

Orientiertes Aufwachsen von AgCl auf kugelförmigen Silberkristallen

R. Wilken und E. Menzel

Institut B für Physik der Techn. Universität Braunschweig, Abteilung Grenzflächenphysik

(Z. Naturforsch. **28 a**, 1914–1918 [1973]; eingegangen am 2. Oktober 1973)

Epitaxy of $AgCl$ on Spherically Shaped Silver Crystals

Tarnish layers of AgCl were grown by reaction of HCl + Cl₂ gas with silver at 20 °C. Eight different systems of epitaxy were observed in the characteristic crystallographic triangle of Ag by diffraction of 60 kV electrons. The area around the Ag(011) pole is covered with monocrystalline AgCl having a continuous tilt depending of the angular distance from Ag(011). All systems of epitaxy are characterized by a small misfit of distance between low indexed atomic chains in Ag and AgCl.

1. Einführung

Die Epitaxie bei Anlaufschichten – d. h. die kristallographische Orientierung zwischen einem Wirtskristall und einem auf ihm durch Reaktion mit einer Fremdphase gewachsenen Gastkristall – gibt wichtige Beispiele für die Keimbildung und das orientierte Kristallwachstum. Seit einiger Zeit weiß man, daß die Epitaxiebeziehungen von der Oberflächenorientierung des Ausgangskristalls abhängen. Eine vollständige Aussage über diesen Zusammenhang wird möglich, wenn man dem Wirtskristall Kugelform gibt, da diese Kristallform fast alle Netzebenen in der Oberfläche bereitstellt. Versuche mit Metallkristallen, die im Vakuum aus einem Schmelztropfen erstarren¹, haben bei Edelmetallen in vielen Fällen Ergebnisse geliefert, die weitgehend als unbeeinflußt von unbeabsichtigten Störungen durch die Oberflächen-Präparation angesehen werden können. Ein Verständnis von Epitaxiegesetzen wird man heute nur dann erhoffen können, wenn die beteiligten Kristalle einfachste Strukturen besitzen. Nachdem bisher fast ausschließlich oxidische Anlaufschichten untersucht worden waren, legten zufällige Beobachtungen von Melle² nahe, die Chlorierung des Silbers genauer zu untersuchen.

2. Versuche

Kugelförmige Kristalle (ϕ 5 mm) aus 4N5-Silber wurden auf Spektralkohle oder auch auf Wolfram bei 10^{-5} Torr hergestellt durch Erstarren des Schmelztropfens im Temperaturgradienten¹. Ihre Chlorierung erfolgte über rauchender Salzsäure durch Einwirken von $\text{HCl} + \text{Cl}_2$ -Gas an der Luft bei

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. E. Menzel, Abt. Grenzflächenphysik, Institut B für Physik der Techn. Universität Braunschweig, D-3300 Braunschweig, Postfach 3329.

20 °C. In 30 bis 500 sec entstanden AgCl-Schichten, die bei der streifenden Beugung von 60 kV-Elektronen klare Punktdiagramme lieferten; neben diesen blieb auch das Kikuchi-Diagramm des Silbers sichtbar. Die mittlere Dicke der Anlaufschichten wird deshalb 20 AE kaum überschreiten. Die Ag-Kristalle konnten gegenüber dem Primärstrahl um zwei Achsen gedreht werden. Das Kikuchi-Diagramm zeigte die Orientierung des Silbergitters³, die Orientierungen der epitaxiell gewachsenen AgCl-Schichten folgten aus den Punktdiagrammen. Die scharfen Punktflexe deuten auf eine Durchstrahlung von nicht ebenen AgCl-Kristalliten hin.

3. Allgemeine Ergebnisse

Abbildung 1 zeigt die verschiedenen Bereiche der acht beobachteten kristallographischen Verknüpfungen.

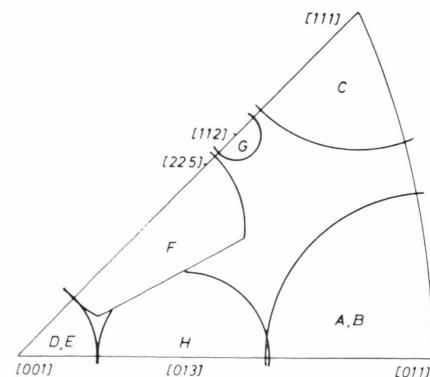


Abb. 1. Bereiche einheitlicher Verknüpfungen Ag/AgCl im charakteristischen kristallographischen Dreieck des Silbers.

- | charakteristischen Kristallographischen | |
|---|---|
| A | Ag (001) [100] \parallel AgCl [011] [011] |
| B | (011) [100] |
| C | (111) [011] |
| D | (001) [110] |
| E | (011) [110] |
| F | (225) [110] |
| G | (112) [110] |
| H | (013) [100] |



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.

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.

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.

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.

gen in dem charakteristischen kristallographischen Dreieck des Silbers. Die Darstellung faßt Versuche an 11 verschiedenen Kristallen zusammen, öfter wurden auf einem Kristall mehrere kristallographisch gleiche Ag-Pole untersucht. Zwischen den gezeichneten Epitaxie-Bereichen war das AgCl nicht einheitlich orientiert; es zeigte sich dann meist eine Mischung aus den benachbarten einheitlichen Verknüpfungen. Die Bildunterschrift kennzeichnet die Verknüpfungen durch die Indizes von Ag-Oberflächen und von dichtest besetzten Atomketten in diesen Flächen; zu diesen sind die angegebenen Flächen und Ketten im AgCl parallel orientiert. Die Verknüpfung A auf Ag(011) besitzt Verkippungen, die systematisch mit der Orientierung der Silberfläche zusammenhängen; diese werden unten ausführlicher beschrieben. Verknüpfung B trat zusätzlich zu A auf den drei auf Wolframband hergestellten Kristallen auf; die hier zu erwartende Zwillingsstellung des AgCl konnte nicht beobachtet werden. In Verknüpfung C ist das AgCl-Gitter parallel zum Ag-Gitter, hier wurde auch AgCl in Zwillingsstellung gefunden, also in einer Verknüpfung zum Metall, die im System Cu – Cu₂O⁴ als antiparallel bezeichnet worden war. Die Verknüpfungen D und E auf Ag(001) zeigten sich ohne erkennbaren Grund nur auf verschiedenen Silberkristallen. Bei der selteneren Verknüpfung E sind vier azimutale Lagen der dreizähligen AgCl-Fläche auf der vierzähligen Ag-Fläche zu erwarten, von denen wurden drei azimutale Lagen beobachtet. Bei Verknüpfung H wurde die erwartete zusätzliche Zwillingsstellung nur in einem Fall gefunden.

Die Verknüpfungen C, F und H wurden auf Silberkristallen gefunden, die sowohl auf Graphitträgern als auch auf Wolframbändern gewachsen waren. Die Bereiche der Verknüpfungen D, E und G auf der Silberkugel sind so klein, daß sie bei den nur orientierenden Versuchen mit Silberkristallen auf Wolfram nicht gesondert untersucht worden waren. Kristalle auf Wolfram enthalten wegen der Adhäsion zwischen Metall und Unterlage mehr Baufehler als die auf Graphit gewachsenen Kristalle.

Pashley⁵ fand schon vor längerer Zeit an angeschliffenen und geätzten Silberoberflächen niederer Indizierung die Verknüpfungen, die wir mit A, B, C, D und E bezeichnet haben. Melle² beobachtete zufällig die Verknüpfungen C, D und E. Bröll und Mitarb.⁶ beobachteten die Verknüpfung C.

Die vorliegenden Kugelversuche geben über die älteren Untersuchungen hinaus Auskunft über die Konstanz der Epitaxieverknüpfungen in einiger Entfernung von den niedrig indizierten charakteristischen Polen. Die Verknüpfungen C bis H zeigen in den in Abb. 1 gezeichneten Existenzbereichen jeweils parallel zueinander ausgerichtete AgCl-Kristallite. Das ist für C, D und E nicht überraschend, denn die aus Schmelztropfen erstarrten Silberkristalle haben auf den (111)- und (001)-Polen Abplattungen von der Größe der in Abb. 1 skizzierten Bereiche. Diese Abplattungen⁷ sind eine Folge der auf diesen Flächen verminderten Oberflächenenergie des Silbers.

4. Systematische Verkippungen der Orientierung A

Die Verkippungen der Verknüpfung A wurde auf Kristallen, die auf Spektralkohle entstanden waren, näher untersucht. Abbildung 2 skizziert die Lage von Ag-Kristallen in der Nachbarschaft eines Ag(011)-Pols. Längs des Zonenkreises Ag[100]

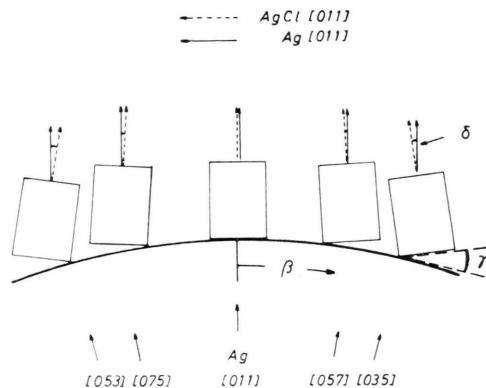


Abb. 2. Verkippungen der AgCl-Kristallite nahe Ag(011).

wurde ein mit wachsender Entfernung β von Ag(011) ansteigender Verkippungswinkel δ gemessen, der auf der Bereichsgrenze bei etwa Ag(012) einen Wert von $(10 \pm 0,5)^\circ$ erreichte. Längs des Zonenkreises Ag[011] erreichte ein entsprechender Verkippungswinkel auf Ag(255) einen Wert von etwa 8° . Diese systematischen Verkippungen ähneln Verkippungen, die im System Cu/Cu₂O gefunden werden⁴; sie sind u. a. ein Anzeichen für die atomare Glätte der Silberkristalle in der Nachbarschaft von Ag(011), denn Kreisterrassen oder Mikrofacetten hätten zu einer Parallelstellung der AgCl-Kristallite geführt. Abbildung 3 stellt die gemessenen Verkip-

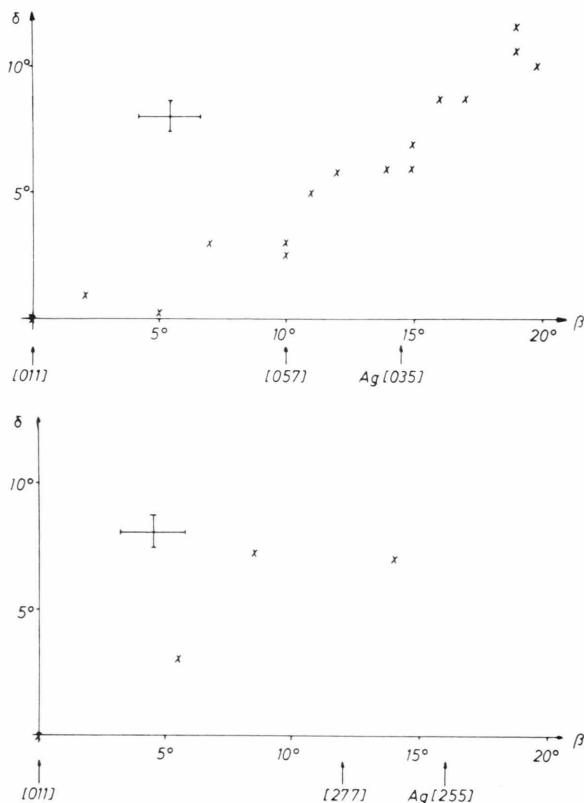


Abb. 3. Gemessene Verkippungswinkel δ der AgCl-Kristallite abhängig von der Entfernung β von Ag(011).
 a) Ag[100]-Zonenkreis. b) Ag[011]-Zonenkreis.

pungswinkel dar. Eine Tangentialfläche auf der Silberkugel, die um β gegen Ag(011) geneigt ist, ist in Kontakt mit einer AgCl-Ebene, die um $\gamma = \beta + \delta$ gegen AgCl(011) geneigt ist.

5. Metrische Beziehungen

Bei der Deutung von epitaxiellen Verknüpfungen steht auch heute noch die Suche nach ähnlichen Atomabständen in den Partnergittern im Vordergrund. Silber ist kubisch-flächenzentriert mit der Gitterkonstanten $a = 4,08$ AE. AgCl hat Steinsalzgitter mit der Gitterkonstanten $b = 5,54$ AE; die Ag-Atome bilden wie auch die Cl-Atome kflz. Teilgitter. Der Unterschied der Gitterkonstanten und aller kristallographisch gleichwertigen Abstände beträgt auf Ag bezogen 36%. Dem gegenüber steht die metrische Ähnlichkeit (I): $a \approx b/\sqrt{2}$ mit einem Fehlpaß von 3,9% für nächste Atome in den Ketten Ag(100) und AgCl(110). Daraus folgt Ähnlichkeit (II) $b \approx 2a/\sqrt{2}$ mit gleichem Fehlpaß. Ähnlichkeit (II)

verbindet den Abstand von Ag-Atomen in AgCl(100) mit dem verdoppelten Atomabstand in Ag(110) oder auch den Abstand Ag–Cl in AgCl(100) mit dem einfachen Atomabstand in Ag(110). Schließlich ist der Atomabstand in der Ag(122)-Kette um 11% kleiner als b (Ähnlichkeit III). Diese Ähnlichkeiten bedingen auch Ähnlichkeiten in den Abständen zwischen einigen niedrig indizierten Ketten bei der Gitter.

Wegen der geringen Dicke der Anlaufschicht mag angenommen werden, daß die parallelen Ebenenpaare, die im folgenden die gegenseitige Orientierung beider Gitter kennzeichnen, auch die Kontakt ebene beider Verwachsungspartner sind. Die Verknüpfung A enthält auf Ag(011) die parallelen Ketten $\text{Ag}[100] \parallel \text{AgCl}[0\bar{1}1]$, die Atomabstände in diesen Kettenpaaren entsprechen einander wegen Ähnlichkeit (I). Senkrecht dazu liegt das Kettenpaar $\text{Ag}[0\bar{1}1] \parallel \text{AgCl}[100]$, hier liegt Ähnlichkeit (II) vor.

Für die systematischen Verkippungen nahe Ag(011) gilt auf dem Zonenkreis Ag[100] stets die Parallelität der Ketten $\text{Ag}[100] \parallel \text{AgCl}[0\bar{1}1]$ mit der metrischen Ähnlichkeit (I). Die gemessenen Verkippungen (Abb. 3 a) machen eine stetige Folge von epitaxiellen Verknüpfungen wahrscheinlich, sie werden beschrieben durch Paare paralleler Netzebenen, diese sollen zugleich Kontakt ebene sein. Im Rahmen der Meßgenauigkeit ergibt sich z. B. für $\beta = 9,5^\circ$: $\text{Ag}(057) \parallel \text{AgCl}(133)$. Die Ag(057)-Ebene (Wirtskristall) setzt sich zusammen aus Ag[100]-Ketten im Abstand $R_W = a\sqrt{37}/2$. Die AgCl(133)-Ebene (Gastkristall) besteht aus AgCl[011]-Ketten; mit gleichen Atomen besetzte Ketten haben den Abstand von $R_G = b\sqrt{19}/8$. Der Fehlpaß beträgt $(R_W - R_G)/R_W = 2,6\%$. Eine solche Ketten-Abstands-Bedingung (KAB) für Epitaxie hat sich vielfach bewährt⁴⁻⁸. Es können auch w Kettenabstände in der Fläche des Wirtskristalls ungefähr gleich sein mit g Kettenabständen in der Fläche des Gastkristalls, wobei w und g kleine ganze Zahlen sind. Dann wird der Fehlpaß $(wR_W - gR_G)/wR_W$. Tabelle 1 zeigt epitaktische Flächenpaare in der Umgebung von Ag(011), die mit geringem KAB-Fehlpaß aufeinander liegen; bis $\beta = 14^\circ$ entspricht die errechnete Verkippung δ gut der Beobachtung (Abbildung 3).

Tabelle 2 zeigt die Paß-Bedingungen für alle beobachteten Verknüpfungen. Eingetragen sind die Vielfachen w und g der Atom- und Kettenabstände

Tab. 1. Ketten-Abstands-Bedingung für die Epitaxie um Ag(011) auf den Zonenkreisen Ag[100]||AgCl[011] und Ag[011]||AgCl[100]. β , γ und δ sind errechnet zum Vergleich mit β - und δ -Messung in Abbildung 3.

β	γ	δ	Ag	AgCl	KAB-		
					w	g	Fehlpaß
0	0	0	[100]	[011]			
6.9°	10.0°	3.1°	(011)	(011)	2	1	+3.8%
8.2	11.3	3.1	(079)	(144)	1	1	+3.2
9.5	13.3	3.8	(034)	(277)	2	1	+2.9
11.3	15.8	4.5	(057)	(133)	1	1	+2.6
13.9	19.4	5.5	(023)	(255)	2	1	+2.1
18.4	25.2	6.8	(035)	(122)	1	1	+1.1
			(012)	(233)	2	1	+0.7
0	0	0	[011]	[100]			
8.1	11.3	3.2	(011)	(011)	1	1	+3.9
10.0	14.4	4.1	(155)	(023)	1	1	+3.0
13.3	18.4	5.1	(144)	(035)	1	1	+2.5
			(133)	(012)	1	1	+1.4

in Ag und AgCl, die mit dem angegebenen Fehlpaß aufeinander liegen. Aus w , g und den entsprechenden elementaren Abständen (z. B. im Ag-Gitter) ergibt sich ein Netz aus koinzidierenden Punkten in der Verwachungsfläche beider Gitter. Die Flächengröße der Netzmasche und beide Fehlpaß-Größen können als ein Maß angesehen werden, das gegenläufig zur Güte der kristallographischen Verknüpfung ist.

Höher indizierte Flächen haben geringe Atomzahlen je Flächeneinheit. Solche Flächen können aufgefaßt werden als ein Relief, das aus zwei dichter besetzten, niedrig indizierten Flächen (Elementarflächen) gebildet wird. Am System Cu/Cu₂O und ähnlichen Systemen hatte sich gezeigt⁸, daß epitaktischer Aufwuchs in vielen Fällen nur dann beobachtet wird, wenn man die KAB durch zwei zusätzliche Forderungen verschärft:

1. In jedem der beiden Paare von annähernd parallelen Elementarflächen bei Wirt und Gast, die übereinander liegen (korrespondierende Elementarflächen), sind kleinste Abstände zwischen parallelen Elementarketten oder kleine ganzzahlige Vielfache

dieser Abstände (charakteristische Abstände) etwa gleich (Reliefpaß-Bedingung).

2. Die Anzahl von charakteristischen Abständen in korrespondierenden Elementarflächen sind gleich (Reliefzahl-Bedingung).

Wenn auch die Erfüllung der KAB die Anwendung der Relief-Bedingungen nicht notwendig erscheinen läßt, sollen sie hier geprüft werden. Die kleinsten Abstände zwischen den Ketten hängen von der Elementarfläche ab, in der die Ketten liegen. Es wird nicht erwartet, daß der Winkel zwischen zwei Elementarflächen im Wirtkristall gleich dem Winkel zwischen den korrespondierenden Flächen im Gastkristall ist. Als Elementarflächen bieten sich im hier diskutierten System an {001}, {111} und {110}; als Elementarketten $\langle 100 \rangle$ und $\langle 110 \rangle$.

Auf dem Zonenkreis Ag[011] lassen sich die Silber-Vizinalen in der Nachbarschaft von Ag(011) auffassen als ein Relief aus den Elementarflächen (011) und (111). Auf ihnen liegen Vizinalen von AgCl(011), diese bestehen aus den Elementarflächen (011) und (001). Die Paare von korrespondierenden Elementarflächen Ag(011) – AgCl(011) und AgCl(111) – AgCl(001) enthalten wegen Ähnlichkeit I und III charakteristische Abstände der parallelen Elementarketten Ag[011] – AgCl[100], dabei muß der kleinste Kettenabstand in Ag(111) verdoppelt angesetzt werden (Reliefpaß-Bedingung). Die Breiten der Elementarflächen sind stets gegeben durch dieselben Anzahlen dieser Kettenabstände (Reliefzahl-Bedingung).

Auf dem Zonenkreis Ag[100] lassen sich die Silber-Vizinalen nahe Ag(011) aus einem Relief der Elementarflächen (011) und (011) zusammensetzen. Die dazugehörigen Vizinalen von AgCl(011) enthalten die Elementarflächen (011) und (100). Für alle Verknüpfungen in dieser Zone erfüllen die beiden Paare korrespondierender Elementarflächen die Reliefzahl-Bedingung; die Reliefpaß-Bedingung ist aber nur für Ag(011) – AgCl(011) erfüllt.

Dagegen erfüllt auf diesem Zonenkreis ein anderer Reliefaufbau die Reliefbedingungen vollständig;

Orien- tierung	Ag		AgCl		Ag-Atome in den w Ketten		Kettenabstand w Fehlpaß			
					w	g	Fehlpaß			
A	(011)	[100]	(011)	[011]	1	1	+3.9%	2	1	+3.8%
		[011]		[100]	2	1	+3.8%	1	1	+3.9%
B	(011)	[100]	(111)	[011]	1	1	+3.9%	7	3	+0.5%
C	(111)	[011]	(111)	[011]	4	3	-1.9%	4	3	-1.9%
D	(001)	[110]	(001)	[100]	2	1	+3.8%	2	1	+3.8%
		[100]		[110]	1	1	+3.9%	1	1	+3.8%
E	(001)	[110]	(111)	[110]	4	3	-1.9%	7	3	+0.5%
F	(225)	[110]	(011)	[011]	4	3	-1.9%	1	3	-0.1%
G	(112)	[110]	(012)	[100]	2	1	+3.8%	7	4	0.0%
H	(013)	[100]	(111)	[011]	1	1	+3.8%	1	2	-5.2%

Tab. 2. Paß-Bedingungen für die beobachteten Verknüpfungen.

dieser Aufbau besteht aus den Paaren korrespondierender Elementarflächen $\text{Ag}(011) - \text{AgCl}(011)$ und $\text{Ag}(013) - \text{AgCl}(111)$. Das Flächenpaar $\text{Ag}(013) - \text{AgCl}(111)$ kennzeichnet auch die Orientierung H. Die Wirkung dieser beiden Flächen als Elementarflächen ist nicht selbstverständlich: Der Abstand zwischen $\text{Ag}[100]$ -Ketten in der Ebene $\text{Ag}(013)$ ist mit $a\sqrt{5}/2$ nicht besonders klein. Weiter ist analog zum Steinsalz die Ebene $\text{AgCl}(111)$ nur mit Ionen

gleichartiger Ladung besetzt, das spricht gegen die Stabilität dieser Ebene nicht nur als Oberfläche, sondern auch als Grenzfläche. Die Orientierung H erscheint näherungsweise als eine Fortsetzung der monotonen Verkipfung von Orientierung A; die Beugungsversuche vom Grenzbereich beider Orientierungen zeigen aber die AgCl-Diagramme beider Orientierungen auf einer Aufnahme scharf getrennt.

¹ E. Menzel, Rept. Progr. Phys. **26**, 47 [1963].

² H. Melle, E. Menzel u. J. Zaunert, Phys. Stat. Sol. (a) **1**, 85 [1970].

³ E. Menzel u. Chr. Menzel-Kopp, Z. Naturforsch. **13a**, 985 [1958].

⁴ E. Menzel, Ann. Phys. Leipzig **5**, 163 [1949].

⁵ D. W. Pashley, Proc. Roy. Soc. London A **210**, 354 [1952].

⁶ R. Bröll, P. Gräber u. K. G. Weil, Thin Films **1**, 109 [1968].

⁷ E. Menzel, J. Appl. Phys. **35**, 721 [1964].

⁸ Chr. Menzel-Kopp, Z. Naturforsch. **21a**, 1247 [1966].