

ZUR THEORIE DER AUSSCHIEDUNG VON HOMÖOPOLAREN KRISTALLEN AUF STRUKTURLOSEN UNTERLAGEN

Notiz von R. Kaischew und G. Bliznakov

(Vorgelegt am 4. X. 1948)

Die vorläufigen Untersuchungen des einen von uns (B.) über die Ausscheidung von Urotropinkristallen auf einer fremden Unterlage haben gezeigt, dass die Auskristallisierung nur parallel einer der Gleichgewichtsformflächen des sich ausscheidenden Kristalls erfolgt¹⁾. Dieser Befund steht im völligen Einklang mit der Kristallwachstumstheorie von Stranski und Kaischew, wonach nur diese Flächen durch Bildung zweidimensionaler Keime wachsen²⁾, da nur bei den Netzebenen, die parallel diesen Flächen liegen, Kräfte zwischen den Netzebenen in zwei Richtungen wirksam sind, sodass nur solche Netzebenen überhaupt als zweidimensionale Gebilde existenzfähig sind. Dies gibt uns Anlass, die Frage der Ausscheidung von homöopolaren Kristallen auf fremden Unterlagen etwas näher auf Grund dieser Theorie zu untersuchen.

Um die prinzipielle Seite dieser Frage zu beleuchten, wollen wir unsere Betrachtungen an Hand eines einatomigen homöopolaren Kristalls mit einfachem kubischem Gitter, welcher auf einer fremden strukturlosen Unterlage aufwächst, durchführen. Dabei werden wir nur Kräfte, die bis zu zweiten Nachbarn im Gitter wirken, berücksichtigen. Bekanntlich ergibt sich in diesem Falle die Gleichgewichtsform als Würfel, dessen Ecken und Kanten durch Oktaeder (111)- bzw. Rhombendekader (110)-Flächen abgeschnitten sind³⁾.

Nach dem oben Gesagten wird also die Auskristallisierung eines solchen Kristalls auf der fremden Unterlage nur auf diesen drei Flächen möglich sein. Wir wollen zunächst die Netzebenen, welche diesen Flächen entsprechen, als getrennte zweidimensionale Gebilde, die sich auf der fremden Unterlage befinden, betrachten und deren Gleichgewichtsbedingungen nach der Methode von Stranski und Kaischew⁴⁾ bestimmen.

¹⁾ Über diese Untersuchungen soll demnächst ausführlicher berichtet werden.

²⁾ I. N. Stranski u. R. Kaischew, Ann. d. Phys. **23** (1935) 330; Ann. de l'Univ. de Sofia, Fac. phys.-math. XXXII, liv. 2, 1935-36, 237.

³⁾ I. N. Stranski u. R. Kaischew, ZS. f. Krist. **78** (1931) 373.

⁴⁾ Siehe z. B. I. N. Stranski u. R. Kaischew, Phys. ZS. **36** (1935) 393; Ann. de l'Univ. de Sofia, Fac. phys.-math. XXXII, liv. 2, 1935-36, 171, 237. Vgl. auch M. Volmer, Kinetik der Phasenbildung, Dresden u. Leipzig, 1939.

Die Abtrennungsarbeiten von den Halbkristallagen der verschiedenen Netzebenen ergeben sich zu

$$\varphi_{100}^0 = 2\psi_1 + 2\psi_2 + \psi_0; \quad \varphi_{110}^0 = \psi_1 + \psi_2 + \psi_0; \quad \varphi_{111}^0 = 3\psi_2 + \psi_0,$$

wo ψ_1 die Abtrennungsarbeit eines Bausteins von einem nächsten Nachbarbaustein, ψ_2 diejenige von einem zweitnächsten Nachbarbaustein und ψ_0 die Arbeit zur Abtrennung eines Bausteins von der fremden Unterlage bedeuten. Die Gleichgewichtsformen der verschiedenen Netzebenen auf der Unterlage sind leicht zu bestimmen, indem wir von den entsprechenden zweidimensionalen Gebilden, die von Rändern kleinster Randenergie begrenzt sind, alle Bausteine entfernen, die loser als in der Halbkristallage gebunden sind. Auf diese Weise ergibt sich die Gleichgewichtsform der 100-Netzebene als Quadrat, dessen Ecken mit 11-Rändern abgeschnitten sind; diejenige der 110-Netzebene als Rechteck mit verschiedenartigen (10 bzw. 01) Rändern und diejenige der 111-Netzebene als Sechseck mit gleichartigen Rändern.

Die Dampfdrucke p_{hkl}^∞ der verschiedenen (unendlichgrossen) Netzebenen können leicht nach der bekannten Dampfdruckgleichung (für tiefe Temperaturen)

$$\ln p = -\frac{\varphi}{kT} + \frac{5}{2} \ln T + i$$

berechnet werden, wobei für φ die Werte der Abtrennungsarbeiten von den entsprechenden Halbkristallagen einzusetzen sind; i ist die chemische Konstante, und ihr Wert ist für alle Netzebenen und auch für den dreidimensionalen Kristall der gleiche. Zur Berechnung des Dampfdrucks p_0^∞ des dreidimensionalen Kristalls muss man in die obige Gleichung für φ den Wert der Abtrennungsarbeit von der Halbkristallage eines solchen Kristalls $\varphi_0 = 3\psi_1 + 6\psi_2$ einsetzen. Auf diese

Weise ergeben sich für das Verhältnis $\frac{p_{hkl}^\infty}{p_0^\infty}$ der verschiedenen Netzebenen folgende Gleichungen:

$$\ln \frac{p_{100}^\infty}{p_0^\infty} = (\varphi^0 - \varphi_{100}^0) / kT = (\psi_1 + 4\psi_2 - \psi_0) / kT = a_{100}/T$$

$$\ln \frac{p_{110}^\infty}{p_0^\infty} = (\varphi^0 - \varphi_{110}^0) / kT = (2\psi_1 + 5\psi_2 - \psi_0) / kT = a_{110}/T$$

$$\ln \frac{p_{111}^\infty}{p_0^\infty} = (\varphi^0 - \varphi_{111}^0) / kT = (3\psi_1 + 3\psi_2 - \psi_0) / kT = a_{111}/T.$$

Nehmen wir an, dass $\psi_1 \gg \psi_2$, was der starken Abnahme der Gitterkräfte mit der Entfernung entspricht¹⁾, so ergibt sich, dass

¹⁾ Vgl. z. B. R. Kaischew, L. Keremidtschiew u. I. N. Stranski, ZS. f. Metallkunde, 34 (1942) 202.

$a_{100} < a_{110} < a_{111}$. Dies bedeutet, dass bei allen Temperaturen, allerdings im Gültigkeitsbereich der benutzten Dampfdruckgleichung, $p_{100}^\infty < p_{110}^\infty < p_{111}^\infty$ ist. Bei jeder Temperatur ist also die 100-Netzebene (auf der fremden Unterlage) die stabilste, dagegen ist die 110-Netzebene instabil gegenüber der 100- und stabil gegenüber der 111-Netzebene.

Die wichtige Frage, parallel zu welcher der Gleichgewichtsformflächen, bei gegebener Übersättigung, sich der Kristall auf der fremden Unterlage ausscheiden wird, kann auf Grund der Bildungsgeschwindigkeiten der zweidimensionalen Keime, welche den verschiedenen Netzarten entsprechen, beantwortet werden. Bekanntlich sind diese Geschwindigkeiten proportional $e^{-W/kT}$, wo W die Keimbildungsarbeit bedeutet¹⁾. Letztere Grössen berechnen wir nach der thermodynamischen Formel $W = \frac{1}{2} \sum L_i x_i$, wo L_i die Länge des i -ten Randes des zweidimensionalen Keims und x_i dessen Randenergie bedeuten. Die x_i -Werte sind leicht auf Grund der Grössen ψ_1 und ψ_2 anzugeben, während die Randlängen auf Grund der von Kaischew und Stranski²⁾ abgeleiteten Gleichung

$$kT \ln \frac{p}{p_{hkl}^\infty} = \varphi_{hkl}^0 - \bar{\varphi}' = \varphi_{hkl}^0 - \bar{\varphi}''$$

berechnet werden können, wo $\bar{\varphi}' = \bar{\varphi}''$ die mittleren Abtrennungsarbeiten für die verschiedenartigen Ränder des Keims bedeuten, die ebenfalls auf Grund der Grössen ψ_1 und ψ_2 angegeben werden können. Auf diese Weise ergibt sich

$$W_{100} = (\psi_1^2 + 4\psi_1\psi_2 + 2\psi_2^2) / kT \ln \frac{p}{p_{100}^\infty} = b_{100} / kT \ln \frac{p}{p_{100}^\infty}$$

$$W_{110} = \psi_1\psi_2 / kT \ln \frac{p}{p_{110}^\infty} = b_{110} / kT \ln \frac{p}{p_{110}^\infty}$$

$$W_{111} = 3\psi_2^2 / kT \ln \frac{p}{p_{111}^\infty} = b_{111} / kT \ln \frac{p}{p_{111}^\infty},$$

wobei $b_{100} > b_{110} > b_{111}$.

Führen wir noch als Mass der Übersättigung das Verhältnis $\frac{p}{p_1^\infty}$ ein, wo p den Druck des anwesenden Dampfes bedeutet, so folgt

$$W_{100} = b_{100} / kT \left(\ln \frac{p}{p_0^\infty} - \ln \frac{p_{100}^\infty}{p_0^\infty} \right)$$

$$W_{110} = b_{110} / kT \left(\ln \frac{p}{p_0^\infty} - \ln \frac{p_{110}^\infty}{p_0^\infty} \right)$$

$$W_{111} = b_{111} / kT \left(\ln \frac{p}{p_0^\infty} - \ln \frac{p_{111}^\infty}{p_0^\infty} \right).$$

¹⁾ Siehe z. B. M. Volmer, Kinetik der Phasenbildung, l. c.

²⁾ R. Kaischew u. L. N. Stranski, ZS. f. phys. Chem. B 26 (1934) 100.

Eine Keimbildung kann erfolgen nur im Falle, dass $p > p_{hkl}^{\infty}$; mit steigender Übersättigung wird auch die Keimbildungswahrscheinlichkeit grösser, da die Keimbildungsarbeit kleiner wird. Es gibt jedoch Druckbereiche, in denen eine gegenüber der 100-Netzebene übersättigte Dampfphase in Bezug auf die 110- und 111-Netzebenen untersättigt ist, oder aber, dass eine gegenüber den 100- und 110-Netzebenen übersättigte Dampfphase in Bezug auf die 111-Netzebene untersättigt ist. In diesen Fällen kann also eine Ausscheidung auf der fremden Unterlage nur parallel der 100-Fläche bzw. den 100- und 110-Flächen stattfinden. Bei tieferen Temperaturen sind die Druckbereiche, welche diesen Fällen entsprechen, breiter.

Bei grösseren Übersättigungen wird die Dampfphase gegenüber allen drei Netzebenen übersättigt sein, und es wird also eine Ausscheidung parallel zu allen drei Gleichgewichtsformflächen möglich sein. Ist in einem solchen Fall die Übersättigung nicht zu gross, so wird, wegen $\frac{p}{p_{100}^{\infty}} > \frac{p}{p_{110}^{\infty}} > \frac{p}{p_{111}^{\infty}}$, die Wahrscheinlichkeit der Bildung von Keimen der 100-Netzebene am grössten sein, und die Ausscheidung des Kristalls auf der Unterlage wird hauptsächlich parallel der 100 Fläche erfolgen. Es muss bemerkt werden, dass diese Fläche diejenige ist, welche die kleinste spezifische Oberflächenenergie besitzt und die am Kristall selbst am langsamsten wächst.

Bei sehr grossen Übersättigungen werden für die Keimbildungsgeschwindigkeiten die Konstanten b_{hkl} ausschlaggebend sein, da, insbesondere bei höheren Temperaturen, die Glieder $\ln \frac{p_{hkl}^{\infty}}{p_0}$ klein gegenüber $\ln \frac{p}{p_0}$ sein werden und so den Wert des Nenners in den Ausdrücken für W nur wenig beeinflussen werden. Dadurch wird aber, wegen $b_{100} > b_{110} > b_{111}$, die Keimbildungsgeschwindigkeit für die instabilste 111-Netzebene am grössten ausfallen, was der bekannten Ostwaldschen Stufenregel entspricht.

Physikalisches Institut der Bulgarischen Akademie der Wissenschaften.