

# Kinetische Monte Carlo von

Morphologische Instabilität von Phasengrenzen und Musterbildung

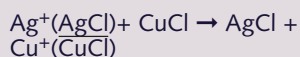
2/2004 RWTH AACHEN

Festkörperreaktionen sind chemische Reaktionen, bei denen zumindest einer der Reaktionspartner sowie das Reaktionsprodukt im festen Zustand vorliegen. Ein wichtiges Beispiel ist die Metalloxydation, bei der ein festes Metall mit gasförmigem Sauerstoff zu einem festen Metalloxyd reagiert, beispielsweise  $\text{Co (fest)} + \frac{1}{2}\text{O}_2 \text{ (gasförmig)} \leftrightarrow \text{CoO (fest)}$ . Zwischen dieser Festkörperreaktion und einer Gasphasenreaktion, zum Beispiel der Oxidation von Kohlenmonoxid zu Kohlendioxid,  $\text{CO (g)} + \frac{1}{2}\text{O}_2 \text{ (g)} \leftrightarrow \text{CO}_2 \text{ (g)}$ , gibt es zwei wesentliche Unterschiede. Bei der Gasphasenreaktion behindert das Produkt, in diesem Fall  $\text{CO}_2 \text{ (g)}$ , den weiteren Reaktionsablauf nicht und die Reaktion läuft räumlich homogen ab. Dies ist grundsätzlich anders bei der Festkörperreaktion. Hier trennt das feste Produkt, in unserem Beispiel  $\text{CoO (f)}$ , die Reaktanden räumlich voneinander. Als Folge kann die heterogene Festkörperreaktion nur dann fortschreiten, wenn zumindest einer der Reaktanden (als Ion) durch das feste Produkt hindurch diffundieren kann. Die eigentliche chemische Reaktion ist dann eine heterogene Reaktion, die an den beiden Phasengrenzen zwischen dem Produkt und den Reaktanden stattfindet. Bei vielen technischen Anwendung von Festkörpern, so in Funktionskeramiken, Brennstoffzellen, elektronischen Bauelementen, werden unterschiedliche Festkörper in Kontakt gebracht und zusätzlich äußeren Feldern (elektrische und chemische Potenzialgradienten) ausgesetzt, die eine mögliche Festkörperreaktion und die Morphologie der Phasengrenzen wesentlich beeinflussen können.

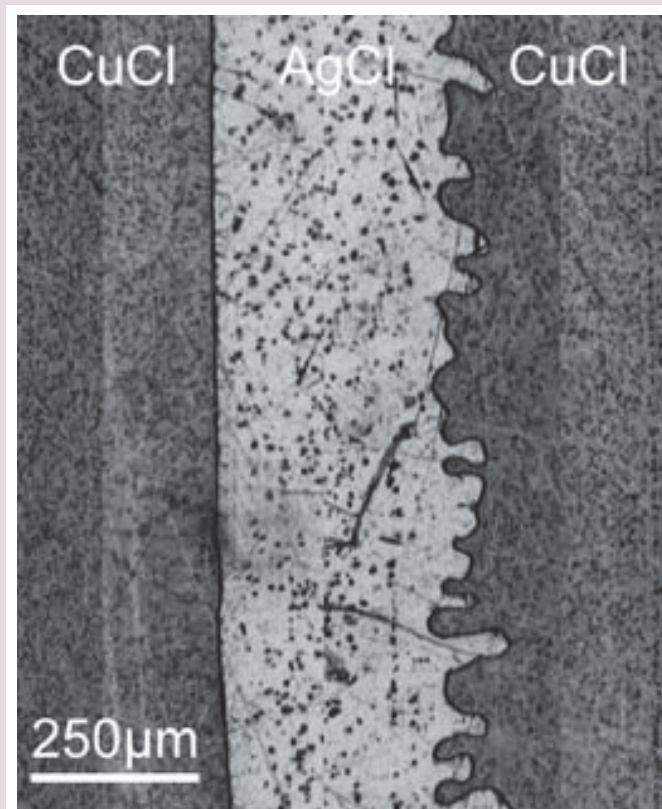
In diesem Beitrag soll die Morphologie der Phasengrenze, an der die eigentliche chemische Reaktion bei einer Festkörperreaktion stattfindet, im Detail betrachtet werden. Der Fortgang der Reaktion wird wesentlich durch die Morphologie der Phasengrenze bestimmt, da diese – formal ge-

sehen – die Randbedingungen für das Transportproblem festlegt. Eindimensionale Diffusion mit ebener Phasengrenze ist eher ein Spezialfall, da sich oft durch morphologische Instabilitäten nicht-ebene Phasengrenzen mit komplizierten Strukturen ergeben. Diese können grob als zellulär, fingerförmig, dendritisch oder fraktal klassifiziert werden. Die morphologische Stabilität von Grenzflächen gehört zu den faszinierenden Selbstorganisations- oder Musterbildungsprozessen in der Natur, bei denen ein durch äußere Kräfte getriebenes Nicht-Gleichgewichtssystem neue Strukturen ausbildet. Als allgemein bekanntes Beispiel sind Dendriten beim Wachstum von Schneeflocken zu nennen, aber auch die Bénard-Instabilität oder Zeit-Raum-Strukturen bei der Bildung von Liesegang-Ringen gehören dazu. In all diesen Systemen entstehen als Resultat veränderter externer Kontrollparameter aus stationären Strukturen durch Instabilitäten neue Strukturen.

Vor der Behandlung der kinetischen Monte Carlo Simulation wollen wir ein einfaches Modellexperiment betrachten, das exemplarisch die morphologische Entwicklung einer fest/fest Phasengrenze in einem externen Feld zeigt. Dazu bringt man zwei Einkristalle aus Silberchlorid ( $\text{AgCl}$ ) und Kupferchlorid ( $\text{CuCl}$ ) in Kontakt und versieht das Diffusionspaar mit Silberelektroden,  $\text{Ag/AgCl/CuCl/Ag}$ . Da beide Kristalle praktisch reine Kationenleiter sind, werden beim Anlegen einer Spannung (wobei die linke  $\text{Ag}$ -Elektrode als Anode geschaltet wird) Silberionen ( $\text{Ag}^+$ ) durch das externe elektrische Feld von der  $\text{Ag}$ -Anode durch das Silberchlorid zur Phasengrenze  $\text{AgCl/CuCl}$  getrieben, wo die folgende Austauschreaktion stattfindet:



Diese Festkörperreaktion ermöglicht den weiteren La-



**Bild 1:** Querschnitt durch ein Diffusionspaar  $\text{CuCl/AgCl/CuCl}$  mit morphologisch instabiler Phasengrenze  $\text{AgCl/CuCl}$  (rechts) und morphologisch stabiler Phasengrenze  $\text{CuCl/AgCl}$  (links). Beide Phasengrenzen bewegen sich nach rechts. Das Experiment wurde bei  $290^\circ\text{C}$  für 42 h in einem elektrischen Feld von  $100 \text{ Vcm}^{-1}$  durchgeführt (links: Kathode, rechts: Anode).

dungstransport – nun über  $\text{Cu}^+$ -Ionen – und bewirkt, dass  $\text{AgCl}$  auf Kosten von  $\text{CuCl}$  wächst. Wie das Experiment zeigt (Bild 1), ist dieses Wachstum morphologisch instabil, die ursprünglich ebene Phasengrenze  $\text{AgCl/CuCl}$  bildet bei ihrer Bewegung fingerförmige Strukturen mit typischen Dimensionen von circa 50 Mikrometer aus. Werden dagegen  $\text{AgCl}$  und  $\text{CuCl}$  vertauscht (dies entspricht einer Umpolung der ersten Zelle), so bleibt die Phasengrenze

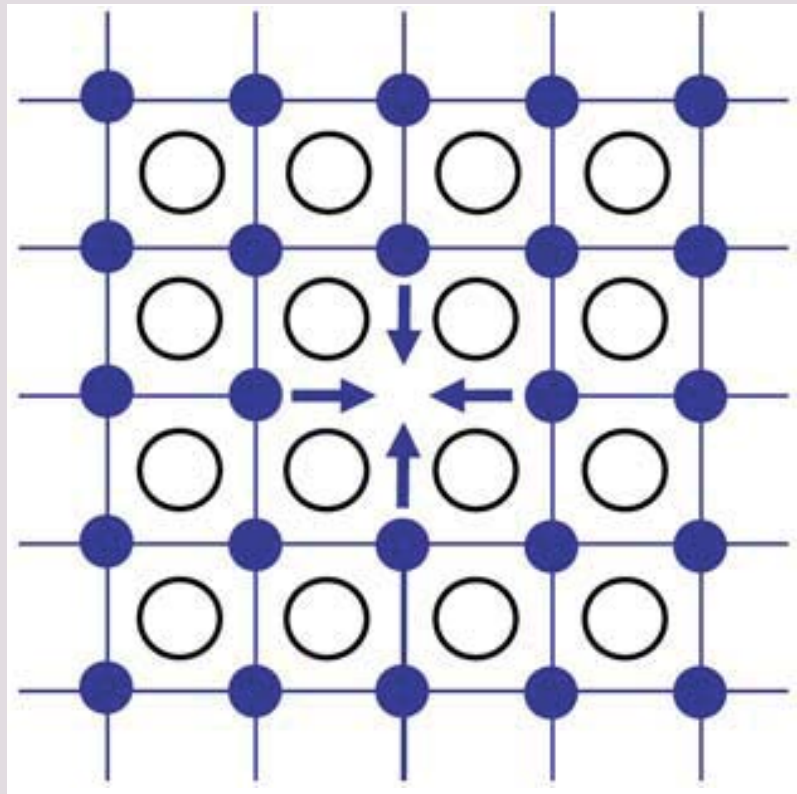
$\text{CuCl/AgCl}$  bei ihrer Bewegung eben, ist also morphologisch stabil (Bild 1).

Es gibt mehrere theoretische Methoden, um die morphologische Stabilität einer bewegten Phasengrenze bei einer Festkörperreaktion zu berechnen und damit vorhersagen zu können. Bei der linearen Stabilitätsanalyse wird die Stabilität einer vorgegebenen Morphologie der Phasengrenze gegenüber kleinen Störungen geprüft, indem die entsprechenden partiellen Differentialgleichungen analytisch gelöst werden. Die lineare Stabilitätsanalyse erlaubt vorherzusagen, ob die Phasengrenze gegen infinitesimale Störungen stabil oder instabil ist, sie kann aber nicht die experimentell gefundenen komplexen Morphologien erklären. Dies kann erst durch eine aufwändige numerische Lösung der partiellen Differentialgleichungen mit bewegten Rändern geleistet werden.

# Simulationen Festkörperreaktionen

Neben den eben beschriebenen Kontinuumsmethoden stellt die kinetische Monte Carlo Simulation eine weitere theoretische Methode zum Studium der Stabilität und Morphologie einer bewegten Phasengrenze dar. Wie der Name „Monte Carlo“ nahe legt, werden Zufallszahlen (Würfeln) verwendet, um reale Prozesse mit Hilfe eines Computers zu simulieren. Um welche Zufallsprozesse handelt es sich dabei?

In einem perfekten, kristallinen Festkörper sind Diffusionsvorgänge, die bei der eingangs beschriebenen Festkörperreaktion ablaufen müssen, nicht möglich. Diese erfordern die Existenz von Gitterbaufehlern oder Defekten. Im einfachsten Fall entsprechen die Defekte leeren Gitterplätzen (Leerstellen, siehe Bild 2). Durch einen thermisch aktivierten Sprung in eine benachbarte Leerstelle – nach einem Platzwechsel mit dieser – kann sich ein Ion des Festkörpers durch den Kristall bewegen. Die Leerstellen sind also die Vehikel, mit Hilfe derer sich die Ionen bewegen können, und mit zunehmender Zahl von Leerstellen steigt die Beweglichkeit der Ionen. Der Anteil der Leerstellen ist im Allgemeinen sehr klein (0.1 Prozent oder kleiner), hängt stark von der Temperatur ab und lässt sich durch Dotierung steuern. In einem reinen Kristall führen Leerstellen eine reine Zufallsbewegung aus. So ist in einem einfachen kubischen Gitter die Wahrscheinlichkeit für den Sprung einer Leerstelle zu jedem der sechs Nachbarplätze gleich groß und damit gleich ein Sechstel. Dies entspricht der Wahrscheinlichkeit, beim Würfeln (mit einem ungezinkten Würfel) eine der sechs möglichen Zahlen von eins bis sechs zu erhalten. So wie beim Würfeln keine Abhängigkeit zwischen den Ergebnissen zweier aufeinander folgender Würfe besteht, so besteht in einem reinen Kristall keinerlei Korrelation zwischen zwei aufeinander folgenden Sprüngen



*Bild 2: Kristallgitter aus Kationen (●) und Anionen (□) mit einer Kationenleerstelle und Sprungmöglichkeiten der benachbarten Kationen.*

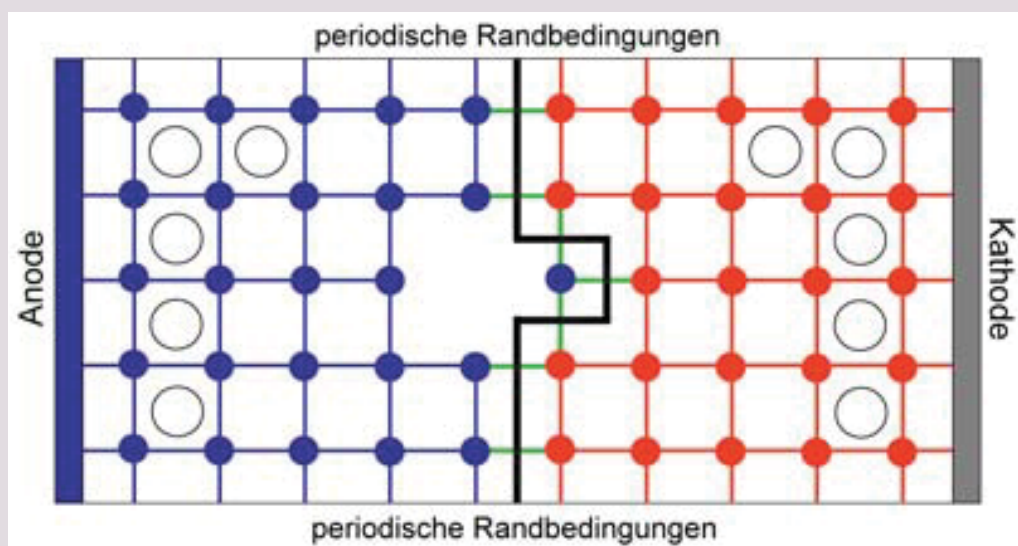
einer Leerstelle. Damit bietet sich die kinetische Monte Carlo Simulation als ideale Methode zur Computersimulation atomarer Diffusionsvorgänge an.

Zur Vereinfachung betrachten wir in der Simulation des eingangs beschriebenen Experimentes ein zweidimensionales Modell für die Kristalle AX und BX (A, B = Kationen; X = Anion). Wir nehmen an, dass beide Kristalle identische, kubische Kristallstrukturen aufweisen (siehe schematische Darstellung in Bild 3) und vor Beginn der Festkörperreaktion eine atomar glatte, kohärente Phasengrenze ausbilden. Da das Anionenteilgitter (nahezu) perfekt ist, betrachten wir es im Folgenden nicht weiter. Die

Wechselwirkungsenergie eines Kations mit anderen Kationen ist gegeben durch die langreichweitige, elektrostatische Energie und die kurzreichweitige Wechselwirkungsenergie (zur Vereinfachung beschränken wir letztere auf die vier nächsten Nachbarn). Springt ein Kation in eine benachbarte Kationenleerstelle, so muss die so genannte Aktivierungsenergie aufgebracht werden, die im Wesentlichen zwei Ursachen hat: Beim Sprung muss sich das Kation durch ein „Fenster“ aus benachbarten Anionen hindurchzwängen (Bild 2), und im Allgemeinen wird sich seine Umgebung und damit die Wechselwirkungsenergie mit den Nachbarn verändern. In Bild 3 ist zu sehen, dass von den vier Kationen (blau), die der Leerstelle benachbart sind und einen Sprung ausführen können, drei Kationen nach dem Sprung eine neue Umgebung vorfinden.

Für die kinetische Monte Carlo Simulation werden nun Sprungfrequenzen der vier Kationen in direkter Nachbarschaft zu einer Leerstelle definiert, die durch die jeweiligen Aktivierungsenergien festgelegt sind. Durch Normierung der vier Frequenzen auf 1 können diese – wie beim Würfeln – als Sprungwahrscheinlichkeiten angesehen werden. Da bei jedem Kationensprung genau eine Leerstelle springt, kann diese Wahrscheinlichkeit auch als Sprungwahrscheinlichkeit der Leerstelle gedeutet werden. In jedem Schritt der Monte Carlo Simulation werden die Sprungwahrscheinlichkeiten der vier Kationen, die einer Leerstelle benachbart sind, bestimmt und auf das Intervall  $[0,1]$  abgebildet. Danach wird eine Zufallszahl  $Q$  zwischen 0 und 1 gewürfelt und das Kation, in dessen Intervall  $Q$  liegt, führt einen Platztausch mit der Leerstelle durch. Da die Sprungfrequenz eines Kations von seiner Umgebung abhängt, führt die Kationen-leerstelle nun eine physikalisch korrelierte Bewegung aus.

Eine typische kinetische Monte Carlo Simulation der Festkörperreaktion  $A^+(AX) + BX \rightarrow AX + B^+(BX)$  hat folgenden Ablauf: (a) Am rechten Rand des Simulationsgitters (Bild 3) wird eine Leerstelle erzeugt, die je nach lokaler Umgebung Sprünge auf Nachbarplätze ausführt. (b) Erreicht die Leerstelle wieder den rechten Rand, so wird sie reflektiert. (c) Am oberen und unteren Rand gelten periodische Randbedingungen, wenn eine Leerstelle den Kristall am oberen Rand verlässt wird sie am unteren Rand wieder eingespeist. (d) Erreicht die Leerstelle die Phasengrenze zwischen beiden Kristallen, so springt sie mit der entsprechenden Wahrscheinlichkeit über die Phasengrenze, verschiebt diese lokal und mischt die Kationen A und B (Bild 3). (e) Erreicht die Leerstelle den linken Rand, so wird sie mit der Wahrscheinlichkeit  $0 \leq P_L \leq 1$  reflektiert bzw. mit der Wahrscheinlichkeit  $1 - P_L$  aus der Matrix herausgenommen.



**Bild 3:** Schematischer Aufbau der Kristallgitter AX (blau) und BX (rot) für die kinetische Monte Carlo Simulation der Festkörperreaktion zwischen beiden. Nur die Kationenteilgitter und die entsprechenden Wechselwirkungen  $\epsilon_{ij}$  sind vollständig dargestellt (● Kation A, ● Kation B, —  $\epsilon_{AA}$ , —  $\epsilon_{BB}$ , —  $\epsilon_{AB}$ ). Das durchgehende Anionenteilgitter (□ Anion X) ist nur teilweise dargestellt. Der Sprung einer Leerstelle aus BX über die Phasengrenze nach AX hat zu einer lokalen Verschiebung der Phasengrenze (□) geführt. Die farbigen Pfeile deuten an, wie sich für ein Kation bei einem Sprung die lokale Umgebung verändern würde.

Im zweiten Fall wird die Leerstelle durch ein A-Kation ersetzt, und eine „neue“ Leerstelle wird auf einer Zufallsposition am rechten Rand erzeugt.

Auf die so beschriebene Weise ist immer nur eine einzelne Leerstelle in der Simulationsmatrix. Dies ist gerechtfertigt, da in den experimentell untersuchten Chloriden nur sehr geringe Leerstellenanteile ( $<10^{-4}$ ) vorliegen. Für  $P_L=1$  ergibt sich reine Interdiffusion (geschlossene Ränder) während sich für  $P_L < 1$  ein gerichteter Leerstellenfluss von BX nach AX ergibt (dies entspricht wie im Experiment einem gerichteten Kationenfluss von links nach rechts, der durch das externe elektrische Feld verursacht wird). In einer typischen Simulation führt eine Leerstelle circa  $10^8$  Sprünge durch.

Die Bilder 4a und 4b zeigen zwei typische Simulationsergebnisse. In beiden Fällen ist der Kristall AX auf Kosten des Kristalls BX gewachsen, die ursprünglich atomar glatte Phasengrenze AX/BX hat sich nach rechts verschoben. Die beiden Simulationen unterscheiden sich dagegen hinsichtlich des Verhältnisses der Ionenleitfähigkeiten von AX und BX. In Bild 4a ist die Sprungfrequenz einer Leerstelle in AX kleiner als in BX, was einer geringeren Ionenleitfähigkeit von AX im Vergleich zu BX entspricht. Die ursprünglich atomar glatte Phasengrenze wird beim Wachstum der „langsamen“ Phase auf atomarer Skala rau. Allerdings wächst die Rauigkeit bei der Bewegung der Phasengrenze nicht weiter an,

Bild 4: Kinetische Monte Carlo Simulation der bewegten Phasengrenze AX/BX bei der Festkörperreaktion  $A^+(AX) + BX \leftrightarrow AX + B^+(BX)$ . In beiden Fällen bewegt sich die Phasengrenze nach rechts, d.h. die Phase AX wächst auf Kosten der Phase BX. a. Wachstum der „langsameren“ Phase AX (blau) b. Wachstum der „schnelleren“ Phase AX (rot).

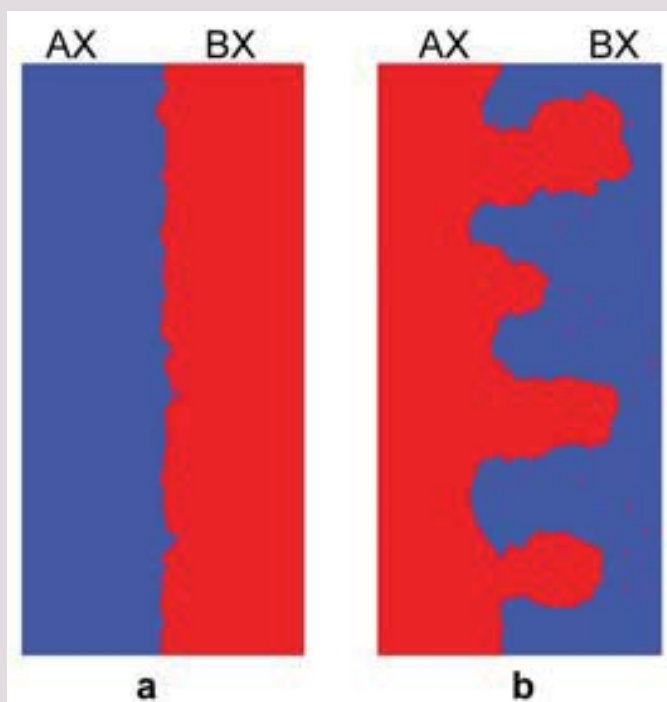
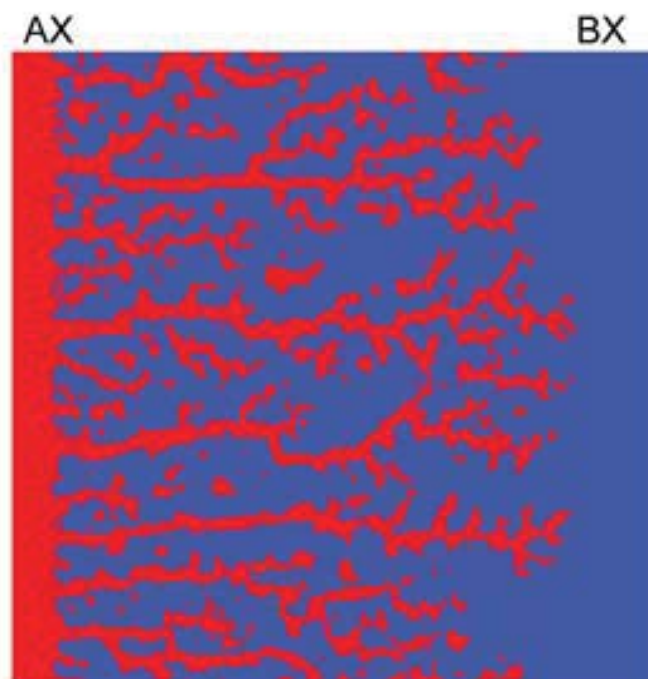


Bild 5: Kinetische Monte Carlo Simulation der bewegten Phasengrenze AX/BX bei der Festkörperreaktion  $A^+(AX) + BX \leftrightarrow AX + B^+(BX)$ . Die Phasengrenze bewegt sich nach rechts, d.h. die schnellere Phase AX (rot) wächst auf Kosten der langsameren Phase BX (blau). Die Ionenleitfähigkeit in AX ist erheblich größer als in BX.



die Phasengrenze ist morphologisch stabil. Im umgekehrten Fall, also beim Wachstum der „schnelleren“ Phase in Bild 4b, bilden sich dagegen morphologische Instabilitäten in Form von „Fingern“ aus. Diese Simulationsergebnisse stehen in schöner Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen in Bild 2. Die Simulationen zeigen außerdem, dass zum Erzeugen einer Instabilität eine kritische treibende Kraft erforderlich ist.

Wird der Unterschied der Beweglichkeiten zwischen AX und BX immer größer, so wird im Falle der Instabilität aus der fingerförmigen Phasengrenze eine fein verzweigte, „fraktale“ Phasengrenze (Bild 5). Dieses von der Simulation postulierte Verhalten wurde ebenfalls experimentell beobachtet, wenn anstatt von Kupferchlorid (CuCl) nun Kaliumchlorid (KCl) verwendet wird, das eine um Größenordnungen geringere Leitfähigkeit als AgCl besitzt.

Die Ergebnisse der kinetischen Monte Carlo Simulation lassen sich folgendermaßen zusammenfassen: Wächst bei einer Festkörperreaktion eine „langsame“ Phase auf Kosten einer „schnellen“ Phase, so ist die ebene Phasengrenze morphologisch stabil. Wächst dagegen die „schnelle“ Phase auf Kosten der „langsamen“ Phase, so wird die ebene Phasengrenze morphologisch instabil, wenn eine kritische treibende Kraft überschritten wird. Die sich ausbildende Morphologie wird durch die Differenz der Beweglichkeiten in den beiden Phasen bestimmt. Bei kleinen Differenzen entstehen fingerförmige Morphologien während sich bei sehr großen Differenzen fraktale Morphologien ausbilden. Dieses einfache, aus kinetischen Monte Carlo Simulationen erhaltene Prinzip zur Musterbildung kann nun genutzt werden, um Vorhersagen zur Morphologie von Phasengrenzen bei anderen, technisch wichtigen Festkörperreaktionen zu treffen. ●