

Büyüme

Prof. Dr. Kerem Altuğ GÜLER

Çekirdeklenmeden sonra ele alınması gereken ilk adım büyümedir. Büyümenin daha iyi anlaşılabilmesi için katı ile sıvı arasındaki ara yüzey yapısının incelenmesi gerekir. Ara yüzeyin yapısı ve şekli, nihai katının mikroyapısal özelliklerini, katı içerisindeki hataların sayısını ve dağılımını etkilemektedir. Aynı zamanda bitişik sıvıdaki ısı ve yapısal değişimler de ara yüzey tarafından etkilenir ve bu etkileşim büyümede değişime neden olabilir. Bu etkilerin derecesi ve doğası tek fazlı ve çok fazlı metal ve alaşımların katılaşması bölümlerinde incelenecektir

Ara yüzeyin yapısı

Ara yüzey sıvı ile katı arasındaki sınır olarak tanımlanır. Kalınlığı ince ve düzenli olduğu zaman ara yüzey “düz”, geçiş çok sayıda atom tabakasından oluşuyorsa “kaba”, olarak nitelendirilir. Kristal ara yüzeyi başlangıçta atomsal ölçekte düz kabul edilir. Yüzeyde atomların girebilme olasılığı olan tüm noktaların (N), x oranında bir kısmının gelişigüzel bir şekilde doldurulmasıyla oluşan serbest enerjideki (ΔF_S) değişim aşağıdaki formülle hesaplanabilir.

$$\frac{\Delta F_S}{NkT_m} = \alpha \cdot x(1 - x) + x \ln x + (1 - x) \ln(1 - x)$$

Burada N ara yüzeydeki olası atom yerleşim noktaları sayısı, k Boltzman sabiti, T_m denge ergime sıcaklığı ve x atomlarca işgal edilen noktaların oranıdır.

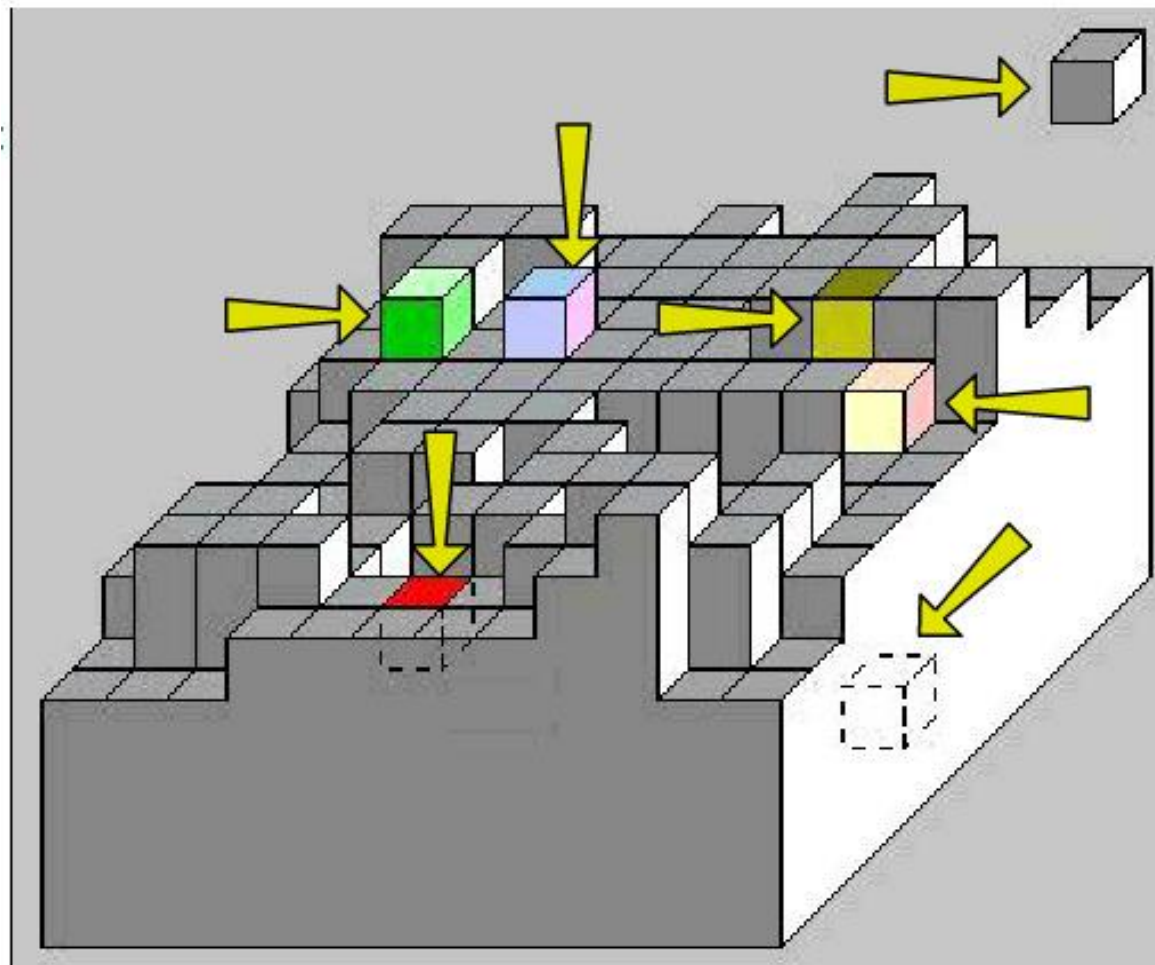
α ise kristalin büyüme ya da ara yüzey şeklini belirleyen bir parametre olup aşağıdaki formül kullanılarak belirlenebilir.

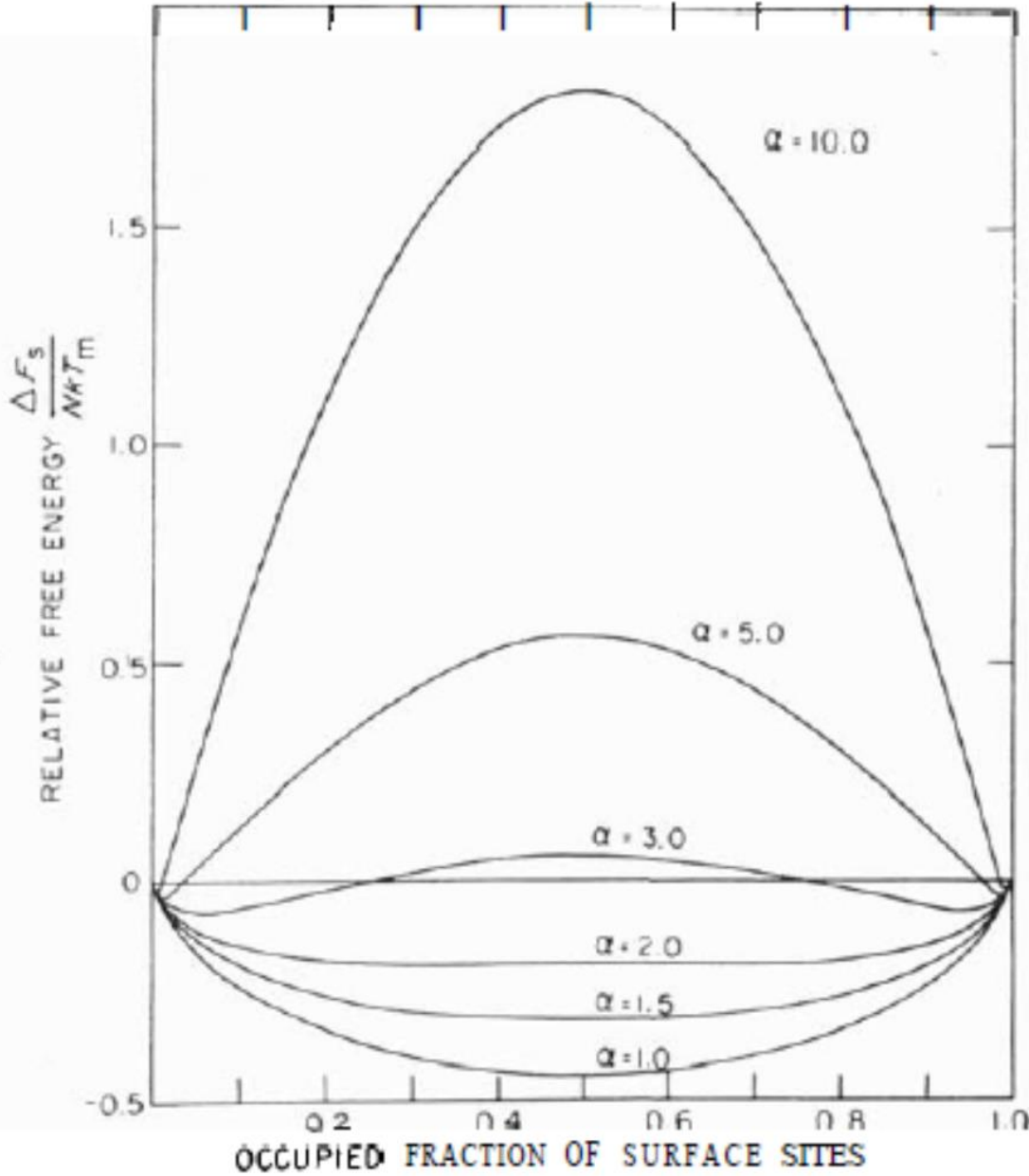
$$\alpha = \frac{L_m \xi}{kT_m}$$

L_m : Ergime gizli ısı

ξ : Kristalografik faktör

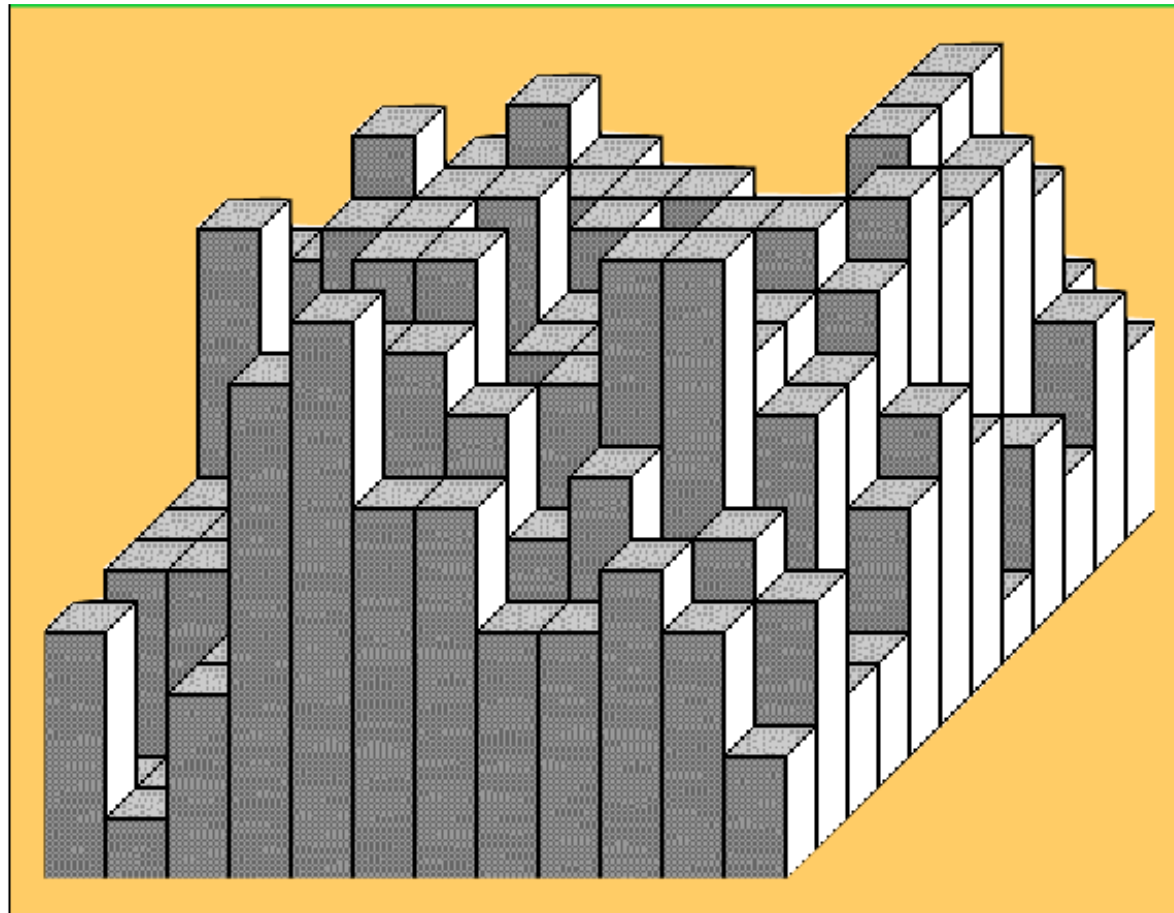
Kristalografik faktör kristalin düz yüzeyindeki veya bu yüzeye paralel herhangi bir atom tabakasındaki bir atomun, bu tabakada iken sahip olduğu toplam bağ enerjisinin, aynı atomun kristalin içindeyken sahip olduğu toplam bağ enerjisine oranıdır. (Ya da her iki durumdaki koordinasyon sayılarının oranı.) ξ daima birden küçüktür ve en sıkı paketlenmiş düzlemlerde değeri maksimumdur; bu düzlemlerde ξ değeri 0,5'e eşit ya da 0,5 'den büyüktür.



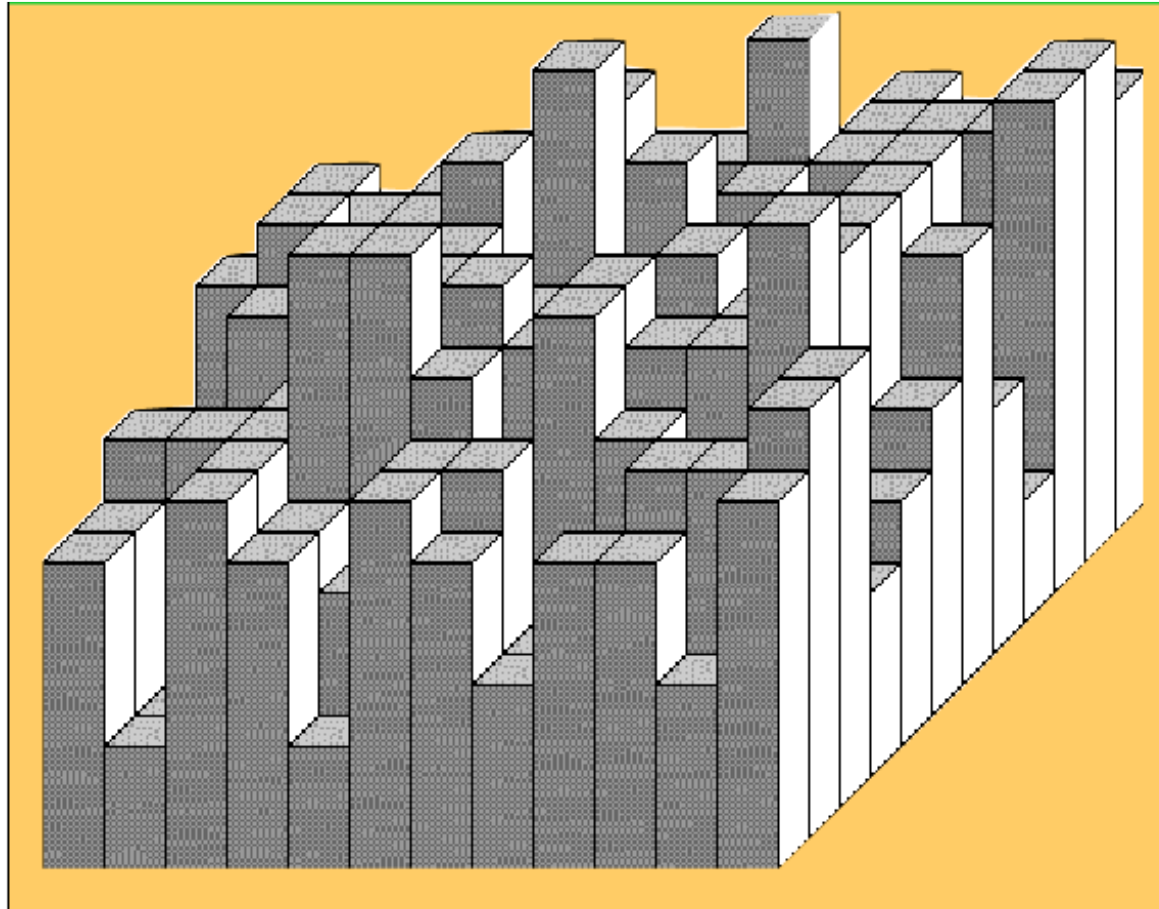


Ara yüzeyde işgal edilen noktaların oranının değişimi ile yüzey serbest enerjisinin nispi değişimi. α malzemeye ve kristalin büyüdüğü faza bağlıdır. Yandaki şekilde çeşitli α değerleri için yukarıdaki birinci eşitliğin x 'e göre aldığı değerler çizimle gösterilmiştir.

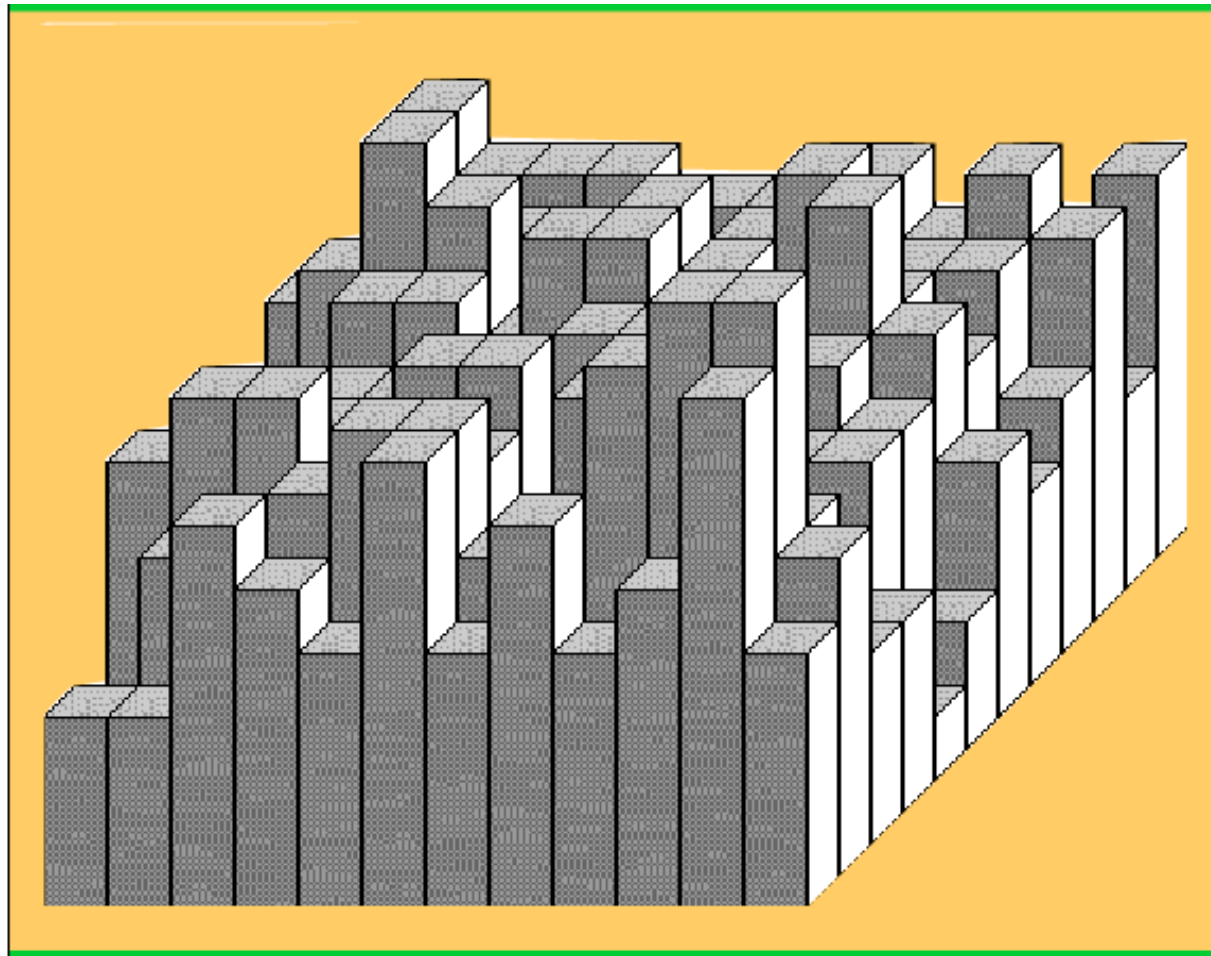
$$\alpha = 0,5$$



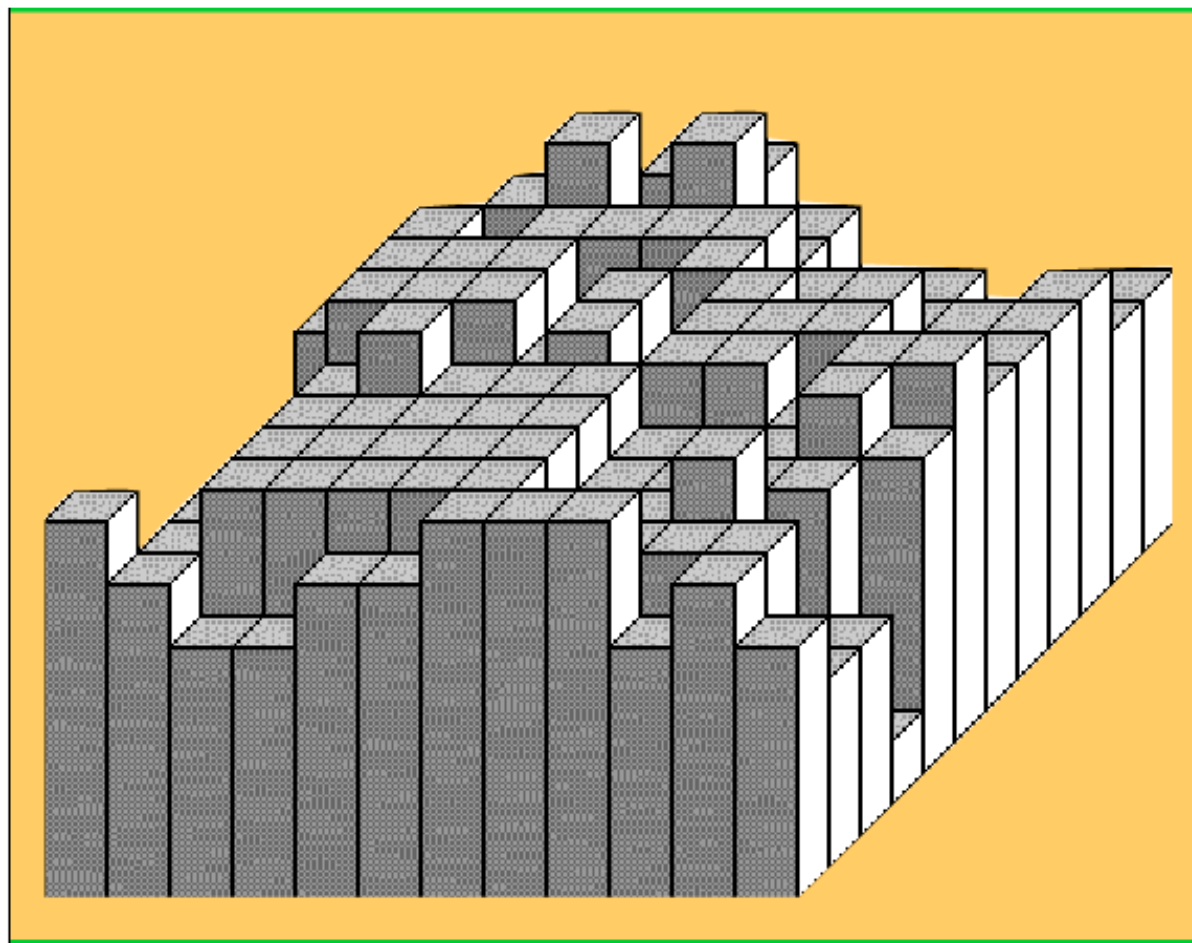
$$\alpha = 1$$



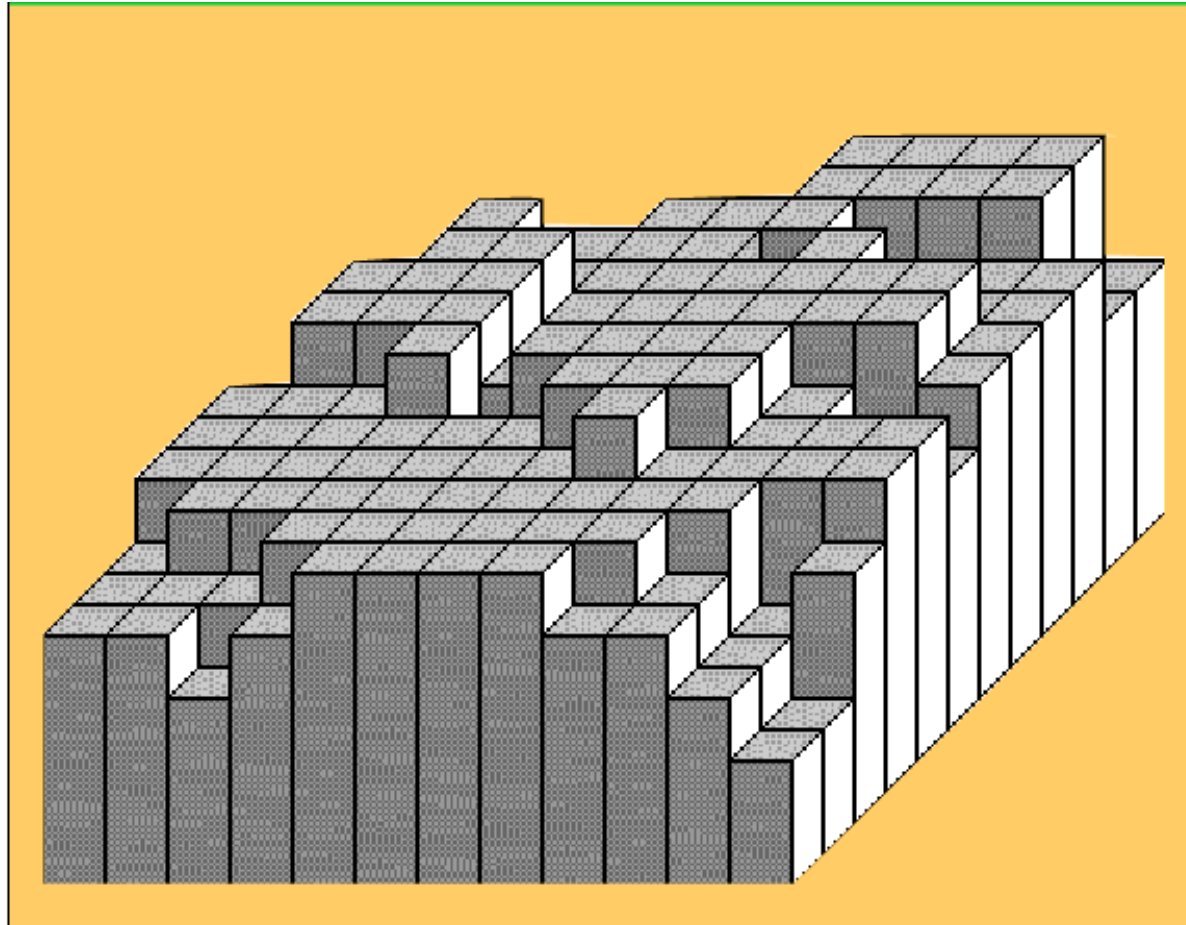
$$\alpha = 3$$



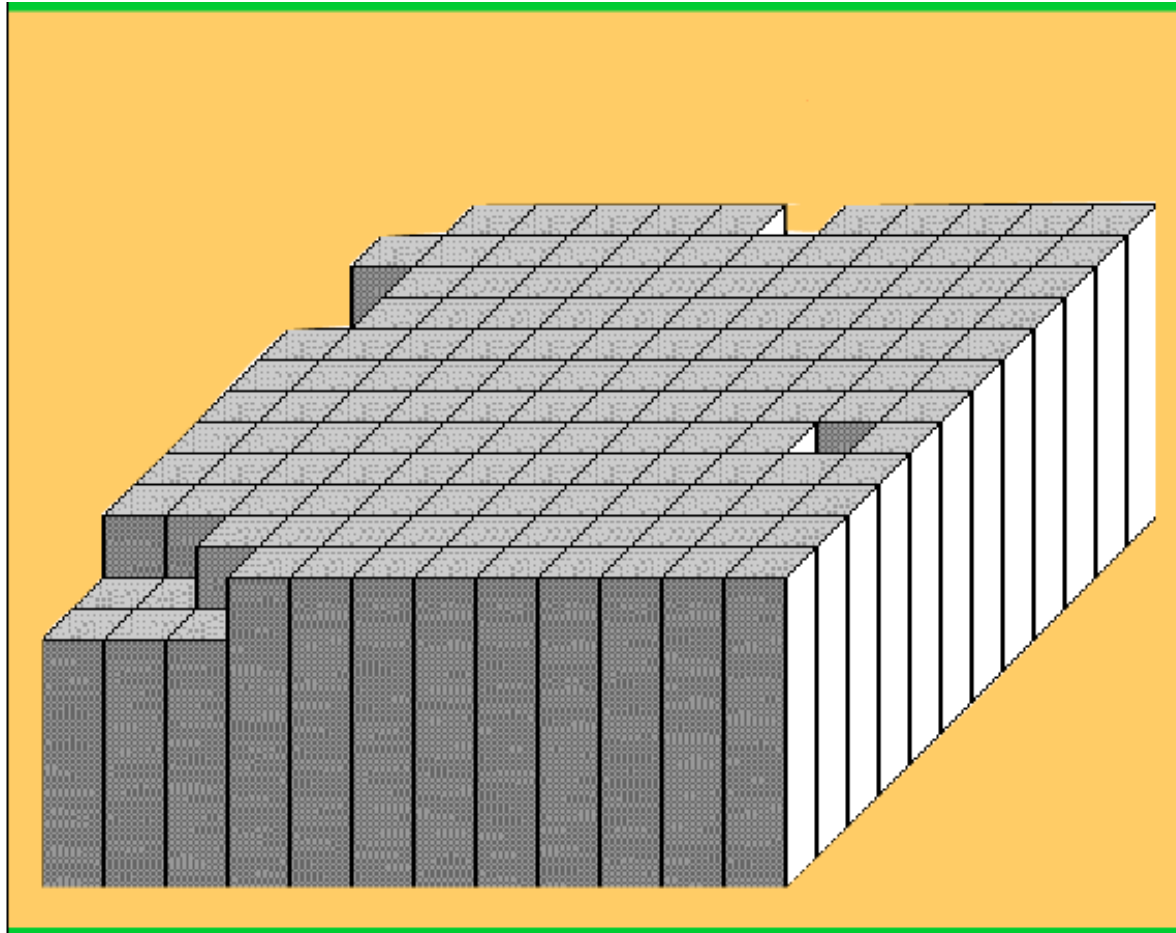
$$\alpha = 5$$



$$\alpha = 8$$



$$\alpha = 10$$



Bu şekillerden iki farklı ara yüzey tipinin olduğu anlaşılmaktadır. İlk olarak $\alpha \leq 2$ olduğu zaman, atomlar mevcut yerlerin yarısını doldurduğu durumlarda ara yüzey minimum enerjiye sahip olur. Öte yandan $\alpha \geq 5$ olduğu zaman, birkaç tane noktanın işgal edildiği veya işgal edilmemiş birkaç noktanın bulunduğu durumlarda ara yüzeyin nispi serbest enerjisi minimumdur. İlk tip ara yüzey “kaba” ($\alpha \leq 2$) ve ikinci tip ara yüzey “düz” veya “façetalı” ($\alpha \geq 5$) olarak sınıflandırılmıştır. Bir çok metalde $\alpha \leq 2$ ‘dir ve kaba bir ara yüzeyle büyümeleri beklenir. İnorganik ve organik sıvılarda normalde $\alpha \geq 5$ tir ve büyüyen çekirdekler hızlı bir şekilde kristolografik yüzeylerle çevrelenir. Örneğin silisyum ve bizmut gibi küçük bir grup malzemedede ise $\alpha = 2-5$ tir ve bunların davranış şekli daha karmaşıktır ve genellikle karışık büyüme gösterirler.

Ara yüzeyin büyümesi

Bir kristalin büyüme hızı, atomların ara yüzeye eklenme hızı ile ara yüzeyden ayrılma hızları arasındaki farka bağlıdır. Değişik ara yüzey ilerleme mekanizmalarının mevcudiyeti değişik ara yüzey şekillerinin varlığına dayandırılabilir. Üç farklı ara yüzey büyüme mekanizması mevcuttur.

- (i) Normal büyüme mekanizması
- (ii) Yüzeyde çekirdeklenme ile büyüme
- (iii) Hatalar üzerinde büyüme

Normal büyüme

Bu tip büyümede ara yüzeydeki bütün yerler eşittir ve ara yüzeyin ilerlemesi atomların sürekli olarak gelişigüzel biçimde ara yüzeye ilaveleri ile mümkündür. Ortalama büyüme hızı R alt soğuma ile orantılıdır.

$$R = \mu_1 \cdot \Delta T \quad \mu_1 = \text{sabit}$$

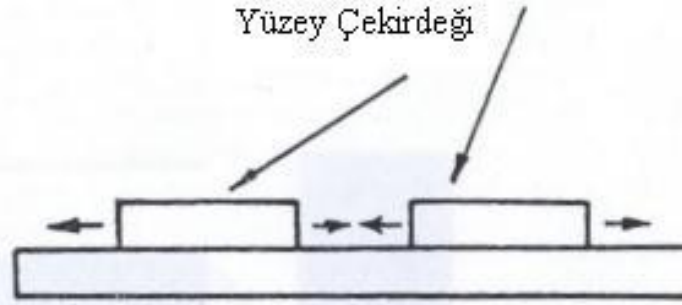
Normal büyümede büyüme hızları yüksektir ve yer eşitliği gereksinimi kaba bir ara yüzey formuna olan ihtiyacı vurgulamaktadır. Bu mekanizmanın çoğu metale uygulanabileceği düşünülmektedir. μ_1 sabiti $\sim 1 \text{ cm s}^{-1} \text{ K}^{-1}$ olarak hesaplanabilir. Böylece düşük alt soğumalarda yüksek büyüme hızları beklenir. Bununla beraber, pratikte rastlanılan büyüme hızlarında ($\sim 10^{-2} \text{ cm s}^{-1}$) alt soğumalar ölçülemeyecek kadar küçüktür. Bu durum, normal büyüme teorisinin zor olduğunun deneysel doğrulamasını yapmaktadır. Hız kontrol mekanizması çoğunlukla gizili ısının uzaklaştırılma hızıyla bağlantılıdır. Kaba ara yüzeyli malzemelerin ergime gizli ısıları da düşüktür ve hızlı büyümeler göreceli olarak kolayca sürdürülebilir.

Yüzeyde çekirdeklenme ile büyüme

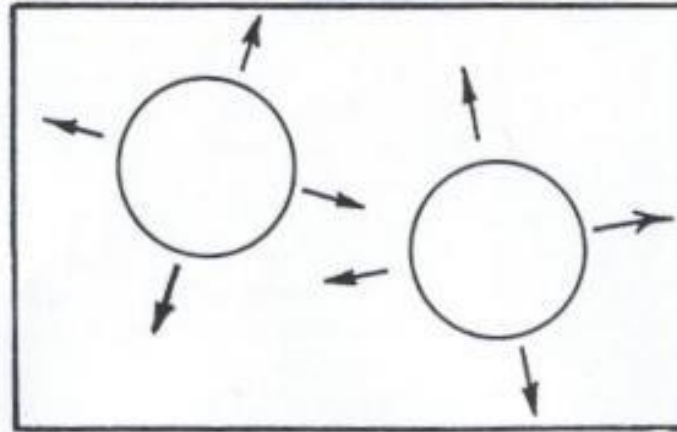
Bu teoriye göre ara yüzey düzdür ve büyüme disk şeklindeki yeni tabakaların homojen çekirdeklenmesiyle gerçekleşir. Yanal büyüme tabaka tamamlanıncaya kadar devam eder. Büyüme hızı aşağıdaki eşitlik ile ifade edilir. Bu durum bir sonraki sayfada şematik olarak gösterilmiştir.

$$R = \mu_2 \cdot \exp(-b/\Delta T) \quad \mu_2, b = \text{sabitler}$$

Düşük alt soğumalarda büyüme hızları düşüktür ve bu mekanizmayı doğrulayan deliller son derece sınırlıdır.



(a)



(b)

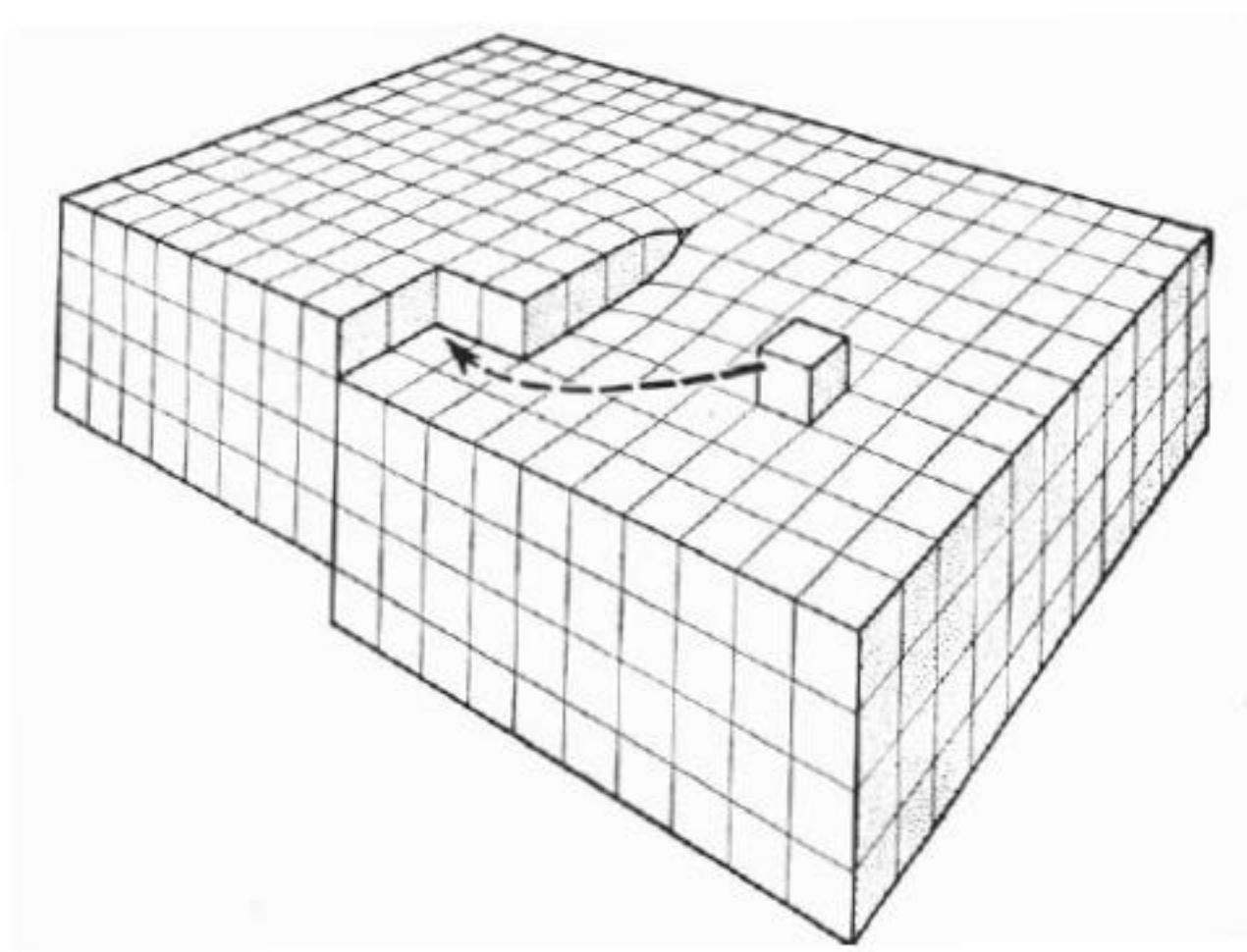
Kristal yüzeyinde disk şeklinde çekirdek oluşumunun şematik gösterilişi.
a) yüzeye paralel b) yüzeye dik görünüş.

Hatalar üzerinde büyüme

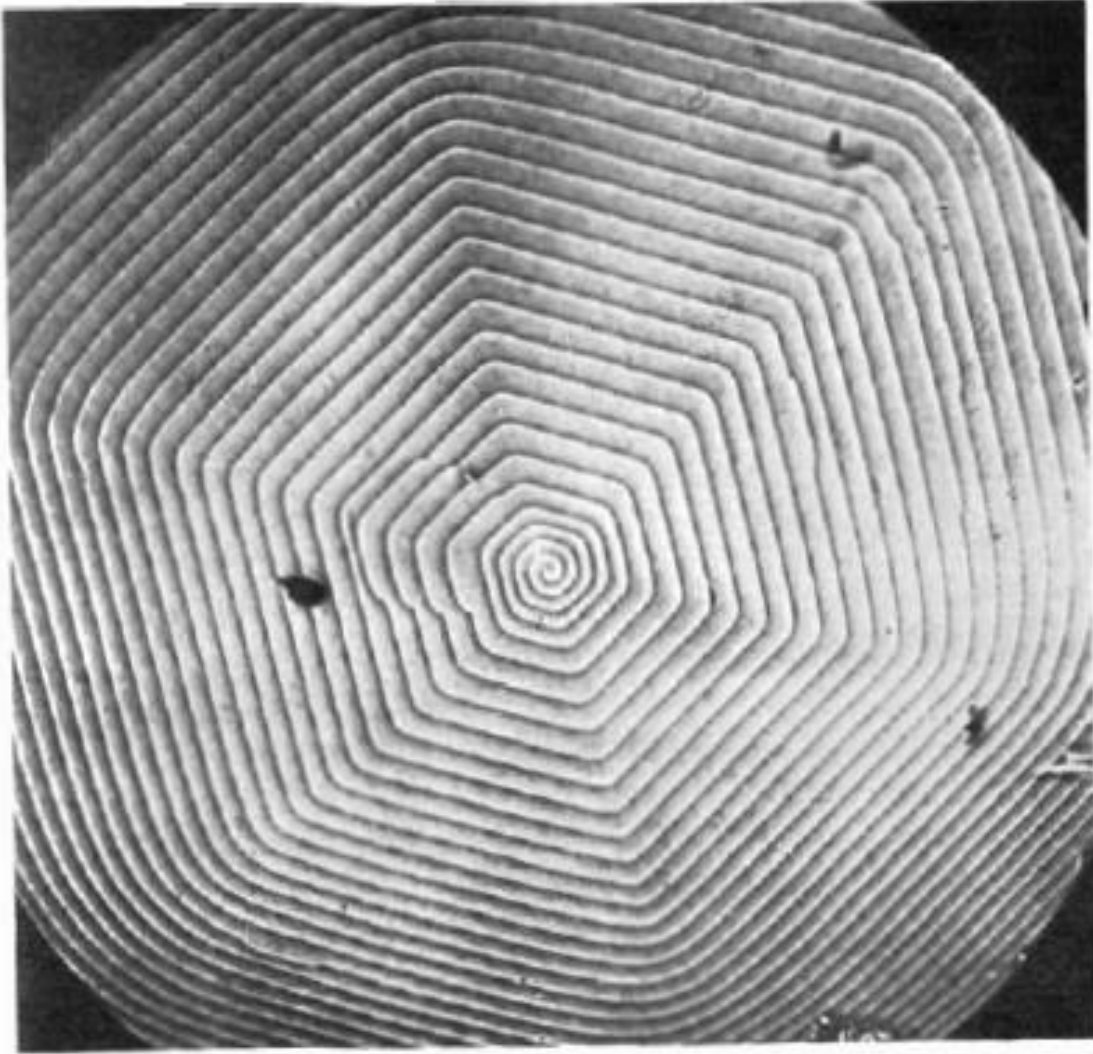
Buradaki varsayım atomların ilave edilebileceği sürekli büyüme basamaklarının olduğudur. Basamağın en basit formu kristolografik olarak düz bir ara yüzeyde bir vida dislokasyonunun ortaya çıkmasıyla oluşur.

$$R = \mu_3 \Delta T^2 \quad \mu_3 \text{ sabit}$$

Bu halde de büyüme hızları, büyüme yerlerinin (basamak) sınırlı (az) olması nedeniyle küçüktür. Metal olmayan maddelerin bu mekanizma ile düzgün büyüme gösterdikleri gözlenmiştir. Kristal büyümesi esnasında vida dislokasyonu üzerinde çözeltiden veya buhardan spiral büyüme yaygındır.



Normalden üst yüzeye devam eden bir vida dislokasyonu içeren bir kristalin şematik gösterilişı. Bu yüzey spiral bir rampadır ve atom eklenmesi ile ortadan kalkmaz.



Buhardan büyüyen bir SiC kristalinde spiral büyüme

Büyüme hataları

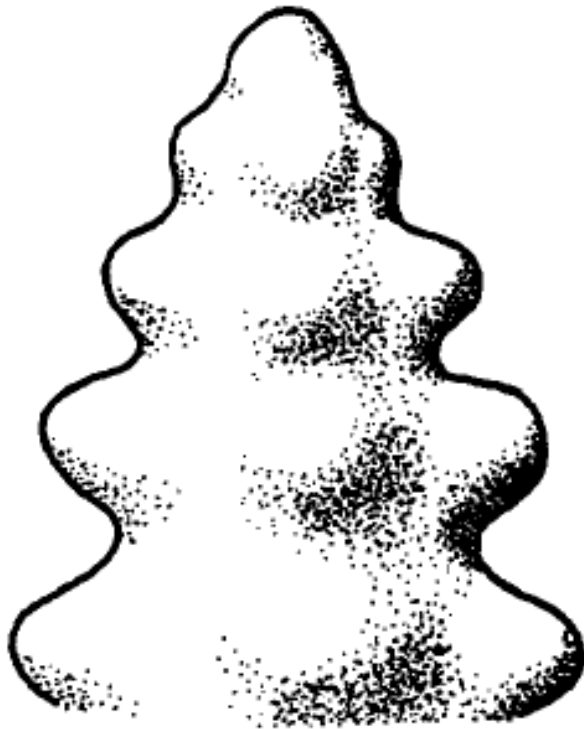
Boşluklar ve dislokasyonlar gibi atomik ölçekli hatalar kristal büyümesi sırasında oluşmaktadır. Entropi artışına olan katkıları nedeniyle farklı formlardaki nokta hataları termodinamik olarak kararlıdır. Ergime sıcaklığına yakın sıcaklıklarda katılardaki boşlukların denge konsantrasyonu 10^{-5} tir. Bunlar katılaşma sırasında oluşurlar, ancak katılaşma sonrasında aşırı doyma beklenmemelidir. Katıdaki denge konsantrasyonu sıcaklık düştükçe üstel olarak azalır ve hızlı soğuma katıda aşırı doymaya neden olur. Boşluk kaybolmalarının (sinks) (örneğin tane sınırlarında) olduğu durumlarda aşırı doyma derecesi azalacaktır.

Normal kristal büyümesi koşullarında aşırı doyma az olur ve kümelenme beklenmez. Eriyikten büyüyen kristallerde nokta hatalarının etkisi sınırlı olur.

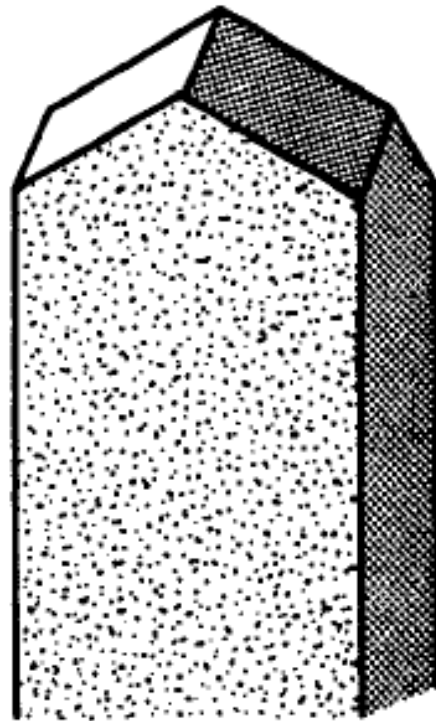
Dislokasyonların varlığının belirgin etkileri olabilir. Bir çok faktör büyüme esnasında dislokasyon oluşumuna sebebiyet verebilir. Empüritelerin varlığında hücresel veya dentritik ara yüzey oluşur ve iyi gelişmiş dislokasyon alt yapısı ortaya çıkar. Yabancı partiküller de dislokasyon oluşumuna neden olur. Empirüteler ayrıca, silsileli yapı olarak bilinen dislokasyon dizilerinden oluşan alt sınırların ortaya çıkmasını sağlayabilir.

Dislokasyon yoğunluğu mekanik veya ısı gerilim ile artırılabilir. Genellikle dislokasyon yoğunluğu 10^7 cm/cm^{-3} olmakla beraber çeşitli tedbirlerle düşük yoğunluklar (10^2 cm/cm^{-3}) elde edilebilir ve silisyum gibi metalik olmayan malzemelerde ise dislokasyonlar tamamen ortadan kaldırılabilir.

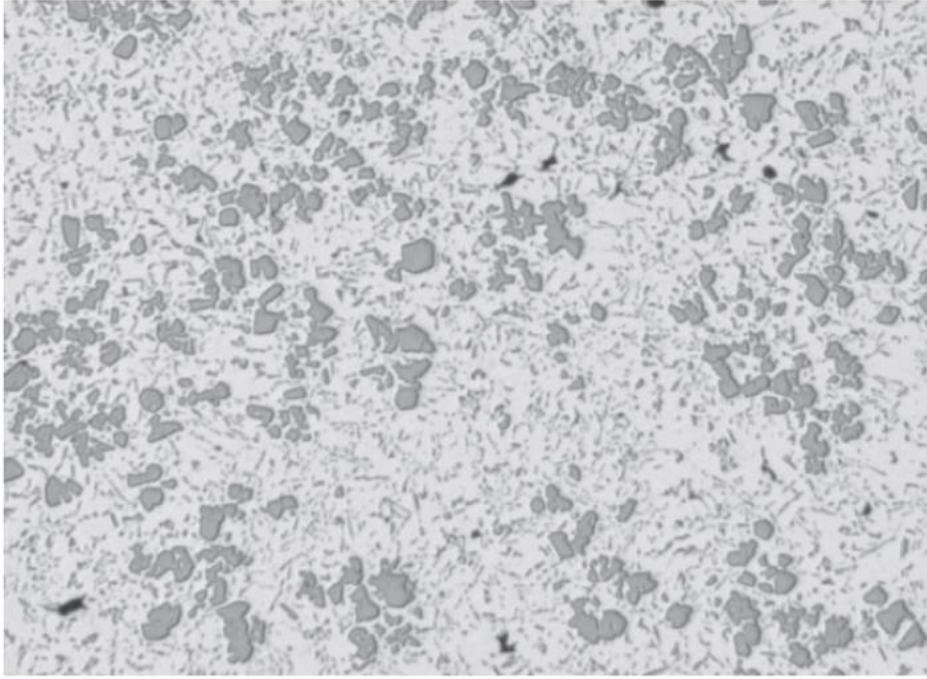
10 μm



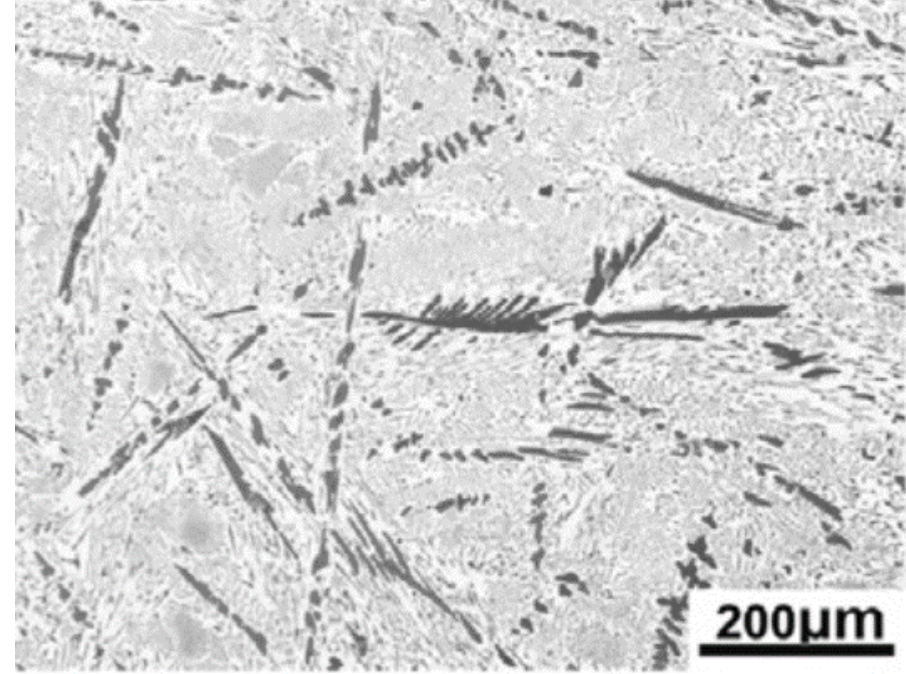
Metals



Non-Metals



Ötektik üstü Al-Si mikro yapısı



Ötektik üstü Al-Ni mikro yapısı