Über gerichtetes Kristallwachstum.

Von **M. Volmer** in Hamburg.

(Eingegangen am 2. Februar 1922.)

Vor kurzem¹⁾ konnte experimentell bewiesen werden, daß das Wachstum von Kristallen nicht erfolgt nach der allgemeinen Geschwindigkeitsgleichung

$$v = \frac{\alpha}{s\sqrt{2\pi RT}} \sqrt{M} (p_D - p_K),$$

welche erfüllt sein müßte, wenn die ankommenden Molekeln einfach an der Auftreffstelle oder der nächstbesten durch die Gitterstruktur verlangten Gewichtslage haften blieben. Vielmehr wurde bei der Entstehung von Quecksilberkristallen beobachtet, daß das Wachstum nach zwei Richtungen etwa tausendmal so schnell erfolgt wie nach obiger Formel maximal zu erwarten wäre, während es senkrecht dazu weit hinter dem berechneten Wert zurückbleibt. Daraus geht hervor, daß die auf die breiten Flächen aufgefallenen Molekeln vornehmlich nicht für das Wachstum dieser Flächen (in normaler Richtung), sondern für das Breitenwachstum (Wachstum der angrenzenden Flächen) verwandt worden sind.

Dafür sind prinzipiell zwei Erklärungen möglich: a) Die Molekeln dringen in die Flächen ein und treiben sie seitlich auseinander oder b) die Molekeln werden auf der Oberfläche adsorbiert und wandern größtenteils seitlich ab.

Die erste Möglichkeit wurde als „aller sonstigen Erfahrung widersprechend abgelehnt“. Es scheint aber wünschenswert, einige Gründe für die Ablehnung anzugeben.

1. Die Erklärung verlangt die Annahme, daß während des Wachsens eine fortwährende Umorientierung der Kristallatome stattfindet, und zwar müssen wenigstens die in der äußersten Netzebene liegenden Atome etwa die Beweglichkeit von Flüssigkeitsmolekeln besitzen. Damit ist die Tatsache nicht vereinbar, daß der einseitig verlaufende Abbau der Kristalle, z. B. durch Verdampfung im hohen Vakuum, stets mit dem Auftreten von Ätzgrübchen eingeleitet wird, welche beweisen, daß durch zufälligen Atomaustritt aus der Oberfläche entstandene Lücken nicht nachgefüllt werden.

¹⁾ M. Volmer und I. Estermann, ZS. f. Phys. 7, 13, 1921.

2. Die äußerst dünnen Kristallblättchen haben eine sehr große freie Oberflächenenergie. Wenn durch leichte Verschieblichkeit der Kristallatome schnelle Gestaltänderung möglich wäre, würde sie eintreten müssen.

3. Zur Übereinstimmung mit dem experimentellen Befund müßte man annehmen, daß das Eindringen der Atome bei weitem am leichtesten erfolgt in die dichtesten Netzebenen, dagegen schwierig in dünne Netzebenen, was mit der mechanischen Vorstellung schwer vereinbar ist.

Derartige auffallende Schwierigkeiten zeigen sich bei der Auffassung b) nicht, sondern sie scheint in mancher Hinsicht die Geschwindigkeitsvorgänge bei dem Kristallwachstum erklären zu können¹⁾. Es ist daher zweckmäßig, sich zunächst ganz auf ihren Boden zustellen, solange nicht neue experimentelle Tatsachen zu einer Änderung des Standpunktes zwingen.

In diesem Sinne sei hier kurz eine Erklärung für das gerichtete Wachstum von Kristallen im Molekülstrahl gegeben, um die bisherigen Erörterungen über diesen Gegenstand²⁾ abzuschließen. Es stellt sich im folgenden dar als das Ergebnis einer Keimauswahl, welche im Gebiet kleinerer Dimensionen erfolgt und dem Einfluß der Oberflächenenergie zuzuschreiben ist. Auf eine in gleicher Weise zustandekommende Keimauswahl konnte bereits das häufig beobachtete Auftreten der flüssigen Phase an Stelle der stabilen festen Phase, gemäß der Ostwaldschen Stufenregel³⁾, zurückgeführt werden.

Nach Langmuir⁴⁾ werden die Metallatome beim Auftreffen auf die kalte Glasfläche adsorbiert und nach einer gewissen mittleren Verweilzeit wieder verdampft. Einigen Atomen gelingt es, sich im adsorbierten Zustand zu kleinen Aggregaten zu vereinigen, die beliebig orientiert sein können und sich in lebhafter Brownscher Bewegung befinden. Unter diesen Kriställchen haben diejenigen die günstigsten Wachstumsbedingungen, die vorwiegend die Fläche geringster Wachstumsgeschwindigkeit dem Molekülstrahl zukehren. Die Moleküle werden praktisch alle auf der Fläche aufgefangen und wandern teils zu den Nachbarflächen ab, teils bilden sie auf der Fläche neue Netzebenen. Es sind so die Bedingungen für ein einigermaßen gleichmäßiges Wachstum nach allen drei Dimensionen gegeben. Kriställchen,

¹⁾ Über die Bravais'sche Regel siehe Phys. ZS. 22, 6, 4, 6, 1921. Über Elektrolytische Metallkristalle demnächst in der ZS. f. phys. Chem.

²⁾ ZS. f. Phys. 5, 31 u. 5, 188, 1921.

³⁾ M. Volmer und I. Estermann, ZS. f. phys. Chem. 99, 383, 1921.

⁴⁾ Phys. Rev. 8, 149, 1916; Proc. Nat. Acad. Sci. 3, 141, 1917; Trans. Faraday Soc. 17, 3, 1921.

bei denen diese Flächen parallel zum Strahle liegen, können, falls die Molekeln tatsächlich nur in der Richtung des Strahles fliegen, mit diesen Flächen praktisch überhaupt nicht wachsen. Nehmen wir an, der Strahl enthielte 10 Proz. Molekeln mit Richtungen senkrecht zur Strahlrichtung, so würden die Dimensionen von Quecksilberkristallen (für Cd und Zn gilt das gleiche) noch um eine Zehnerpotenz weiter verschieden sein, als bei den im gewöhnlichen Dampfraum entstehenden. Dadurch sind sie in zweierlei Weise benachteiligt: Die dem Strahl zugekehrte Fläche vergrößert sich nur sehr wenig, die Stoffzufuhr zu den Teilchen bleibt also einigermaßen stets dieselbe und die entstehenden Gebilde haben eine im Verhältnis zur Masse ungeheure Oberfläche.

Bei den erstgenannten Kristallen dehnt sich dagegen die Auffangfläche dauernd weiter aus, wodurch das gesamte Wachstum begünstigt wird und die gesamte Oberfläche steht in einem normalen Verhältnis zur Masse.

Sowohl nach Größe wie Form¹⁾ sind diese also die bei weitem stabileren Gebilde, zu deren Gunsten die anderen verschwinden müssen, falls ein Mechanismus für die Umwandlung da ist. Ein solcher ist im Bereich der kleinen Dimensionen, in dem das ganze sich abspielt, vorhanden, wie die vielfachen Erscheinungen der Sammelkristallisation beweisen, bei denen nicht immer, falls besondere äußere Kräfte fehlen, die Unterschiede der freien Energie so erheblich sein dürften wie in diesem Fall. Das Resultat ist in diesem Fall, daß schließlich nur die durch ihre Richtung bevorzugten Keime übrig bleiben, und zu sichtbaren Kristallen auswachsen.

Bei diesen Vorgängen ist nun allerdings eine Umorientierung der Kristallatome anzunehmen und man könnte darin eine Inkonsequenz gegenüber dem oben eingenommenen Standpunkt erblicken. Dazu ist zu sagen, daß mit der vorherigen Ablehnung des unter a) bezeichneten Standpunktes nicht gemeint sein kann, daß überhaupt keine Verschiebung von Kristallatomen stattfindet. Die Diffusions- und Leitungserscheinungen bilden ja bereits einen Beleg für eine solche²⁾. In nicht zu großer Entfernung vom Schmelzpunkt muß man auch wohl annehmen, daß innerhalb sehr kleiner Gebiete eine vorübergehende Schmelzung infolge von Energieschwankungen nicht allzu selten eintritt. Danach kann man die Umwandlung kleiner fester Aggregate wohl annehmen, ohne damit eine leichte Verschieblichkeit innerhalb von ganzen verhältnismäßig großen Netzebenen zuzulassen.

¹⁾ Z. B. Gibbs, Thermodynamische Studien.

²⁾ G. Hevesy, Wien. Ak. Ber. 129, 549, 1920.

Die hier für die Kristallorientierung in einem Molekülstrahl gegebene Erklärung wird sich allgemein auf solche Fälle anwenden lassen, wo einseitige Materialzufuhr eine gesetzmäßige Richtung der Kristalle hervorruft. Es dürfte sich dabei immer um den im Gebiet kleiner Dimensionen ausschlaggebenden Einfluß der Oberflächenenergie handeln, die eine „natürliche Zuchtwahl“ unter den zunächst unorientierten Aggregaten veranlaßt.

Anders ist zweifellos die orientierende Wirkung der Unterlage, die oft beobachtet wird, zu deuten¹⁾. Langmuir²⁾ hat gezeigt, daß man annehmen muß, daß adsorbierte Molekeln vielfach bestimmte von ihrem Aufbau abhängende Lagen zur adsorbierenden Fläche einnehmen. Die oben vertretene Ansicht, daß die erste Keimbildung aus adsorbierten Molekeln erfolgt, führt im Verein damit zu der Konsequenz, daß nur orientierte Keime entstehen werden. Der Einfluß der Unterlage ist daher besonders zu erwarten, wenn das Kraftfeld der Fläche eine regelmäßige Struktur hat (Kristallfläche) und wenn die adsorbierten Molekeln verschiedenartige Gruppen enthalten bzw. die Keimbildung aus polar verschiedenen Bausteinen erfolgt.

Hamburg, Phys.-chem. Laboratorium der Universität.

¹⁾ Z. B. Rinne, Zentralblatt f. Min. 1921, S. 577, N. 19.

²⁾ Met. Chem. Eng. **15**, 468, 1916; J. A. Ch. Soc. **39**, 1848, 1917; Trans. Faraday Soc. **15**, 1, 1920; **17**, 3, 1921.