schmelzgutes selbst nähert, um so gleichmäßiger ist die Verteilung des zur Verfügung stehenden Temperaturgefälles und um so ausgeprägter ist dieses in der Wachstumsrichtung. Weiterhin ermöglicht eine rasche Wärmeableitung kurze Abkühlungszeiten.

Bei schlechtleitendem Tiegelmateriale ist dagegen das Temperaturgefälle an der Übergangsstelle vom Schmelzgut durch die Tiegelspitze nach außen am stärksten, in der Schmelze jedoch nur schwach ausgeprägt, da es sich im umgekehrten Verhältnis der Leitfähigkeiten über die gesamte Anordnung verteilt. In diesem Falle konnte durch erhöhte seitliche Isolation und durch die Wahl einer anderen Abkühlungsmethode (Herablaßmethode) das Temperaturgefälle in der Wachstumsrichtung so weit vergrößert werden, daß trotzdem eine erfolgreiche Züchtung noch möglich war. Die Abkühlungszeit verlängerte sich erheblich (bis zum Vierfachen bei Nickelschmelzen).

Die Erzeugung des für die Einkristallzüchtung nötigen Temperaturgefälles in der Wachstumsrichtung geschieht bei dieser Methode durch besondere Anordnung des Tiegels. Da zur Erhitzung des Schmelzgutes bei Verwendung des Hochfrequenzofens zwei verschiedene Wege eingeschlagen werden konnten, wurden zwei etwas voneinander abweichende Anordnungen des Tiegels ausgebildet:

a) *Anordnung bei direkter Beheizung.* Bei der direkten Beheizung bilden sich die Wirbelströme unmittelbar im Schmelzgut aus. Hierzu addiert sich noch die Heizung durch den Schmelztiegel, der bei dieser Beheizungsart stets aus Graphit hergestellt war. Die Anordnung im Vakuum-Porzellanrohr zeigt Fig. 2a. Die Verwendung eines stromleitenden Tiegels ist in diesem Falle von besonderem Vorteil, da durch entsprechende Ausbildung desselben Zonen stärkerer Erhitzung an jeder beliebigen Stelle erzeugt werden können. Aus diesem Grunde wurde der Tiegel konisch

von oben nach unten verlaufend abgedreht, um so auf einfache Weise eine im gleichen Sinne abnehmende Heizwirkung zu erzielen. Weiterhin wird die Heizwirkung auch durch die Zunahme der magnetischen Streuung gegen das Tiegelende geschwächt.

Die Wärmeableitung erfolgte durch ein kleines Graphittellerchen (2), das unten in das Vakuum-Porzellanrohr eingelegt wurde und auf dem der Tiegel aufstand. Diese Ableitung genügte in allen Fällen. Auf den seitlichen Wärmeschutz mußte keine allzu große Sorgfalt verwendet werden, wohl auch aus dem Grunde, weil die Tiegelwandung durch die Wirbelströme

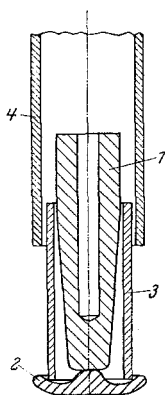


Fig. 2a.
Anordnung bei direkter Beheizung.

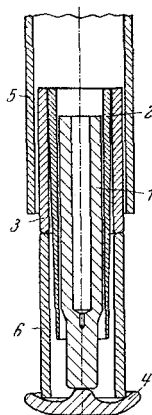


Fig. 2b.
Anordnung bei indirekter Beheizung.

geheizt wird. Es genügte ein Kohleschutzrohr (3), das den Tiegel umgab und ihm zugleich als Halter diente. Weiter war noch ein von oben herabhängendes Hartporzellanrohr (4) zum besonderen Schutz des oberen Teils des Tiegels angebracht.

Von großem Nachteil ist bei dieser Beheizungsart die starke Abhängigkeit vom Querschnitt des Schmelzgutes. Für die einzelnen Metalle bestehen Grenzquerschnitte, von denen ab sie nicht mehr zum Schmelzen gebracht werden können (für Cu, Au und Ag etwa 40 bis 50 mm²).

Eine Durchwirbelung der Schmelze, die mit diesem Schmelzverfahren stets verbunden ist und im allgemeinen wegen der guten Entgasung sehr geschätzt wird, ist für die Einkristallzüchtung unerwünscht. Bei den sehr kleinen Querschnitten trat eine Wirbelung jedoch nicht oder doch nur in so geringem Maße auf, daß ein störender Einfluß, wenigstens bei reinen Metallen, nicht bemerkt werden konnte.

b) *Anordnung bei indirekter Beheizung.* Der wesentliche Unterschied gegenüber der direkten Beheizung besteht in der Verwendung eines den Tiegel umgebenden Wolframrohres* als dem eigentlichen Heizkörper. Dies bietet folgende Vorteile:

1. Steigerung der Ofenleistung bei Verringerung der Ofenbelastung.
2. Unabhängigkeit vom Querschnitt des Schmelzgutes und der Art des Tiegelmateriale (Leiter oder Nichtleiter).
3. Verhütung einer Wirbelung der Schmelze, da diese fast völlig gegen das magnetische Wechselfeld abgeschirmt ist.

Aus diesem Grunde gelang wohl mit dieser Anordnung die Züchtung von Misch-Einkristallen größeren Durchmessers als bei direkter Beheizung (vgl. Abschnitt II).

Infolge dieser großen Vorzüge wurde die Mehrzahl der Schmelzen bei indirekter Beheizung ausgeführt. Die Anordnung im Vakuum-Porzellanrohr zeigt Fig. 2b.

Der Graphittiegel (1) wird von dem Wolframrohr (2) umgeben, das innen zylindrisch, außen konisch verläuft, um die Heizwirkung nach unten allmählich abzuschwächen. Das Wolframrohr ist in einem Kohlerohr (3) aufgehängt, das auf einem Porzellanrohr (6) aufsteht. Im übrigen ist die Anordnung dieselbe wie in Fig. 2a. Bei der Verwendung von schlechtleitendem Tiegelmateriale mußte auf besseren seitlichen Wärmeschutz geachtet werden. Zu diesem Zwecke wurde zwischen Tiegel und Wolframrohr noch ein weiteres Porzellanschutzhrohr angeordnet.

4. Der Schmelzvorgang.

Das Züchten von Einkristallen geht mit diesen Anordnungen verhältnismäßig leicht und, insbesondere bei Kupfer, Silber und Gold, äußerst rasch vonstatten. Das Material wird möglichst in Stabform in den Tiegel gebracht und vorsichtig von unten her aufgeschmolzen. Hierauf wird es kurze Zeit flüssig gehalten, um möglichst alle gelösten Gase zu entfernen (Entgasen). Es erwies sich als besonders vorteilhaft, die Schmelze hierbei zu überhitzen, weil dann die Kristalle viel seltener fehlerhaft waren als bei niederen Entgasungstemperaturen (vgl. Abschnitt III).

Der Abkühlungsprozeß verlief verschieden je nach Art der verwendeten Metalle und Tiegel. Teils wurde die Methode von Hausser und Scholz, teils die von Bridgman angewendet, indem in einem Falle während des ganzen Abkühlungsvorganges die Stellung des Tiegels konstant gehalten

* Herrn Dr. Koref von der Osramstudiengesellschaft möchten wir für die Anfertigung des Wolframrohres auch an dieser Stelle bestens danken.

Tabelle 1a.

Schmelzvorgang eines Kupfer-Einkristalls bei direkter Beheizung.

Vorgang	Zeit Min.	Strom in der Ofenspule Amp.	Tiegelstellung cm
Aufschmelzen	20	165	0
Gasen	10—20	160—150	0
Abkühlen	10	155	2,5
	5	155—150	2,5
	5	150—145	2,5
Ausschalten	—	0	—

Tabelle 1b.

Schmelzvorgang eines Kupfer-Einkristalls bei indirekter Beheizung.

Vorgang	Zeit Min.	Strom in der Ofenspule Amp.	Tiegelstellung cm
Aufschmelzen	10	115	1
Gasen	5	110	0,5—1
	5	98—95	2,5
Abkühlen	5	95—90	3,5
	5	90—85	3,5
Ausschalten	—	0	—

Tabelle 1c.

Schmelzvorgang eines Nickel-Einkristalls bei indirekter Beheizung.

Vorgang	Zeit Min.	Strom in der Ofenspule Amp.	Tiegelstellung cm
Aufschmelzen	10	122	— 1,
	10	122	— 0,5
	5	122	0,
	5	115	0,5
Gasen	5	115	1,0
	10	112	1,3—1,5
	10	112	1,8
	10	110	2,0
	10	110	2,3
	10	110	2,5
Abkühlen	10	110	2,8
	10	110	3,0
	10	110	3,3
	usw.	usw.	usw.
	10	110	5,8
Ausschalten	10	110	6,0
	—	0	—

Bei der Tiegelstellung bedeutet 0 = Normalstellung, d. h. der Tiegel befindet sich in der Mitte der Ofenspule. Die Zahlen geben an, um wieviel Zentimeter er sich darunter befindet.

und der Strom in der Ofenspule langsam vermindert wurde, während im anderen bei konstantem Strom der Vakuumeinsatz mit dem Tiegel allmählich stufenweise in der Spule herabgelassen wurde.

Die erstgenannte Methode konnte nur bei stark ausgeprägtem Temperaturgefälle angewendet werden (bei Schmelzen in Graphittiegeln) und verlief sowohl bei direkter wie bei indirekter Beheizung folgendermaßen: Der Vakuumeinsatz, der während des Aufschmelzens und Gasens so hing, daß sich der Tiegel ungefähr in der Mitte der Heizspule befand, wurde um etwa 2,5 bis 3,5 cm herabgelassen. Dadurch wird die Zone stärkster Heizung, die sich in der Mitte der Ofenspule (an der Stelle geringster Streuung des Wechselfeldes) befindet, an das obere Ende des Tiegels verlegt. Diese einmalige Lageänderung genügte zur Erzeugung des notwendigen Temperaturgefälles vollständig. Nun wurde der Strom in der Ofenspule allmählich vermindert und zwar ungefähr alle 5 Minuten um 5 Amp. Den genauen Verlauf des Schmelzvorgangs eines Kupfer-Einkristalls bei direkter und indirekter Beheizung gibt Tabelle 1a bzw. 1b. Es zeigt sich deutlich der große Unterschied im Stromverbrauch bei gleicher Heizleistung.

Bei der Herstellung von Nickel-Einkristallen wurde zur stärkeren Ausprägung des Temperaturgefälles die Herablaßmethode angewendet. Nach dem Aufschmelzen des Metalls, das stets bei höherer Stromstärke geschah, wurde ein empirisch bestimmter Strom in der Ofenspule eingestellt und über den ganzen Vorgang konstant gehalten. Der Vakuumeinsatz dagegen wurde mit einer Durchschnittsgeschwindigkeit von ungefähr 0,3 bis 0,4 mm/Min. stufenweise in der Spule herabgelassen. In Tabelle 1c ist der Verlauf der Züchtung eines Nickel-Einkristalls dargestellt. Zur Herstellung längerer Kristalle wurden oft beide Methoden kombiniert.

II. Die zur Einkristallzüchtung verwendeten Metalle und Metallegierungen.

An chemisch reinen Metallen fanden Kupfer, Silber, Gold* und Nickel Verwendung, von den binären Legierungen die Systeme Gold—Silber, Gold—Kupfer und Kupfer—Palladium, die sämtlich eine lückenlose Reihe von Mischkristallen bilden. Die Ausbeute an guten Kristallen war, sobald die richtigen Abkühlungsbedingungen für das betreffende Metall einmal ermittelt waren, äußerst hoch und betrug etwa 90%. Ein Ansetzen mit

* Chemisch reines Gold und Silber wurde in dankenswerter Weise von der Deutschen Gold- und Silber-Scheideanstalt Pforzheim-Frankfurt zur Verfügung gestellt.

mehreren Körnern an der Spitze ist sehr selten und bei öfterem Auftreten meist ein Zeichen für zu große Abkühlung an der Tiegelspitze*. Variation des Tiegelquerschnitts, Rauheit der Tiegelwandung nach mehreren Schmelzen und dergleichen üben keinen nachteiligen Einfluß aus**. Die Abmessungen der Kristalle sind begrenzt durch die Abmessungen der Ofenspule und des Wolframrohres. Ihr Durchmesser variiert zwischen 2 und 12 mm, ihre Länge beträgt 50 bis 60 mm, bei Verwendung eines besonders langen Wolframrohres bis zu 100 mm. Auf den Einfluß der Verunreinigungen wird in Abschnitt III näher eingegangen.

Die Herstellung von Einkristallen aus zwei ineinander löslichen Metallen gelang ebenfalls ohne Schwierigkeiten, obwohl die Erstarrung nicht bei einer bestimmten Temperatur, sondern in einem beträchtlichen Temperaturintervall erfolgt und hierbei dauernd Diffusionsvorgänge zwischen fester und flüssiger Phase stattfinden. Irgendwelche Bewegung oder Erschütterung der Schmelze ist daher in diesem Falle von viel nachteiligerem Einfluß als bei reinen Metallen. Schon die geringe Wirbelung, die bei direkter Beheizung auftritt, macht eine einwandfreie Kristallzüchtung unmöglich, während bei indirekter Beheizung fehlerlose Mischkristalle von 50 mm² Querschnitt hergestellt werden konnten. Der Atomprozentgehalt war von keinem Einfluß; es wurden mit gleichem Erfolg 25, 50 und 75 At.-% Gold enthaltende Gold-Silber- und Gold-Kupfer-Mischkristalle hergestellt.

Von besonderem Interesse ist das System Gold—Kupfer infolge der Umwandlungen im festen Zustand bei 25 und 50 At.-% Au entsprechend den Verbindungen AuCu₃ und AuCu***. Im Gegensatz zum polykristallinen Material vollziehen sich diese schon im Verlauf der verhältnismäßig kurzen Abkühlungszeit vom Schmelzpunkt auf Zimmertemperatur. Beim Mischkristall mit 50 At.-% Gold geht die kubisch-flächenzentrierte Kristallstruktur mit statistischer Atomverteilung in eine tetragonale mit regelmäßiger Atomanordnung durch direkte Längenänderung der kubischen Achsen der Elementarzelle über. Besondere Vorgänge bei der Umwandlung führten zur Auffindung eines bisher unbekanntes Zwischenzustandes, worüber an anderer Stelle berichtet wurde****.

* In einem Falle ergaben sich stets Zwillingskristalle so lange, bis die Abkühlung an der Tiegelspitze durch Höherstellen des Tiegels vermindert wurde.

** Die Kristalle ließen sich auch in viereckigen Tiegeln mit gleichem Erfolg züchten (vgl. auch Fig. 8b).

*** C. H. Johansson u. J. O. Linde, Ann. d. Phys. **78**, 439, 1925; W. Weber, Diss. Stuttgart 1927; N. Kurnakow, Journ. Inst. Met. **155**, 305, 1916.

**** U. Dehlinger u. L. Graf, ZS. f. Phys. **64**, 359, 1930.

Bemerkenswert ist, daß trotz der kurzen Erstarrungs- und Abkühlungszeit merkbare Konzentrationsunterschiede nicht auftraten. Die chemische Analyse* ergab bei einem 50 At.-% Gold enthaltenden Gold-Kupferkristall unten an der Spitze 75,65, in der Mitte 75,65 und oben 75,63 Gew.-% Gold (Genauigkeit $\pm 0,02$). Die Kristalle ließen sich am besten in verdünnter Cyankalilösung mit etwas H_2O_2 -Zusatz ätzen.

III. Der Einfluß der Verunreinigungen und Besonderheiten beim Schmelzvorgang.

Nach Angaben in der Literatur über die Einkristallherstellung ist der Einfluß von Verunreinigungen im Schmelzgut äußerst nachteilig für das gute Wachstum der Kristalle**. Es wurden daher möglichst chemisch reine Metalle verwendet, so chemisch reines Gold und Silber von der Deutschen Gold- und Silber-Scheideanstalt Pforzheim-Frankfurt. Das Kupfer jedoch war einmal umgeschmolzenes amerikanisches Elektrolytkupfer mit einem Reinheitsgrad von nur etwa 99,5%. Die Verunreinigungen bestanden in der Hauptsache aus Kupferoxydul (etwa 0,4%), sowie Schwefel (etwa 0,03%) und Eisen (etwa 0,02%). Diese Verunreinigungen machten sich jedoch in keiner Weise störend bemerkbar; die Kupferstäbe ließen sich völlig zu einem Kristall ohne jeden Einschluf auskristallisieren. Wie nun mikroskopische Schlibfbilder diese Kristalle zeigten, wurden die Verunreinigungen nicht etwa im zuletzt kristallisierenden Teil des Kristalls angesammelt und ausgeschieden, sondern sie wurden vom Kristall umwachsen und konnten in sehr feiner Verteilung im ganzen Kristallstab nachgewiesen werden.

Einen besonderen Einfluß hatte die Überhitzung des Schmelzgutes: nämlich eine Erhöhung der Ausbeute an fehlerlosen Kristallen, welche jedenfalls durch eine Verminderung der Kristallisationszentren in der Schmelze verursacht wurde. Da in neuester Zeit auch bei anderen Metallen unter anderen Umständen eine Verminderung der Kristallisationszentren durch Überhitzung gefunden wurde***, zeigt sich hier eine besondere, bisher noch unbekannte Eigenschaft der flüssigen Metalle.

Diese Annahme wird gestützt durch eine eigentümliche Erscheinung beim Züchten von Kristallen bestimmter Wachstumsrichtungen. Dies geschah durch Anschmelzen von Kristallstäben beliebiger Orientierung

* Die Analyse wurde in dankenswerter Weise von Herrn Dr.-Ing. R. Glauner am Röntgenlaboratorium der Technischen Hochschule, Stuttgart, ausgeführt.

** P. W. Bridgman, l. c. u. a.

*** E. Scheil, ZS. f. Metallkde. **21**, 124, 1929 bei Aluminium; A. Götz, Phys. Rev. **35**, 193, 1930 bei Wismut.

an einen als Keim dienenden Kristall bestimmter Orientierung (vgl. Abschnitt VI). Hierbei wird der Kristall vollständig, der Keim teilweise aufgeschmolzen. Wird nun der Kristall zu wenig aufgeschmolzen, d. h. wird das Schmelzgut an der Anwachsstelle nicht um einen gewissen Betrag über die Schmelztemperatur erhitzt, so entstehen an der Anschmelzstelle vielfach polykristalline Einschlüsse. Das Aufschmelzen genügt somit nicht, um sämtliche Gitterverbände (Keime) zu lösen, sondern es ist hierzu eine bestimmte Überhitzung über den Schmelzpunkt erforderlich. Zu der gleichen Annahme gelangt A. Götz* in einer beim Abschluß vorliegender Arbeit erschienenen Veröffentlichung infolge ähnlicher Erscheinungen bei der Züchtung von Wismutkristallen bestimmter Orientierung. Er stellt den zur Zerstörung dieser restlichen Gittergebilde notwendigen Überhitzungsgrad zu 10°C über dem Schmelzpunkt fest.

IV. Die Bestimmung der Wachstumsrichtungen der Kristalle mit Röntgenstrahlen.

Zur Bestimmung der Lage der kristallographischen Achsen in Metalleinkristallen sind verschiedene, teils optische, teils röntgenographische Verfahren ausgebildet worden**. Die röntgenographische Bestimmung geschieht durch Aufnahmen im Drehkristallapparat oder im Röntgenoniometer. Bei letzterem ist die Orientierung des Kristalls mit einer Aufnahme vollständig bestimmt, bei ersterem nur die in der Drehachse liegende Richtung. In vorliegendem Falle genügte die Kenntnis der Wachstumsrichtung, die durch eine Drehkristallaufnahme bestimmt wurde. Hierzu wurde die Spitze des senkrecht in den Drehkristallapparat eingespannten Kristalls darüberstreifend angestrahlt. Die Auswertung der Aufnahmen kann nun auf verschiedene Weise erfolgen:

Aus dem Abstand der Schichtlinien wird der Identitätsabstand der Atome (n Richtung der Drehachse berechnet***; für die Bestimmung der Indizes iu, v, w) der Drehachse besteht dann die Gleichung $I = a \sqrt{u^2 + v^2 + w^2}$. Zu berücksichtigen ist, daß diese Gleichung nur für einfache Translationsgitter allgemein gültig ist. Beim flächenzentrierten kubischen Gitter ist für alle Richtungen mit zwei ungeraden Indizes der doppelte Wert von I

* A. Götz, l. c.

** P. W. Bridgman, l. c.; J. Weerts, ZS. f. techn. Phys. 9, 126, 1928; J. Czochralski, Moderne Metallkde. 1924; E. Schiebold u. G. Sachs, ZS. f. Krist. 63, 34, 1926; B. Schmidt, ZS. f. Phys. 58, 577, 1929; W. P. Davey, Phys. Rev. 23, 764, 1924.

*** Vgl. hierzu z. B. R. Glocker, Materialprüfung mit R-Strahlen, 1927.

einzusetzen. Abgesehen von dieser Unsicherheit ist das Ergebnis noch sehr abhängig von der exakten Einzeichnung der Schichtlinien; dazu ist die Rechnung sehr umständlich.

Sehr genaue Resultate erhält man durch Berechnung des Winkels der Normalen einer beliebigen, möglichst einfachen Ebene mit der Drehrichtung. Es ist nach Polany:

$$\text{bei Aufnahmen auf Platten: } \cos \varphi = \cos \vartheta \cos \delta,$$

$$\text{bei Aufnahmen auf Filmen: } \cos \varphi = \frac{\sin \mu_n}{2 \sin \vartheta},$$

wo $\operatorname{tg} \mu_n = e_n/A$. Es bedeuten: φ den Winkel zwischen der Drehachse und der Ebenennormale, ϑ den Reflexionswinkel, δ den Winkel, den der vom Mittelpunkt der Platte nach dem Reflexionspunkt der betreffenden Ebene gezogene Radius mit der Vertikalen bildet. Bei Filmen ist e_n der senkrechte Abstand des betreffenden Reflexionspunktes von der Nulllinie (Äquator) und A der Kammerradius. Durch Bestimmung des Winkels φ zweier bekannter Ebenen läßt sich die Lage der Drehachse in einem stereographischen Diagramm angeben. Von Nachteil ist, daß die für die allgemeine Rechnung so bequemen Millerschen Indizes der Drehachse erst durch umständliche Rechnung aus der Formel

$$\cos \varphi = \frac{hu + kv + lw}{\sqrt{u^2 + v^2 + w^2} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$$

erhalten werden können. Hierbei sind (u, v, w) und (h, k, l) die Indizes der Drehrichtung und der Ebenennormale, φ der von ihnen eingeschlossene Winkel.

Eine andere, einfachere Methode, um aus einer Aufnahme sofort die gesuchten Indizes der Wachstumsrichtung ohne viel Rechnung angeben zu können, läßt sich für kubische Kristalle aus der Schichtlinienbeziehung ableiten, die folgendermaßen lautet:

$$hu + kv + lw = 0, 1, 2, 3 \text{ usw.}$$

Es bedeuten (h, k, l) die Indizes einer reflektierenden Ebene, (u, v, w) die Indizes der gesuchten Wachstumsrichtung. Die Zahlen rechts geben die Nummer der Schichtlinie an, auf der sich der Reflexionspunkt der betreffenden Ebene befindet, vom Äquator = 0 positiv nach oben gerechnet. Betrachtet man nun die Reflexionen der Würfebenen eines flächenzentrierten, kubischen Gitters, deren Indizes $(2, 0, 0)$, $(0, 2, 0)$ und $(0, 0, 2)$

sind, so liegen diese im allgemeinsten Falle auf drei verschiedenen Schichtlinien mit den Nummern a , b und c . Man hat also folgende drei Gleichungen:

$$\begin{aligned} 1. \quad 2u &= a & u &= a/2, \\ 2. \quad 2v &= b & \text{oder } v &= b/2, \\ 3. \quad 2w &= c & w &= c/2. \end{aligned}$$

Wie man hieraus ersieht, braucht man zur Bestimmung der Wachstumsrichtung (u, v, w) nur die Schichtlinien in die Aufnahme einzuzichnen und festzustellen, auf welchen die Reflexionen der Würfel­flächen liegen. Halbiert man die Nummern der Schichtlinien, so sind damit die Indizes der Wachstumsrichtung bestimmt. Beim Fehlen eines der Reflexpunkte der Würfebenen können auch die Reflexpunkte anderer Ebenen zur Bestimmung zugezogen werden.

Angenommen, der dritte Index w liege auf einer Schichtlinie, die auf dem Film nicht mehr erscheint, so lassen sich mit Hilfe der Oktaederpunkte (1, 1, 1) leicht die drei Bestimmungsgleichungen aufstellen. Verwenden wir den zuunterst liegenden (1, 1, 1)-Punkt, der sich auf der d -ten Schichtlinie befinden soll, so lauten sie, wie leicht einzusehen:

$$\begin{aligned} 1. \quad 2u &= a, \\ 2. \quad 2v &= b, \\ 3. \quad u + v - w &= d. \end{aligned}$$

Statt dessen kann man auch den obersten der vier Oktaederpunkte nehmen, dann lautet die dritte Gleichung:

$$3. \quad u + v + w = e,$$

wo e die Nummer der Schichtlinie dieses Punktes ist.

Der Grad der mit diesem Auswertungsverfahren erreichbaren Genauigkeit hängt nur davon ab, bis zu welcher Aufspaltung Reflexpunkte als zusammenfallend angenommen werden, bzw. von welcher Aufspaltung fast zusammenfallender Punkte ab es möglich ist, ein neues Schichtliniensystem einzuzichnen. Im allgemeinen bewegt sich der Fehler zwischen wenigen Minuten bis zu 1° maximal. Bei größeren Fehlern ist die Aufspaltung zusammenfallender Punkte ebenfalls schon so groß, daß es stets möglich ist, ein neues Schichtliniensystem einzuzichnen.

Bei der Numerierung der Schichtlinien ist zu beachten, daß bei Drehachsen mit zwei ungeraden Indizes sämtliche Schichtlinien mit ungeraden Nummern ausfallen, da beim flächenzentrierten Gitter der Identitätsabstand in diesen Richtungen nur halb so groß ist wie beim einfachen Translationsgitter. Als einfaches Kriterium hierfür dient der Um-

stand, daß die drei Reflexpunkte der Würfelflächen stets nur auf Schichtlinien mit geraden Nummern auftreten können. Als Auswertungsbeispiel ist in Fig. 3 die Punktlage einer Drehkristallaufnahme von einem Kupfer-Einkristall gezeichnet. In erster, grober Annäherung ergibt sich für die Drehachse die (111)-Richtung (gestrichelte Schichtlinien). Der dabei begangene Fehler beträgt etwa $4^{\circ} 40'$; die Aufspaltung der auf den Äquator

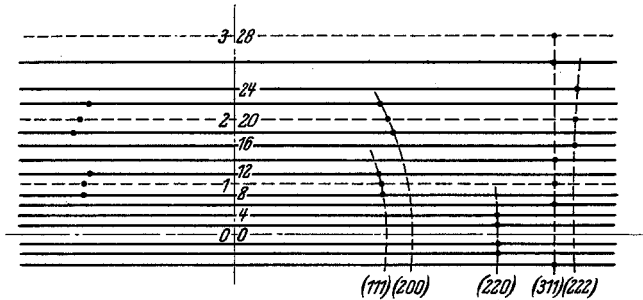


Fig. 3. Auswertungsbeispiel einer Drehkristallaufnahme.

reflektierenden (220)-Ebenen etwa 5,5 mm. Berücksichtigt man die Aufspaltung durch Einzeichnen eines engeren Schichtliniensystems, so ergibt sich aus der Lage der (200)-Punkte für die Drehachse die Richtung (9,10,11), welche von dem richtigen Wert nur noch um wenige Minuten abweicht.

Diese große Genauigkeit der Methode, welche an das an zweiter Stelle beschriebene Rechenverfahren heranreicht, beruht einerseits auf der großen Empfindlichkeit des Drehkristallverfahrens gegen kleine Veränderungen der Drehachse, andererseits auf dem Umstand, daß zur Auswertung weder Apparatkonstanten noch der Schichtlinienabstand, sondern nur die Schichtliniennummer benötigt werden.

V. Die Wachstumsrichtungen der Kristalle und ihre Abhängigkeit von den Versuchsbedingungen.

Die Kenntnis der Wachstumsrichtungen der Kristalle ist zur Beantwortung folgender Fragen von besonderem Interesse:

1. Ist die Wachstumsrichtung eine kristallographisch ausgezeichnete, hochsymmetrische Richtung?
2. Ist die Wachstumsrichtung von Kristallen, die unter denselben Verhältnissen nacheinander gezüchtet worden sind, gleich oder doch nahezu gleich?

Die Antwort hierauf geben die folgenden stereographischen Diagramme Nr. 1 bis 8 in Fig. 4, in die sämtliche gezüchteten Kristalle, teils auch

unter Berücksichtigung der Herstellungsart (Beheizungsart und Tiegel) eingezeichnet sind*. Wie man sofort erkennt, findet eine Bevorzugung der Richtungen höherer Symmetrie nicht statt; diese treten mit derselben Wahrscheinlichkeit wie alle anderen Richtungen auf. Weiter zeigen sie einen steten Wechsel der Wachstumsrichtungen von Kristall zu Kristall, wobei hochindizierte auf nieder indizierte Richtungen nach reiner Zufälligkeit folgen.

Es ist in letzter Zeit wiederholt der Versuch gemacht worden, den Einfluß der Versuchsbedingungen auf die Wachstumsrichtung zu erfassen. Dabei handelt es sich in erster Linie um den Einfluß des Temperaturgefälles und des Tiegels.

a) *Das Temperaturgefälle.* Die Anisotropie der Kristalle in bezug auf die Wärmeleitfähigkeit legte den Gedanken nahe, daß das in der Schmelze herrschende Temperaturgefälle einen Einfluß auf die Wachstumsrichtung ausüben könnte. Die Richtung bester Leitfähigkeit müßte mit dieser mehr oder weniger zusammenfallen. Ein derartig einfacher Zusammenhang besteht jedoch nicht, wie aus der Orientierung der im Verlauf dieser Arbeit gezüchteten Kristalle einwandfrei hervorgeht. Weiter wurden von verschiedener Seite** Untersuchungen darüber angestellt, ob für die einzelnen kristallographischen Richtungen bestimmte günstige bzw. ungünstige Temperaturgefälle existieren, bei denen ihre Züchtung möglich bzw. unmöglich wäre. Durch die neueste Arbeit von A. Götz***, welche infolge ihrer sehr vorteilhaften Versuchsanordnung sehr beweiskräftig erscheint, wurde auch diese Frage in negativem Sinne beantwortet.

Um einen Überblick über die Abkühlungsverhältnisse bei der Einkristallzüchtung nach der hier beschriebenen Methode zu bekommen und die Größe des Temperaturgefälles sowie die Kristallisationsgeschwindigkeit angeben zu können, wurden Temperaturmessungen während des Schmelzvorgangs von Kupferkristallen ausgeführt. Hierzu wurde der Tiegelmantel zur Aufnahme von drei Thermoelementen aus Platin-Platin-Rhodium an drei Stellen mit Längsbohrungen versehen, welche vom oberen Ende des Tiegels verschieden weit hinabreichten. Das unterste Thermoelement befand sich nahe an der inneren Tiegelspitze, die beiden anderen 25 bzw.

* Infolge der hohen Symmetrie der kubischen Kristallklasse ist nur $\frac{1}{48}$ der den Kristall umhüllenden Kugel zu betrachten, nämlich das Dreieck (100), (110) und (111). Sämtliche möglichen Richtungen liegen in diesem Dreieck.

** A. G. Hoyem u. E. P. T. Tyndall, Phys. Rev. **33**, 81, 1929; A. Götz u. M. F. Hasler, Proc. Nat. Acad. Amer. **15**, 646, 1929.

*** A. Götz, Phys. Rev. **35**, 193, 1930.

50 mm höher, so daß die Temperatur des Kristalls ungefähr an der Spitze, in der Mitte und unterhalb des Kopfes gemessen werden konnte. Die Elemente waren zur Unterdrückung einer störenden Wärmeableitung

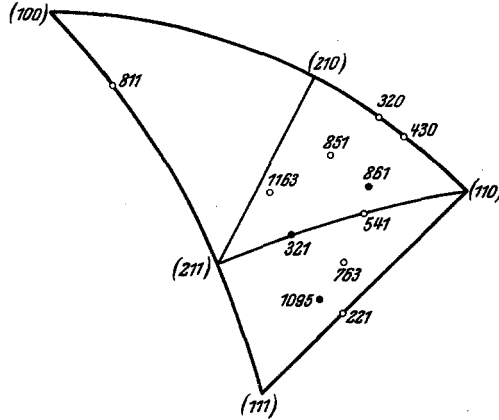


Diagramm Nr. 1 a.
Kupferkristalle, ● direkte Beheizung, ○ indirekte Beheizung.
Tiegel entsprechend Fig. 8 a.

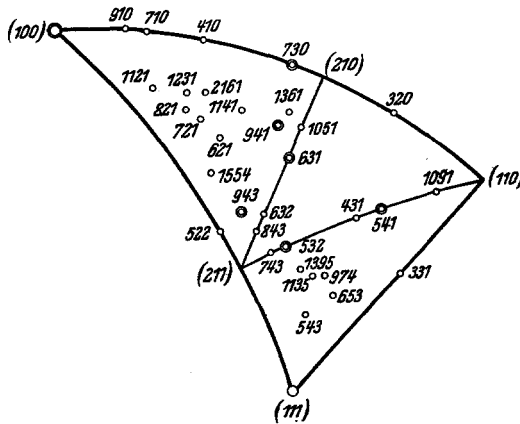


Diagramm Nr. 1 b.
Kupferkristalle, indirekte Beheizung.
Tiegel entsprechend Fig. 8 b.
Doppelringe = 2 und mehr Kristalle derselben Richtung.

Fig. 4.

möglichst dünnrätig gewählt (0,2 mm Durchmesser) und wurden isoliert in Quarzschutzröhrchen von etwa 2 mm Durchmesser in die Tiegelkanäle eingeführt.

Den allgemeinen Temperaturverlauf bei einer Kupfer-Kristallzüchtung bei indirekter Beheizung zeigt Fig. 5. Die Kurve kann in vier Abschnitte eingeteilt werden: Das Aufschmelzen von 15 bis 1084° C, welches äußerst

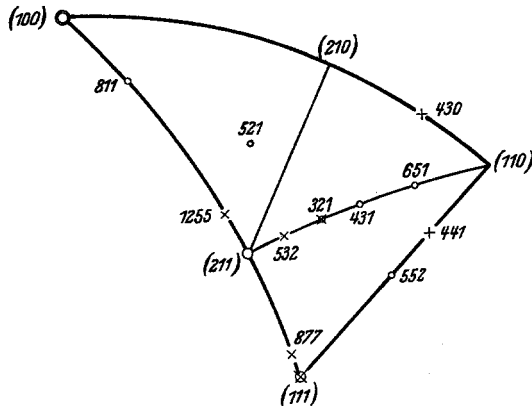


Diagramm Nr. 2.

○ Silberkristalle, × Gold-Silber-Mischkristalle mit 25,50 und 75 At.-% Gold.

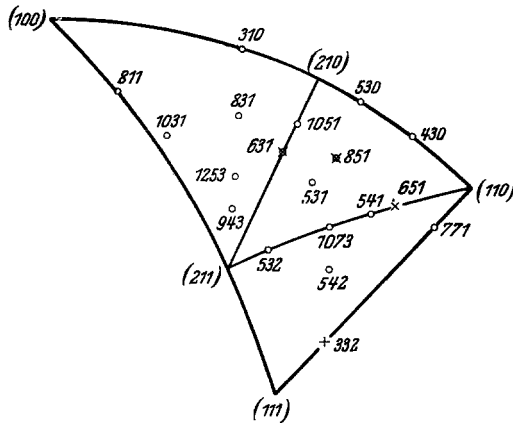


Diagramm Nr. 3.

Gold-Kupfer-Mischeinkristalle, ○ 50 At.-% Gold, × 25 At.-% Gold.

Fig. 4.

rasch erfolgt, das Überhitzen von 1084 bis 1245° C, das Abkühlen von 1245 bis 1000° C durch allmähliches Vermindern des Ofenstroms (meist nur so lange ausgeführt, bis die Erstarrung der Oberfläche des Kristalls festgestellt werden konnte), und das Ausschalten des Stroms.

Im besonderen interessieren nur die beiden mittleren Abschnitte der Kurve, für welche die Temperaturmessungen an drei Stellen des Kristalls

durchgeführt wurden und die in vergrößertem Maßstab unter Angabe des jeweiligen Ofenstroms und der Tiegelstellung in Fig. 6 gezeichnet sind. Aus den Kurven geht deutlich hervor, wie durch die Änderung der Tiegelstellung die heißeste Zone allmählich an das obere Ende der Schmelze verlegt wird.

Die aus den Kurven zu entnehmende örtliche Temperaturverteilung entlang der Schmelze ist zu drei verschiedenen Zeiten, nämlich zu Beginn

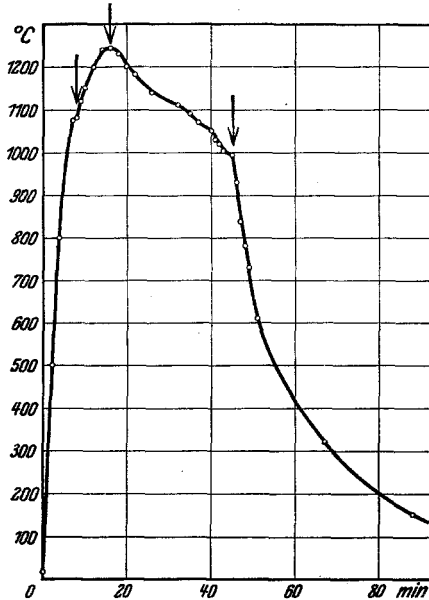


Fig. 5. Temperaturverlauf bei einer Cu-Kristallzuchtung.

der Erstarrung am unteren Ende des Kristalls (Kurve *a*), in der Mitte (*b*) und oben (*c*), in Fig. 7 dargestellt. Durch Differenzenbildung kann hieraus das an jeder Stelle herrschende Temperaturgefälle entnommen werden. Es ist, wie schon die Gestalt der Kurve zeigt, örtlich stark variabel; im unteren Teil ergibt sich (Kurve *b*)

$$\Delta \tau_1 / \Delta t = 1,8^\circ \text{C/mm},$$

im oberen

$$\Delta \tau_2 / \Delta t = 1,1^\circ \text{C/mm}.$$

Dies sind nur Mittelwerte, die insbesondere im oberen Teil noch einer stärkeren zeitlichen Schwankung unterliegen.

Aus den Temperaturkurven kann auch die Kristallisationsgeschwindigkeit entnommen werden. Sie ergibt sich im Mittel zu 3,5 mm/Min.

b) *Der Tiegel.* Der Einfluß des Tiegels ist zurückzuführen auf die Beschaffenheit der Tiegelspitze und des unteren Teiles des Tiegels. Bei vorliegenden Versuchen wurden zwei verschiedene Tiegel verwendet: solche mit gleichmäßiger Bohrung bis zum Grunde (Fig. 8a) und solche mit einer Verengung der Bohrung am Grunde auf 2 mm Durchmesser (Fig. 8b). Die in den betreffenden Tiegeln gezüchteten Kristalle sind gesondert in ein stereographisches Diagramm eingezeichnet. Es enthält Diagramm 1 a, Fig. 4,

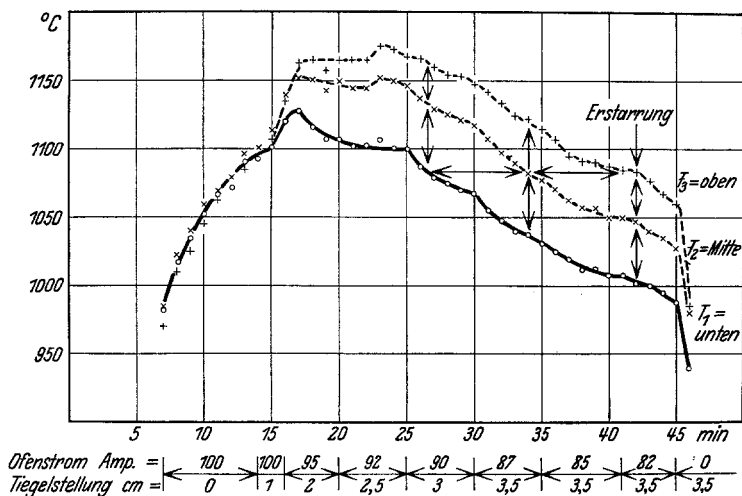


Fig. 6. Abkühlungskurven.

die in gleichmäßig aufgebohrtem Tiegel, Diagramm 1b die in verengtem Tiegel gezüchteten Kupferkristalle. Ein Vergleich der Diagramme zeigt nun eine deutliche Verschiebung der häufigsten Lage der Flächenpole: in Diagramm 1b liegen sämtliche Pole in den Dreiecken (100), (210), (211) und (111), (110), (211), im Diagramm 1a dagegen bis auf eine Ausnahme in den beiden unteren Dreiecken (111), (110), (211) und (211), (210), (110). Hieraus geht hervor, daß Bereiche bevorzugten Wachstums existieren, deren Lage durch entsprechende Ausbildung des Tiegels im untersten Teil verändert werden kann. Eine Erklärung für diese Erscheinung kann, auch auf Grund der Bridgmanschen* Überlegungen über den Einfluß der Verschiedenheit der Wachstumsgeschwindigkeiten auf die Wachstumsrichtung, nicht gegeben werden. Es ist anzunehmen, daß in der Schmelze herrschende Kräfte, die vom Durchmesser der Tiegelbohrung abhängig

* l. c.

sind (Kapillarkräfte?), bereits im flüssigen Zustande einen Einfluß auf die Anordnung der Atome ausüben.

Die endgültige Orientierung eines Kristalls wird jedoch dadurch bestimmt werden, in welcher Lage sich der erste Gitterverband, der Keim, in der Tiegelspitze ansetzt. Dies wird hauptsächlich von der Beschaffenheit des Tiegelgrundes abhängig sein, der jedoch infolge seiner kleinen Abmessungen stets den größten Veränderungen ausgesetzt ist. Jede neue

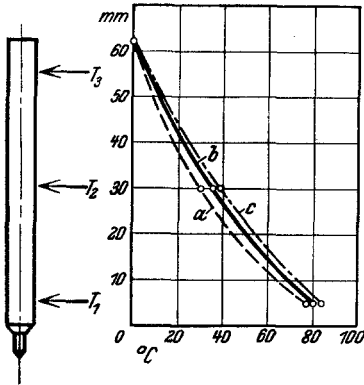


Fig. 7. Temperaturgefälle.

Kurve a: Zurzeit der Erstarrung unten (T_1),
 " b: " " " in der Mitte (T_2),
 " c: " " " oben (T_3).

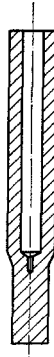


Fig. 8a. Tiegel mit Verengung.



Fig. 8b. Tiegel mit glatter Bohrung.

Schmelze, das Einbringen und Entfernen des Materials, ändert seine Beschaffenheit mehr oder weniger und gibt somit Anlaß zu einem Orientierungswechsel. Vergleicht man die Lage der Flächenpole nacheinander in demselben Tiegel geschmolzener Kristalle, so treten oft neben sprunghaften Änderungen solche von nur wenigen Graden auf, die erkennen lassen, daß sich der Keim in nur wenig veränderter Lage unten angesetzt hat.

VI. Die Beeinflussung der Wachstumsrichtung und die Herstellung von Kristallen gewünschter Orientierung*.

1. Prinzip der Methode.

Nachdem es einmal gelungen war, Metalleinkristalle herzustellen, trat das Bedürfnis auf, zu bestimmten Versuchszwecken solche von bestimmter Orientierung zu züchten. Wie im vorhergehenden Abschnitt dargelegt, besteht bis heute keine Möglichkeit, durch Änderung der Versuchsbedingungen das Kristallwachstum so zu beeinflussen, daß in reproduzierbarer

* R. Glocker u. L. Graf, ZS. f. anorgan. Chem. **188**, 232, 1930.

Weise Kristalle einer gewünschten Orientierung entstehen. Es lag nun nahe, die Züchtung der Kristalle auf Keimen der gewünschten Orientierung zu versuchen. Als das geeignetste Verfahren erwies sich anfänglich das Fadenziehverfahren von Czochralski, mit dem es zuerst Grüneisen und Goens* gelang, Einkristalldrähte bestimmter Orientierung herzustellen. Um den Drähten eine gewünschte Orientierung zu geben, wird statt eines Glas- oder Quarzstäbchens ein Einkristalldraht zum Herausziehen des Fadens verwendet. Indem man nun die Längsachse des Keimdrahtes beim Herausziehen parallel der Zugrichtung oder unter einem bestimmten Winkel dazu führt, erhält der herausgezogene Einkristalldraht dieselbe oder eine gewünschte andere Richtung.

Für die durch geeignete Abkühlung im Tiegel erhaltenen Kristalle, welche infolge ihrer großen Abmessungen für Versuche aller Art besonders geeignet sind, gab es jedoch bis jetzt noch keine Möglichkeit, das Wachstum zu beeinflussen. Es wurde zwar von Hausser und Scholz der Gedanke erwogen**, durch Anbringen eines Keims auf dem Tiegelgrund Kristalle gewünschter Orientierung herzustellen. Wird das über den Keim geschichtete Material so vorsichtig aufgeschmolzen, daß nur dieses und der Keim zum Teil aufschmilzt, so wird beim Erstarren die Kristallisation der Schmelze an dem unaufgeschmolzenen Teil des Keims beginnen und mit derselben Orientierung wie dieser weiterwachsen. Die Wachstumsrichtung ist somit nur von dem unten eingebrachten Keim abhängig; durch entsprechende Keime kann jede beliebige Richtung gezüchtet werden. Über die praktische Durchführbarkeit dieses Gedankens finden sich jedoch in der Veröffentlichung von Hausser und Scholz keinerlei Angaben.

2. Die praktische Ausführung.

Dieser Gedanke ließ sich in einfachster Weise für das hier beschriebene Verfahren der Einkristallzüchtung verwirklichen; dabei konnte die ganze Anordnung ohne Veränderung beibehalten werden. Insbesondere erwies sich die Verwendung des Induktionsofens wegen seiner leichten und raschen Regulierbarkeit der Heizleistung sowie wegen der sehr genauen Reproduzierbarkeit des ganzen Schmelzvorgangs als äußerst vorteilhaft.

a) *Die Herstellung des Keims.* Als Keim wird ein kleines Kristallstäbchen von 2 mm Durchmesser und 6 bis 8 mm Länge verwendet, das in der Längsachse die für den neu zu züchtenden Kristall gewünschte kristallographische Richtung hat. Die Herstellung eines derartigen Kristall-

* l. c.

** W. Hausser u. P. Scholz, l. c.

stäbchens von der entsprechenden Orientierung kann auf mancherlei Weise geschehen. Besonders einfach ist es, wenn schon ein Kristall der gewünschten Richtung vorhanden ist. Dieser wird mit größter Vorsicht auf 2,2 bis 2,3 mm Durchmesser abgedreht. Es dürfen nur sehr feine Späne dabei abgenommen werden, weil sonst der Kristall bis in sehr tiefliegende Schichten zerstört wird. Auch bei vorsichtigstem Abdrehen erfolgt eine Zerstörung der obersten Schichten auf eine Tiefe von etwa $\frac{1}{10}$ bis $\frac{2}{10}$ mm. Eine Röntgenaufnahme zeigt ganz gleichmäßig geschwärmte Debyeringe. Ein derartiges Kristallstäbchen kann als Keim nicht verwendet werden, da es beim Erhitzen rekristallisieren würde. Es müssen daher, um einen völlig unbeschädigten Keim zu erhalten, die letzten zwei Zehntel der Oberfläche mit verdünnter Salpetersäure abgeätzt werden. Eine Kontrollaufnahme mit Röntgenstrahlen (Drehkristallaufnahme) zeigt dann wieder die für Einkristalle charakteristischen diskreten Punkte. Im allgemeinen ist eine Kontrollaufnahme nicht nötig; der Keim muß nur so weit abgeätzt werden, bis die charakteristischen Einkristallreflexionen wieder auftreten.

Steht kein Kristall der gewünschten Orientierung zur Verfügung, so kann der Keim auch aus einem beliebig orientierten Kristall hergestellt werden. Man wird einfacherweise einen solchen Kristall wählen, dessen Wachstumsrichtung senkrecht zu der gewünschten Orientierung liegt; derartige Kristalle sind meist vorhanden. Von diesem wird ein Scheibchen von etwa 4 mm Breite abgeschnitten. Durch zwei Drehkristallaufnahmen um zwei beliebig in der Scheibchenebene liegende Achsen wird die Lage der gesuchten Richtung bestimmt. Hierzu wurde eine kleine Vorrichtung verwendet, die gestattet, den Keim genau in der bestimmten Richtung aus dem Scheibchen herauszudrehen. Der Einspannkopf des Drehkristallapparats (Fig. 9) wurde mit einer abnehmbaren Einspannvorrichtung (2) versehen, die sich durch einen Konus (1) zentrierte. War die gewünschte Orientierung bestimmt, so wurde das Scheibchen (3) mitsamt der Einspannvorrichtung (2) auf die Drehbank gespannt und abgedreht, wodurch genaueste Beibehaltung der Orientierung gewährleistet wurde.

b) *Tiegel, Schmelzgut und Schmelzvorgang.* Es wurde ein Graphittiegel verwendet, dessen Bohrung von 7,5 mm Durchmesser sich am Grunde auf 2 mm verengert (Fig. 8b); der enge Teil hat nur eine Länge von 5 mm und dient zur Aufnahme des „Keimes“. Die Anordnung des Tiegels ist wie in Fig. 2b. Als Schmelzgut muß zum mindesten im Vakuum vorgeschmolzenes Material verwendet werden, da im anderen Falle durch die freiwerdenden Gase ein vorsichtiges Aufschmelzen von oben her unmöglich gemacht wird. Bessere Ergebnisse erzielt man, wenn man Einkristall-

stäbe verwendet, deren Orientierung beliebig sein kann. Dies bedeutete keine weitere Erschwerung, da die Entgasung der Stäbe mit der gleichen Anordnung im Hochfrequenzofen vorgenommen wurde; so mußte nur die Abkühlung etwas langsamer durchgeführt werden, um Einkristalle zu erhalten. Es ist dies eine merkwürdige Erscheinung, daß die Züchtung dann am besten gelingt, wenn Einkristalle als Ausgangsmaterial verwendet werden. Bei grobkristallinem Material entstehen meist seitliche Einschlüsse,

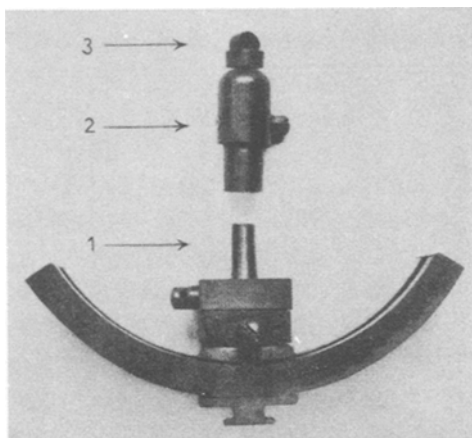


Fig. 9.

obwohl in beiden Fällen das Material bis zum Keim in genau der gleichen Weise aufgeschmolzen wird. Zur Aufnahme des Keimes wird der Kristallstab an seiner Spitze angebohrt und das durch das Aufbohren verformte Material weggeätzt, da sonst gerade an der Anwachsstelle durch Rekristallisation neue Körner entstehen, die ebenfalls als Keime wirken und unter Umständen kleinere strahlige Einschlüsse um die Anwachsstelle herum hervorrufen können (vgl. Abschnitt III).

Die Bestimmung der Stärke und Dauer der Erhitzung, die zum Auf- und Anschmelzen des Schmelzgutes an den Keim nötig war, geschah durch Kontrollschmelzen mit Metallstäben derselben Abmessungen wie die Kristalle. Für einen passend gewählten Strom in der Ofenspule, der über die ganze Aufschmelzzeit konstant gehalten wird, ermittelt man die genaue Zeitdauer bis zum Aufschmelzen der Oberfläche des Stabes sowie die Zeitdauer des Weiterheizens, die nötig ist, um ihn bis zum Keim hinab und diesen noch zur Hälfte zu schmelzen. Zur Kontrolle, wieweit der Stab geschmolzen ist, wurden in ihn im Abstand von 1 bis 2 mm Marken

eingefeilt. Zur Unterbrechung des Weiterheizens, das meist nur 3 bis 5 Minuten dauerte, wurde der Strom in der Ofenspule vermindert und zur weiteren langsamen Abkühlung nach und nach ausgeschaltet. Die Eintauchtiefe des Vakuumeinsatzes wurde wie beim gewöhnlichen Schmelzvorgang geändert. Tabelle 2a gibt einen Überblick über eine Kupferkristallzüchtung mit einem Keim der Richtung (111); Tabelle 2b für eine Silberkristallzüchtung mit Keim der Richtung (110).

Tabelle 2a.

Züchtung eines Kupferkristalls in Richtung (111).

Vorgang	Zeit Min.	Strom Amp.	Eintauchtiefe
Aufschmelzen .	9	110	} 3,5 cm
Weiterheizen .	6	110	
Abkühlen . .	5	100—95	
	5	95—90	
	6	90—85	

Tabelle 2b.

Züchtung eines Silberkristalls in Richtung (110).

Vorgang	Zeit Min.	Strom Amp.	Eintauchtiefe
Aufschmelzen .	12	95	} 3,5 cm
Weiterheizen .	4	95	
Abkühlen . .	5	87—85	
	5	85—80	
	4	80—77	

Das vorliegende Verfahren war an Kupferkristallen entwickelt worden und fand eine praktische Anwendung bei Versuchen zur Bestimmung der Abhängigkeit der Lösungsgeschwindigkeit von der kristallographischen Orientierung (ausgeführt von Herrn Dr.-Ing. R. Glauner am Röntgenlaboratorium)*.

Anzüchtungen an Silberkristallen verliefen ebenfalls erfolgreich; dagegen konnten Versuche, welche mit Kupfer-Gold-Mischkristallen von 50 At.-% Gold auf Keimen derselben Zusammensetzung und auf reinen Kupferkeimen gemacht worden waren, nicht mit Erfolg durchgeführt werden. Die Ursache ist vielleicht prinzipieller Natur und darin begründet, daß die Mischkristalle nicht bei einer wohldefinierten Temperatur, sondern in einem größeren Intervall erstarren. Doch kann dies infolge der beim

* l. c.

System Gold—Kupfer auftretenden Komplikationen nicht mit völliger Sicherheit geschlossen werden.

Die an Kupfer- und Silberkristallen ausgeführten Anzüchtungen sind in den Tabellen 3 und 4 unter Angabe der Herstellung des Keimes und

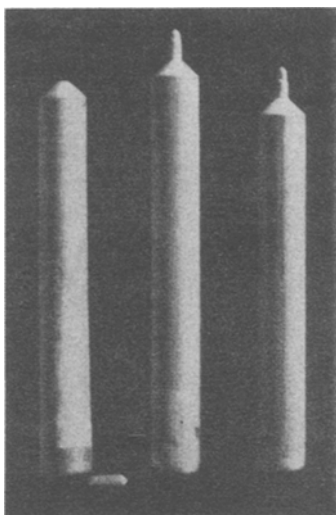


Fig. 10.

der Stückzahl der in dieser Richtung gezüchteten Kristalle zusammengestellt.

Fig. 10 zeigt einen zum Anschmelzen präparierten Silberkristall, daneben den Keim, sowie zwei in Richtung (1, 0, 0) gezüchtete Kristalle; die Anschmelzstelle an den Keim ist deutlich sichtbar.

Tabelle 3.

Nach bestimmten Richtungen gezüchtete Kupferkristalle.

Indizes	Ungefähre Lage zwischen	Stückzahl	Herstellung des Keims
(100)	—	8	aus einem gleichorientierten Kristall herausgedreht aus einem (100)-Kristall
(110)	—	3	
(111)	—	3	aus einem gleichorientierten Kristall
(730)	(100)—(110)	1	
(1095)	(110)—(111)	1	
(943)	(100)—(111)	2	
(861)	(211)—(110)	1	

Tabelle 4.
Nach bestimmten Richtungen gezüchtete Silberkristalle.

Indizes	Stückzahl	Herstellung des Keims
(100)	2	aus einem gleichorientierten Kristall
(110)	1	aus einem (100)-Kristall
(111)	1	aus einem gleichorientierten Kristall

Zusammenfassung. Es wird eine neue Methode zur Einkristallherstellung im Laboratoriums-Hochfrequenzofen angegeben und ausführlich beschrieben. Außer Kupfer-, Silber- und Goldkristallen sowie Gold-Silber-, Gold-Kupfer- und Palladium-Kupfer-Mischkristallen gelingt insbesondere auch die Züchtung von Nickelkristallen.

Zur Bestimmung der Wachstumsrichtungen der Kristalle wird ein einfaches Verfahren angegeben, das gestattet, dieselben ohne umständliche Rechnung mittels der Schichtlinienbeziehungen aus einer Drehkristallaufnahme zu erhalten.

Die Abhängigkeit der Wachstumsrichtung von den Versuchsbedingungen (Temperaturgefälle und Tiegelbeschaffenheit) wird untersucht.

Zur Herstellung von Einkristallen bestimmter gewünschter Orientierungen wird ein neues Verfahren ausgebildet. Es beruht auf der Verwendung von Keimkristallen, die im Tiegelgrund angeordnet werden und dem darüber aufgeschmolzenen Kristall ihre Orientierung aufprägen.

Zum Schluß sei es mir gestattet, auch an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. R. Glocker, für die Anregung zu dieser Arbeit sowie für sein stetes Interesse und seine freundliche Unterstützung bei der Ausführung derselben meinen herzlichsten Dank auszusprechen. Auch der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft habe ich für die Unterstützung dieser Arbeit durch Beschaffung der notwendigen Apparate zu danken.

Stuttgart, Röntgenlaboratorium der Technischen Hochschule.