

Goldkristallamellen als Schraubenflächen

Von E. BRÜCHE und J. DEMNY

Aus dem Physikalischen Laboratorium Mosbach

(Z. Naturforsch. 14 a, 351—354 [1959]; eingegangen am 30. Januar 1959)

Es wird über den Aufbau von chemisch abgeschiedenen Goldkristallplättchen berichtet. Diese etwa 100 Å dicken, meist 6-eckigen Platten von einigen tausendstel Millimetern größter Ausdehnung neigen dazu, in Etagen, ähnlich einer Wendeltreppe, zu wachsen. Dieses Wachstum wird durch „Aufreißen“ des Plättchens eingeleitet, wonach dann die Ufer übereinanderwachsen. Von dem auch bei Gold bekannten Spiralwachstum unterscheiden sich die beobachteten Erscheinungen grundsätzlich dadurch, daß es sich nicht um eine Schraubenversetzung in einem dicken Kristallblock handelt, die zu einer spiralförmigen Oberflächenfigur auf dem Kristallblock Anlaß gibt, sondern um frei im Raum aufgebaute Lamellen, deren Randfigur bei Durchstrahlung des Lamellenpakets eine Wachstumsspirale der bekannten Art vortäuscht. Morphologische Einzelheiten über derartige Goldkristalle werden mitgeteilt und Betrachtungen über den Mechanismus der Erscheinung angestellt.

Eine viel untersuchte Erscheinung, die beim Wachsen von Kristallen nicht selten beobachtet wird, ist das Spiralwachstum, das in der Ausbildung von Spiralterrassen als Oberflächenfigur besteht.

Spiralwachstum kann auf spiegelnd glatten Kristallflächen, die durch kleine rationale Indizes beschreibbar sind, auftreten, nachdem durch eine Versetzung im Kristallblock, die auf dieser Fläche endet

einer durch eine Versetzung gestörten Fläche sogleich der Ansatzpunkt gegeben. Bei geeigneter Konzentration der Flüssigkeit, in der der Kristall wächst, wird nun der Ansatzpunkt auf der glatten Fläche benutzt und es werden sich an der Kante Atome anlagern, wobei ein spiralförmiges Gebilde (Abb. 1 b) entsteht, das zu einer Pyramide aufwächst. Näheres ist den zusammenfassenden Arbeiten von HONIGMANN¹, SEEGER², VERMA³ u. a. zu entnehmen.

Spiralwachstum als Folge von Schraubenversetzungen ist vor allem an Nichtmetallen (SiC, CdJ₂, Karborund) beobachtet worden. Dabei treten Stufenhöhen bis zu einigen 1000 Å auf. AMELINCKX⁴ hat auch auf den 111-Ebenen von Goldkristallen Spiralen mit Stufenhöhen von einigen 100 Å beobachtet, Werte, die übrigens weit über den an Metallen erwarteten liegen.

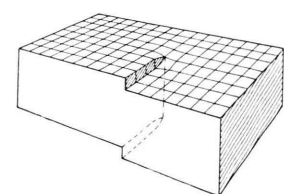


Abb. 1 a.

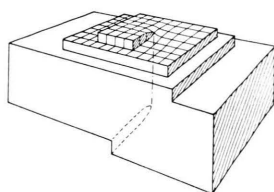


Abb. 1 b.

Abb. 1. Versetzungserscheinungen an einem idealisierten Kristallblock (schematisch). a) Schraubenversetzung, b) Wachstumsspirale auf Kristallblock.

(Abb. 1 a), eine Störung eingetreten ist. Während ein Wachstum auf einer glatten (ungestörten) Fläche sonst nur einzutreten vermag, wenn sich zufällig ein „zweidimensionaler“ Keim auf ihr anlagert, ist bei

1. Wendelkristalle und Wachstumsspiralen

Die Verfasser⁵ haben Erscheinungen an Goldkristallen beobachtet, die an Spiralwachstum erinnern. Die Kristalle waren durch Reduktion verdünnter Goldchlorid-Lösungen als drei- bzw. sechseckige Plättchen erhalten worden. Solche Plättchen, die SUTO und UYEDA⁶ beschrieben haben, sind mit ihrer Oberfläche parallel zur 111-Ebene orientiert, ihre Dicke beträgt etwa 100 Å, ihre Ausdehnung einige μ .

Die an diesen Kristallen von uns sowie SUTO und

¹ B. HONIGMANN, Gleichgewichts- und Wachstumsformen von Kristallen, Steinkopff, Darmstadt 1958.

² A. SEEGER, Handb. Phys., Bd. VII/1, Springer-Verlag, Berlin 1955 und Phys. Tagb. 5, 107, Physik-Verlag, Mosbach 1957.

³ A. R. VERMA, Crystal Growth and Dislocations, Butterworth, London 1953.

⁴ S. AMELINCKX, Phil. Mag. 43, 1, 562 [1952].

⁵ E. BRÜCHE u. J. DEMNY, Naturwiss., im Druck.

⁶ E. SUTO u. N. UYEDA, Proc. Internat. Conf. Electron Microscopy, London 1954, 233, London 1956.



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

UYEDA⁷ beobachteten Wachstumserscheinungen⁸ unterscheiden sich trotz äußerer Ähnlichkeit wesentlich von den bekannten Wachstumsspiralen*. Handelt es sich bei letzteren um dicke Kristallblöcke (Abb. 1), bei denen die gegeneinander infolge einer Schraubenversetzung verrutschten Kristallbezirke durch Flächenstücke der Gleitebenen zusammengehalten werden, d. h. bei denen das Ganze eine kompakte Einheit bildet, so sind die nun beobachteten „Wachstumsspiralen“ freie, ähnlich einer Wendeltreppe übereinander liegende Kristallschichten mit Zwischenraum dazwischen, zumindest ohne Verwachsung außer im engsten Störungsgebiet selbst.

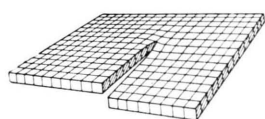


Abb. 2 a.

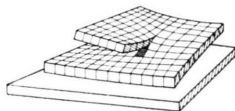


Abb. 2 b.

Abb. 2. Versetzungserscheinungen an einer idealisierten Kristalllamelle (schematisch). a) Aufgespaltene Kristalllamelle, b) Pyramidenförmige Schraubenfläche als Ergebnis der weitergewachsenen aufgespaltenen Kristalllamelle.

Abb. 2 zeigt bei einer Kristalllamelle das Schema einer Gitterstörung und eine daraus entstehende pyramidenförmige Schraubenfläche. Diese Bilder sollen den Unterschied zu dem in Abb. 1 dargestellten Fall einer Spiralversetzung deutlich machen. Abb. 1 b ist einem spiralförmigen Auffahrtsweg auf einen Berggipfel, Abb. 2 b einer Wendelauffahrt in einer Großgarage vergleichbar.

Die üblichen Wachstumsspiralen sind Oberflächenerscheinungen und können im Elektronenmikroskop als *Abdruck* oder im Lichtmikroskop direkt beobachtet werden. Da die von uns untersuchten Kristalllamellen dagegen sehr dünn sind, können sie bei *Durchstrahlung* abgebildet werden, wodurch der Eindruck einer Spirale entsteht.

Eine Anzahl solcher Kristalllamellen ist in Abb. 3** wiedergegeben. Die dabei außer den Randkonturen auf diesem und den folgenden Bildern in den Flächen zu erkennenden Figuren, Bänder und Linien sind durch Unebenheiten der Kristalllamellen bedingt. In den Richtungen, in denen der Kristall dun-

kel erscheint, sind gerade BRAGGSche Bedingungen für die einfallende Strahlung erfüllt und die Elektronen werden daher hier aus dem Abbildungsstrahlengang herausreflektiert („Interferenzschlieren“).

Da die Kristalle der Abb. 3 aus mehreren übereinanderliegenden Schichten mit mehr oder weniger gleicher Orientierung bestehen, können die übereinanderliegenden Lamellen im Elektronenmikroskop Moiré-Muster zeigen (Abb. 4). Die Moirés entstehen, wenn die Gitter entweder gegeneinander geneigt, wie es von mehreren Autoren⁹ gezeigt worden ist, oder etwas gegeneinander verdreht sind. In den Moirés lassen sich Fehler im Gitteraufbau der Goldkristalle (Stufenversetzungen) beobachten, wie sie RANG und POPPA¹⁰ sowie andere Autoren an solchen Kristallen beschrieben haben.

Betrachtet man die Konturen der übereinanderliegenden Kristallplättchen, so stellt man stets einen in sich geschlossenen Polygonzug fest (Abb. 3). Er kann nur durch die Annahme gedeutet werden, daß es sich nicht um mehrere, sondern um eine einzige Kristalllamelle handelt, die infolge eines besondersartigen Wachstumsprozesses in zwei oder mehr Etagen übereinander gewachsen ist. Daß es sich dabei tatsächlich um frei übereinanderliegende, nicht durchweg miteinander verwachsene Lamellen handelt, läßt sich in verschiedener Weise nachweisen. Bereits das erwähnte Auftreten der Moiré-Strukturen wäre sonst unverständlich, da nur getrennte Kristallschichten die erforderliche kleine Verdrehung gegeneinander haben können. Die gleiche Aussage erlaubt die Elektronen-Beugung, die auf zwei um einen kleinen Winkel gegeneinander verdrehte 220-Punktdiagramme durch die zusätzlichen Überstrukturen hinweist. Noch unmittelbarer zeigt sich die Unabhängigkeit der Plättchen, wenn man sie durch starke Elektronen-Bestrahlung dazu bringt, daß sich Löcher in ihnen bilden. Diese Löcher, die entsprechend dem Aufbau der Kristalle drei- bzw. sechseckige Form haben, treten in den übereinanderliegenden Plättchen nicht als *durchgehende* Kanäle, sondern gegeneinander versetzt auf (Abb. 5). Man erkennt ferner, wie in

beobachtet, die sie jedoch nicht wie in der vorliegenden Untersuchung, sondern nach Abb. 1 b zu deuten scheinen.

** Abb. 3 bis 17 auf Tafel S. 352 a, b.

⁷ E. SUI TO u. N. UYEDA, Phys. Verhandl. **9**, 180 [1958].

⁸ Diese Wachstumserscheinungen sind gleichzeitig und unabhängig von uns und SUI TO und UYEDA beobachtet worden.

* A n m. b. d. K o r r.: Inzwischen sind wir auf die Arbeit von A. W. AGAR, F. C. FRANK u. A. KELLER in den Proc. Internat. Conf. Crystal Growth (Wiley & Sons, New York 1958) S. 568 aufmerksam geworden. Die Autoren haben bei Polyäthylen-Kristallen entsprechende Erscheinungen

⁹ T. MITSUISHI, H. NAGASAKI u. R. UYEDA, Proc. Japan Acad. **27**, 86 [1951]. — O. RANG, Z. Phys. **136**, 465 [1953]. — G. MÖLLENSTEDT u. H. DÜKER, Phys. Verhandl. **4**, 94 [1953]; vgl. auch O. RANG, Phys. Bl. **10**, 452 [1954].

¹⁰ O. RANG u. H. POPPA, Naturwiss. **45**, 239 [1958].

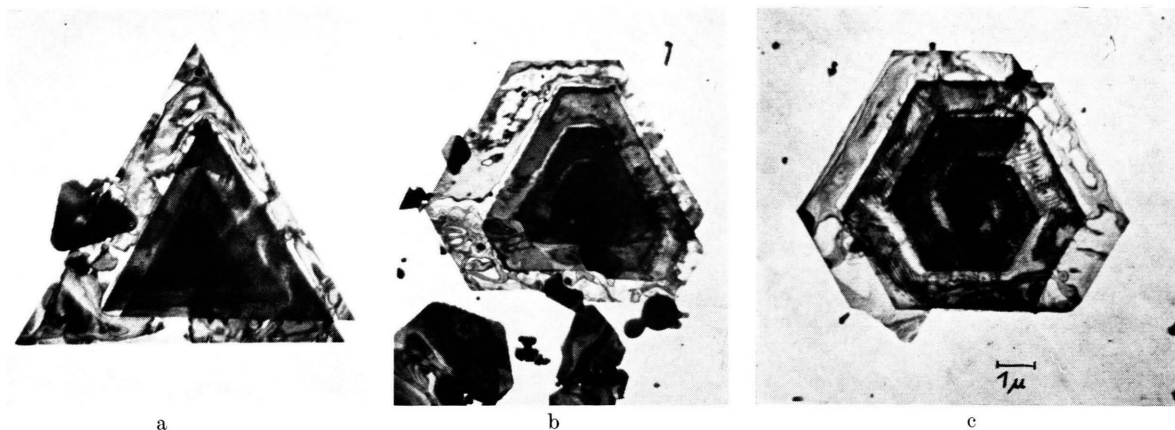


Abb. 3. Wendelkristalle aus Gold, chemisch aus Goldchlorid-Lösung abgeschieden.

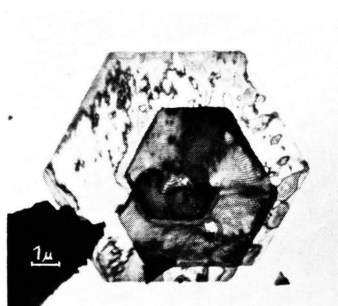


Abb. 4. Moiré-Muster in den übereinanderliegenden, wenig gegeneinander gedrehten Teilen eines Kristalls.

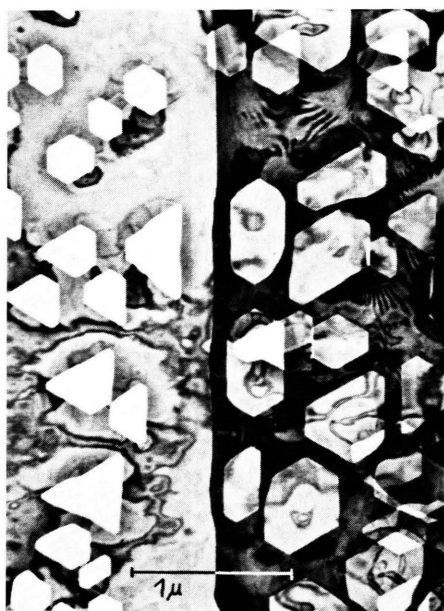


Abb. 5. Lochbildung in Wendelkristallen durch Elektronenbestrahlung.

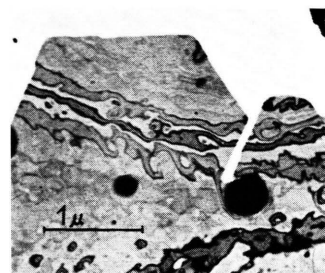


Abb. 6. Kanaleinschnitt parallel zu einer Kristallkante.



Abb. 9 a. Versetzung und Riß parallel zu den Kristallkanten.

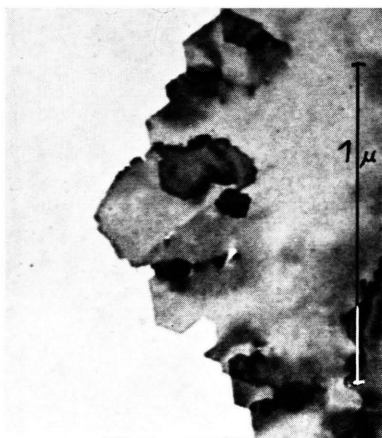


Abb. 7. Ausschnitt von der Ecke eines Kristalls mit Überlappungen.



Abb. 8. Springen der Interferenzschlieren an einer Versetzung.

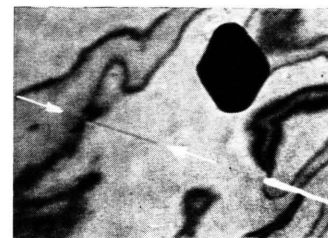


Abb. 9 b. Versetzung und Riß-Einzelheit vergrößert.

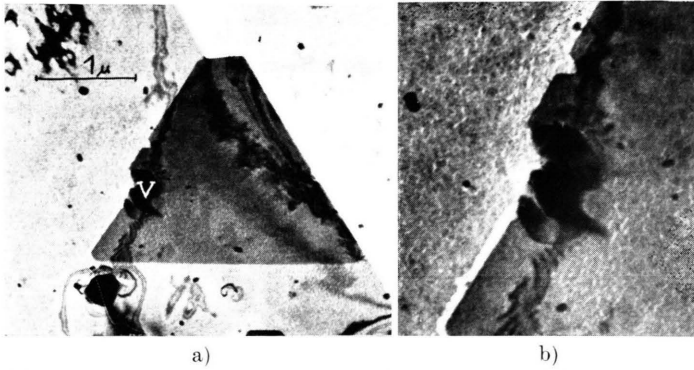


Abb. 10. a) Festlegung des Gebiets der Verwachsung durch Schrägbedampfung. V = Verwachsungsgebiet; b) Verwachsungsgebiet vergrößert.

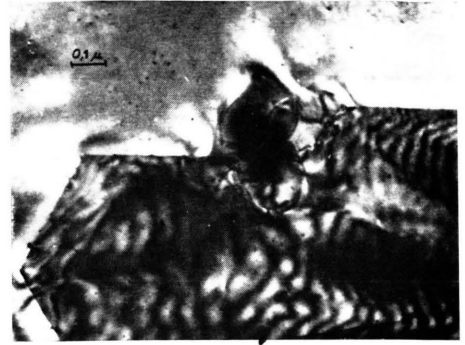


Abb. 11. Scharf umrandetes Verwachsungsgebiet in hoher Vergrößerung.

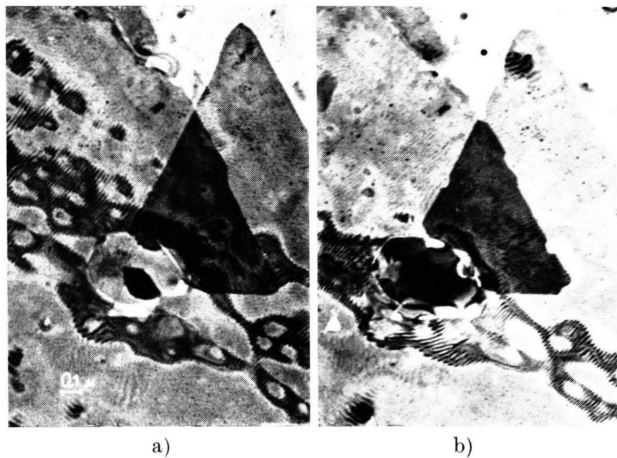


Abb. 12. Änderung im Innern des Verwachsungsgebietes bei längerer Elektronenbestrahlung.

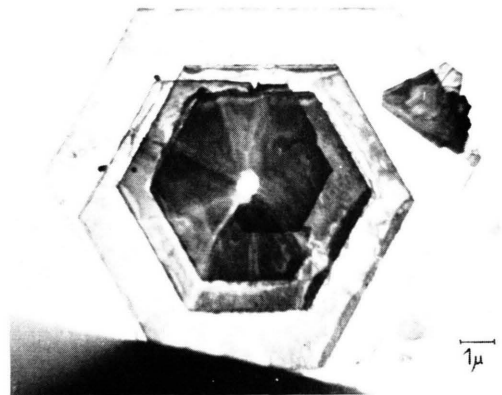


Abb. 13. Wendelkristall mit hohlem Kern.

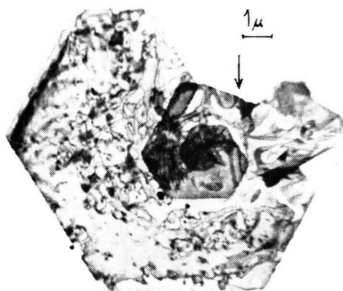


Abb. 14.

Abb. 14. Verwachsung zweier Kristallplättchen bei unorientierter Lage zueinander.

Abb. 15. Kristallplättchen mit unvollständiger Ecke.

Abb. 16. 60° -Winkel am Verwachsungsgebiet zwischen zwei Kristallkanten.

Abb. 17. Ansätze zur Bildung von Doppelspiralen.

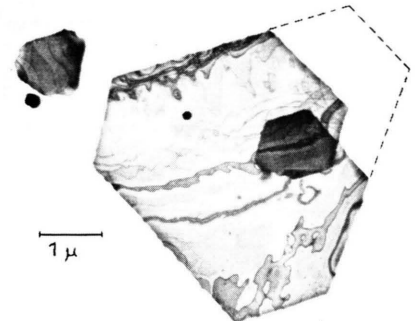


Abb. 15.

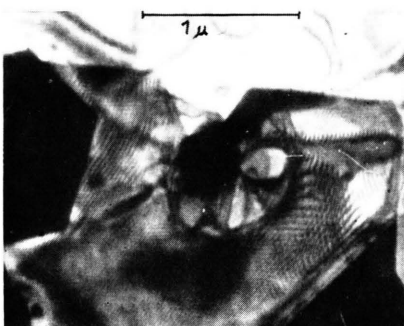


Abb. 16.

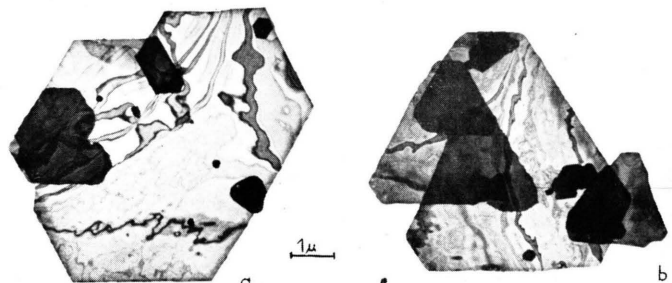


Abb. 17.

Randnähe erfolgte Lochbildungen den Kristallrand teilweise deformieren, während die darunterliegende Kristallfläche unbeeinflusst bleibt. Auch das ist nur zu verstehen, wenn man unabhängige Schichten annimmt.

2. Entstehung und Aufbau der Wendelkristalle

Soll aus einem regulären Kristallplättchen die beobachtete Wendelfläche entstehen, so braucht man sich nur vorzustellen, daß ein Kristallplättchen, z. B. infolge von Spannungen, „eingerissen“ ist. Die beiden zu Rändern gewordenen Stücke werden — durch Spannungen wenig in der Höhe gegeneinander verschoben — den Goldatomen nun beim Weiterwachsen Gelegenheit zur Anlagerung geben. Die Ufer werden nunmehr übereinanderwachsen.

Gelegentlich zeigen sich Erscheinungen, die diese primitive Deutung stützen. So ist bei Abb. 6 ein materiefreier Einschnitt in den Kristallrand bis tief in das Plättchen hinein vorhanden. Ferner wurden durch Zufall einige Goldkristalle erhalten, deren Rand an vielen Stellen „eingerissen“ war (Abb. 7). Anscheinend entstanden durch Unregelmäßigkeit in der chemischen Abscheidung zahlreiche Einschnitte. Sie sind teilweise noch im Innern des Plättchens zu erkennen, obwohl der Kristall weitergewachsen ist und Randüberlappungen gebildet hat. Auch Wachstumsstörungen, z. B. infolge eines Fremdkörpers, können zu den beobachteten Erscheinungen führen. Auf jeden Fall muß sich — sei es während des Wachstums als Störung oder „rückwirkend“, z. B. infolge von Spannungen — die Kristalllamelle aufspalten, so daß sich zwei getrennte Ufer bilden. Abb. 2 a zeigt bereits einen solchen Spalt im atomistischen Schema und veranschaulicht, daß der Spalt durch eine Versetzung abgeschlossen wird. Zwar kann das Elektronenmikroskop eine Versetzung an der Störstelle nicht beobachten. Daß aber in solchen Kristallplättchen überhaupt Versetzungen vorkommen, ist sowohl an Sprüngen der Interferenzschlieren als auch direkt an entsprechenden Linien bzw. Bändern im Kristall nachzuweisen (Abb. 8). Alle diese Versetzungen liegen parallel zu Kristallkanten, wie es Abb. 9 sowohl an den im Bild durch Pfeile markierten Versetzungen als auch an Rissen, die sich längs der Versetzungen in der Lamelle gebildet haben, zeigt*.

Bisher wurde noch nichts über die Seitenflächen der Kristallamellen ausgesagt. Da von den beiden durch einen „Riß“ entstandenen Ufern aus die Kristalle so weiterwachsen wie im ungestörten Fall, müssen die Seitenflächen dieser Ufer die entsprechende Indizierung wie die des regulären Kristalls haben. Es war aus den elektronenmikroskopischen Aufnahmen bisher nicht zu entscheiden, ob die Seitenflächen senkrecht auf der Kristalloberfläche stehen oder einen Winkel $\neq 90^\circ$ mit ihr bilden. Der einfachste Fall ist die erste Möglichkeit, d. h. daß die $(\bar{2}11)$ -, $(\bar{1}21)$ - und $(1\bar{1}2)$ -Ebenen die Seitenflächen des Kristalls und der Ufer bilden.

3. Das Verwachsungsgebiet

Von den beim „Aufreißen“ eines Plättchens entstandenen, in der Höhe etwas versetzten und getrennt übereinander gewachsenen Lappen liegt der eine für den Beschauer oben, der andere unten. Welcher oben und welcher unten liegt, ist dem Elektronenbild nicht ohne weiteres zu entnehmen. Wenn man jedoch das fragliche Gebiet schräg aus geeigneter Richtung blickt, so erkennt man eine Stelle, an der der Schattenwurf der Kristallkante unvermittelt aufhört. Dort, wie es in Abb. 10 durch ein „V“ markiert ist, sind die beiden Plättchen zusammengewachsen. Die Bedampfungsrichtung ist schräg von rechts oben; der Schatten erscheint auf den Bildern weiß. Die Kante wechselt bei V von der einen zur anderen Seite des großen Kristallplättchens hinüber, d. h. die Plättchenlappen haben ihre Reihenfolge in der Tiefenlage dem Beobachter gegenüber getauscht.

Der Ort der Störung selbst ist fast undurchlässig, so daß entscheidende Einzelheiten meist nicht erkennbar sind. Nur gelegentlich erscheint das betreffende Verwachsungsgebiet, das Bruchteile eines μ ausgedehnt ist, scharf gegen die Umgebung abgegrenzt und weist dabei im Innern „Interferenzschlieren“ auf. Diese Schlieren haben eine vom Außenraum abweichende Struktur und Richtung (Abb. 11). Es besagt das, daß hier ein Kristallgebiet abweichender Gitterlage vorhanden ist. Es ist durch eine Art Korngrenze umschlossen. Diese Erscheinungsform scheint sich jedoch erst aus dem Verspannungsgebiet zu bilden, wenn erheblich mit Elektronen bestrahlt worden ist. Sie würde dann als ein Umbau des ver-

lamellen gemacht worden, wobei sich Versetzungen und ihre Wanderung verfolgen ließen.

* A n m. b. d. K o r r.: Inzwischen sind in unserem Institut von POPPA und SCHULZE Filmaufnahmen der laufenden Moirés bei zwei solcher übereinandergewachsener Kristall-

spannten Übergangsgebietes anzusehen sein. Die Spannungen sind nun ausgeglichen; dafür ist eine scharfe Grenze um das Gebiet entstanden¹¹. Ein weiteres Beispiel dieser Art, das gewisse Änderungen erkennen läßt, zeigt Abb. 12. Das Gebiet, das einige hundertstel μ Durchmesser hat, ist insofern bemerkenswert, als es sich während der Bestrahlung geändert und vergrößert hat. Auch die Plättchen haben ihre Lage zueinander geändert, wie es die geänderte Lage der Moirés beweist.

Den Aufbau eines Wendelkristalls mit mehreren Lamellen wird man sich nach dem Vorstehenden so vorstellen, daß sich die einzelnen Etagen um einen „Zylinder“ wickeln, in dessen Gebiet sie zusammengewachsen sind. Man kann sich diesen „Zylinder“, dessen Durchmesser vermutlich größer ist als die Höhe, voll, aber auch als Hohlraum vorstellen. In letzterem Fall, wofür Abb. 13 ein instruktives Beispiel gibt, hat man es mit einem weitgehenden Analogon zur bereits erwähnten Wendeltreppe zu tun. Diese Form ist verständlich, wenn die Spannungen und damit die elastische Energie im Verwachsungsgebiet sehr groß sind. Dann kann es energetisch günstiger sein, wenn der Kristall einen hohlen Kern besitzt. Im Fall der Abb. 13 hat der Hohlzylinder einen Durchmesser von etwa 500 m μ . Anfangsstadien zu derartigen Bildungen zeigt auch der in Abb. 7 wiedergegebene Kristallrand. An zahlreichen Stellen lassen sich Löcher nahe dem Rand feststellen, woran sich Überlappungen anschließen.

4. Weitere Beobachtungen

Meist ist die Bildung des Wendelkristalls mit (scheinbar) vollem Kern zu beobachten. Hier sind die einzelnen Etagen in dem Verspannungsgebiet miteinander verwachsen. Vielleicht infolge einer – wenn auch noch so geringen – Verdrehung der Gitterorientierung wachsen die Etagen nicht auf ihrer gesamten Fläche zusammen. Es sei vermerkt, daß jedoch auch unerwartete Verwachsungen vorkommen können, wie sie Abb. 14 zeigt.

Das Übereinanderwachsen der Kristallufer geschieht in einer Richtung und mit einer Uferlage, die dem Gitteraufbau des Gesamtkristalls entspricht. Da jetzt mehrere Wachstumskanten über- und neben-

einander vorhanden sind, wird sich der Sättigungsgrad der Goldchlorid-Lösung in ihrer Umgebung schnell verringern. Der Kristall wird sich also hier von der ursprünglich angestrebten Form unterscheiden können. Abb. 15 zeigt neben der charakteristischen Randlage der beiden Lappen parallel zu den Kanten des Gesamtkristalls, wie der geänderte Anbaumechanismus den Forderungen zur Bildung eines regelmäßigen Sechseckplättchens nicht nachzukommen vermag.

Ist eine Störung jedoch schon sehr früh, gleich nach der Bildung eines Kristallkeims, entstanden, so sind von *vornherein* mehrere Wachstumskanten vorhanden, auf die sich gleichmäßig die Atome verteilen. Das scheint zur Ausbildung der relativ regelmäßigen Spiralen, wie sie die Abb. 3 und 13 zeigten, zu führen.

Wenn die beiden in der Höhe versetzten, zu den Kristallkanten parallelen Ufer in entgegengesetzter Richtung weiterwachsen, können die unmittelbar vom Versetzungsgebiet aus neu entstehenden Kanten Winkel von 180° (Abb. 11), 120° (Abb. 10) oder 60° (Abb. 16) miteinander bilden. Daß das Wachstum ganz an die Störstelle heran erfolgt, so daß diese Stelle gleichsam im Innern liegen bleibt, ließ sich nicht mit Sicherheit beobachten.

Wie an Nichtmetallen, z. B. Karborund, häufig beobachtet wurde, können zwei Schraubenversetzungen zu *Doppelspiralen* führen. Ähnliches ist auch bei den hier vorliegenden Wendelkristallen zu finden. Abb. 17 a zeigt zwei benachbarte Überlappungen, die sich beim Weiterwachsen mit ihren Lamellen durchdringen können (Abb. 17 b). Offenbar liegt hier der Anfang von Doppelspiralen vor, deren vollständige Ausbildung allerdings nicht beobachtet worden ist.

Wir danken den Mitarbeitern unseres Laboratoriums für beigesteuerte Elektronenaufnahmen und Diskussionsbemerkungen. Unser Dank gilt ferner den die Arbeit des Laboratoriums unterstützenden Stellen, der Arbeitsgemeinschaft für Elektronenoptik, der Deutschen Forschungsgemeinschaft und den Wirtschaftsministerien Baden/Württemberg und des Bundes.

¹¹ Solche scharf umgrenzten Gebiete sind gelegentlich auch scheinbar grundlos mitten im Kristallplättchen erkennbar.