

This paper is in a collection of

“Historic Publications in Electrochemistry”

which is part of

**Electrochemical Science and Technology Information
Resource (ESTIR)**

(<http://electrochem.cwru.edu/estir/>)

phys. stat. sol. 8, 369 (1965)

Bulgarische Akademie der Wissenschaften, Institut für physikalische Chemie

Morphologische Beobachtungen und Polarisationserscheinungen bei der elektrolytischen Kristallisation des Silbers an (111)-Silbereinkristallflächen

Von

E. BUDEWSKI, T. VITANOV und W. BOSTANOV

Die elektrolytische Wachstums- und Auflösungsmorphologie von einzelnen (111)-Flächen wurde an Silbereinkristallen untersucht. Es wurde festgestellt, daß die Wachstums- und Auflösungsvorgänge durch die Anwesenheit von Schraubenversetzungen stark beeinflußt sind. Galvanostatische Übergangskurven und morphologische Beobachtungen zeigen einen bedeutenden Einfluß der kristallographischen Struktur der Oberfläche auf das Polarisationsverhalten der Elektrode.

An investigation is made of the morphology of electrolytic growth and dissolution of individual (111) planes of silver single crystals. It is found that the processes of growth and dissolution are governed by screw dislocations. The collation of galvanostatic transients and the morphology observations reveal the important influence of the crystallographic structure of the surface on the polarisation of the electrode.

1. Einleitung

In Anlehnung an die Kapillarmethode von KAISCHEW, BLISNAKOW und SCHLUDKO [1] wurde kürzlich eine Methode beschrieben [2], die es gestattet, Silbereinkristallen mit vorgegebener Orientierung in Glaskapillaren elektrolytisch so zu züchten, daß eine einzige Kristallfläche die ganze lichte Weite der Kapillare ausfüllt. Auf diese Weise wurden Einkristallelektroden aus Silber hergestellt, die nur eine einzige kristallographische Fläche der Elektrolyse darboten. Es wurden Elektroden mit einer Oktaeder-, Würfel- oder Rhombendodekaederfläche hergestellt.

Die nach der erwähnten Methode hergestellten Elektroden besaßen neben dem großen Vorzug einer kristallographischen Definiertheit der Elektrodenoberfläche noch folgende Vorzüge:

1. Die Elektrodenoberfläche war sehr klein. Bei einem inneren Durchmesser der Kapillare von etwa 0,1 mm betrug sie etwa 10^{-4} cm². Die ganze Elektrodenoberfläche konnte aus diesem Grunde gleichzeitig bei einer genügenden Vergrößerung mikroskopisch beobachtet werden, so daß auch die feinsten morphologischen Einzelheiten untersucht werden konnten. Die Konstruktion der Zelle erlaubte es außerdem, die Wachstums- bzw. Auflösungsmorphologie unmittelbar in der Zelle (in situ) zu verfolgen.

2. Ein gewählter Ausgangszustand der Elektrodenoberfläche konnte aus diesem Grunde durch Anwendung passender Elektrolysebedingungen leicht wieder hergestellt werden.

3. Die gleichzeitige Beobachtung der Wachstumsmorphologie und des Polarisationsverhaltens der Elektrode ermöglichte es, die elektrochemische Polarisation mit der kristallographischen Struktur der Oberfläche unmittelbar zu verknüpfen.

Vorläufige Untersuchungen zeigten, daß die kristallographische Beschaffenheit der Oberfläche eine ausschlaggebende Rolle für das Polarisationsverhalten der Elektrode spielt. So wurde z. B. beobachtet, daß eine rauhe, mit hochindizierten Pyramidenflächen oder mit sichtbaren Wachstumsfronten versehene Fläche eine niedrigere Polarisation aufweist als eine mikroskopisch glatte Fläche. Außerdem wurde beobachtet, daß für das Wachstums- bzw. Auflösungsverhalten der Kristallfläche Versetzungen, insbesondere Schraubenversetzungen, sowie auch andere Kristalldefekte eine große Rolle spielen.

2. Experimenteller Teil

Die Einkristallelektroden wurden nach der bereits in [2] beschriebenen Methode erhalten. Die lichte Weite der Kapillare betrug ebenfalls etwa 0,1 mm. Statt eines Silberdrähtchens wurde als Unterlage ein mit der gewünschten Orientierung geschnittener Silbereinkristall verwendet. Als Elektrolyt diente 6 n AgNO_3 . Zur Vergrößerung der Frontfläche des wachsenden Kristalls in der Kapillare wurde bei einer oktaedrischen Frontfläche eine Rechteckspannung verwendet, die der Gleichspannung überlagert war. Als optimal hat sich eine Rechteckspannung erwiesen, die folgende Daten besaß: Frequenz 8 kHz, Amplitude 1 bis 20 V_{ss} (regelbar), Impulsbreite des positiven (anodischen) Impulses 50 μs . Die Rechteckspannung wurde über einen Widerstand von 800 Ω kapazitiv an die Zelle angelegt. Der Gleichstrom konnte unabhängig vom Wechselstrom in den Grenzen von 0,5 bis 100 μA kathodisch oder anodisch eingestellt werden. Die optimalen Werte des Elektrolysestromes mußten dem entsprechenden Oberflächenzustand angepaßt werden. Unter optimalen Elektrolysebedingungen erfolgt die Vergrößerung der oktaedrischen Frontfläche bis zur vollkommenen Ausfüllung der lichten Weite der Kapillare in einigen Minuten. Die (111)-Fläche muß spiegelglatt aussehen. Wenn einmal die (111)-Fläche die lichte Weite der Kapillare ausgefüllt hat, läßt sich die Wechselspannung auf einen Wert von 1 bis 2 V_{ss} erniedrigen, wobei der Gleichstrom einen optimalen Wert von 10 bis 12 μA besitzt. Unter diesen Bedingungen kann man den Kristall beliebig weiterwachsen lassen.

Die mikroskopischen Beobachtungen erfolgen mit einer Reichertschen Interferenzkontrasteinrichtung nach Nomarski. Die Mikroaufnahmen zeigen immer die ganze an der Elektrolyse teilnehmende Oberfläche, die von der Innenwand der Glaskapillare seitlich begrenzt ist. Die galvanostatischen Übergangskurven wurden mit der in [3] beschriebenen Anordnung erhalten.

3. Experimentelle Ergebnisse und Diskussion

Vor jeder einzelnen Beobachtung wurde die (111)-Fläche mit dem beschriebenen modulierten Gleichstrom (Rechteckspannungsamplitude 1 bis 2 V_{ss} , Gleichstromstärke 10 bis 12 μA) bearbeitet bis alle sichtbaren Defekte von der Oberfläche verschwanden.

Wird an die auf diese Weise vorbereitete Fläche ein passender kathodischer Stromimpuls gegeben, so erscheinen an der Oberfläche dreieckige Pyramiden (siehe Fig. 3). Wiederholt man den Versuch, so läßt sich das Bild hinreichend gut reproduzieren. Bei einem anodischen Stromimpuls erhält man um 180° gedrehte dreieckige Ätzfiguren, die dieselbe Anordnung besitzen wie die Wachstumspyramiden. Fig. 1 bis 5 stellen eine Serie dar, die diese Verhältnisse gut veranschaulicht. An die sich im Ausgangszustand befindliche Fläche wurde zunächst ein anodischer

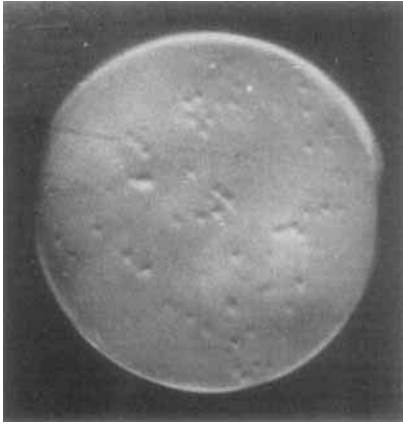


Fig. 1. Anodische Ätzgrübchen. Impulsamplitude $0,4 \text{ A/cm}^2$, Impulsdauer 4 ms. Vergrößerung 460fach

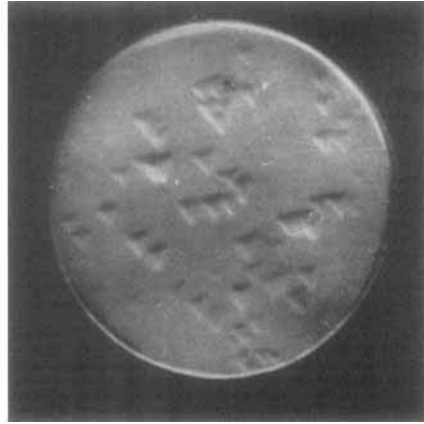


Fig. 2. Die Ätzgrübchen von Fig. 1 werden durch einen kleineren anodischen Strom weiter aufgelöst. Vergrößerung 460fach

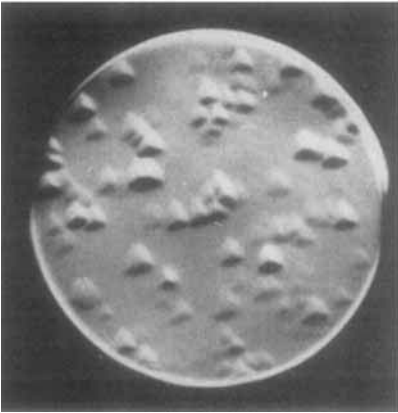


Fig. 3. Wachstumspyramiden. Kathodischer Impuls $0,4 \text{ A/cm}^2$, 4 ms. Vergrößerung 460fach

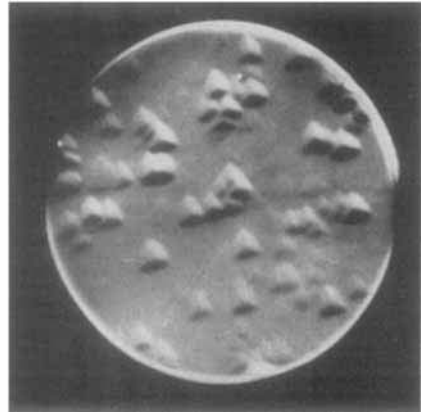


Fig. 4. Wachstumspyramiden wie in Fig. 3, nach Abscheidung von $5 \mu\text{m}$ Silber

Stromimpuls (400 mA/cm^2 , Dauer 4 ms) gegeben. An der Oberfläche erscheinen Ätzgrübchen, wie sie in Fig. 1 zu sehen sind. Diese Ätzgrübchen wurden danach mit einem niedrigeren anodischen Strom vergrößert, wobei die in Fig. 2 zu sehenden dreieckigen Ätzfiguren entstanden. Die (111)-Fläche wurde dann durch den oben angegebenen Strom in den Ausgangszustand gebracht und ein kathodischer Impuls auf die Fläche gegeben. Auf diese Weise ergeben sich die in Fig. 3 gezeigten dreieckigen Pyramiden. Die (111)-Fläche ist wieder eingeebnet worden. Das Kristallwachstum wurde mit dem modulierten Gleichstrom fortgesetzt, so daß sich auf der (111)-Fläche eine Schichtdicke von etwa $5 \mu\text{m}$ Silber abgeschieden hat. Nach Anlegen desselben Stromimpulses wurde das Oberflächenbild von Fig. 4 erhalten. Nach der Abscheidung von einer weiteren Silberschicht ergab sich auf ähnliche Weise das in Fig. 5 gezeigte Bild.

Es ist leicht festzustellen, daß die gegenseitige Anordnung der Ätzfiguren und der Wachstumspyramiden gut reproduzierbar ist, und zwar unabhängig davon, ob der Kristall inzwischen weitergewachsen ist oder nicht. Das beweist, daß sich diese Figuren an Kristalldefekten ausbilden, die das Kristallgitter tief durchsetzen und beim weiteren Wachstum reproduziert werden.

Es scheint kein Zweifel darüber zu bestehen, daß es sich hier um Versetzungen handelt, und zwar, wie im weiteren noch zu begründen ist, um Schraubenversetzungen.

Ähnliche Wachstumspyramiden sind auch an den (100)- und (110)-Flächen zu beobachten. An einer kubischen Fläche besitzen die Pyramiden eine quadratische Form (Fig. 6), an der rhombododekaedrischen Fläche dagegen eine rhombische (oder wegen Abrundung der Ecken eine elliptische) Form (Fig. 7).

Daß das oben beschriebene Verhalten der (111)-Fläche durch Schraubenversetzungen bedingt ist, beweist z. B. folgender Versuch. Läßt man längere Zeit einen konstanten Gleichstrom fließen, so erhält man das Pyramidenbild von Fig. 8. Wird der konstante Wachstumsstrom so moduliert, daß die Stromstärke periodisch (z. B. jede Sekunde) erhöht und erniedrigt wird, so erhält man die gestuften Pyramiden von Fig. 9. Die helleren und dunkleren Streifen dieser Figur entsprechen offensichtlich einem verschiedenen Neigungswinkel der Pyramidenflächen. Das bedeutet aber, daß der Neigungswinkel der Pyramidenflächen von der Stromdichte abhängt, ein Befund der mit der Frankschen Theorie gut in Einklang zu bringen ist. Es muß hervorgehoben werden, daß es sich bei den gezeigten Bildern um Pyramiden handelt, die einen sehr kleinen Neigungswinkel besitzen und erst durch Anwendung einer Interferenzkontrasteinrichtung sichtbar gemacht werden konnten.

Es ist interessant, darauf hinzuweisen, daß durch die Anwendung des modulierten Gleichstromes die unter normalen Bedingungen unsichtbaren Wachstumsfronten so sichtbar gemacht werden können, daß ihre Bewegungsgeschwindigkeit entlang der Oberfläche gemessen werden kann.

Es sei noch auf die Orientierung der dreieckigen Ätzfiguren und der Wachstumspyramiden, die um 180° gegeneinander gedreht sind, aufmerksam gemacht (Fig. 2 und 3). Das zeigt, daß sich die Richtungen, die in eine am nächsten benachbarte (100)- bzw. (111)-Fläche zeigen und in bezug auf die oberste Netzebene des Gitters vollkommen gleichartig sind, für den Wachstums- bzw. Auflösungs Vorgang verschieden verhalten. So ist offensichtlich die Wachstumsgeschwindigkeit in der Richtung einer am nächsten benachbarten (111)-Fläche am kleinsten, wogegen die Auflösungsgeschwindigkeit in der Richtung einer am nächsten benachbarten (100)-Fläche am kleinsten ist.

Läßt man den Kristall längere Zeit bei einem konstanten Strom wachsen, so erhält man, das in Fig. 8 gezeigte Oberflächenbild. Dieses Wachstumsbild ist zeitlich nicht stabil. Es ändert sich während des Wachstums, wobei sich die Pyramidenspitzen bewegen, überdecken oder spalten können. Beim Abschalten des Stromes verändert sich wiederum das Bild, wobei die scharfen Pyramidenkanten zerfließen und die Spitzen eingeebnet werden (Fig. 10). Ein solches Verhalten ist bei der großen Austauschstromdichte in $6n \text{ AgNO}_3$ nicht unerwartet. So wurde bereits von VERMILYEA [4] darauf hingewiesen, daß nach der Frankschen Theorie die Wachstumsspiralen nach Abschalten des Wachstumsstromes sich auszustrecken beginnen müssen. Dabei soll offensichtlich dieser Vorgang vom Zentrum der Spiralen her beginnen, wo die Gitterbausteine am schwächsten gebunden sind. Die Einebnung der Pyramidenspitzen wäre einem solchen Vorgang zuzuschreiben.

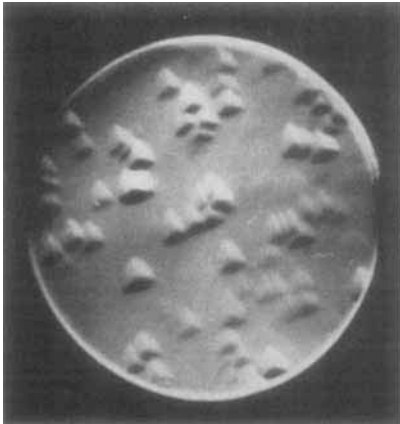


Fig. 5. Wachstumspyramiden wie in Fig. 3, nach Abscheidung weiterer $5\ \mu\text{m}$ Silber

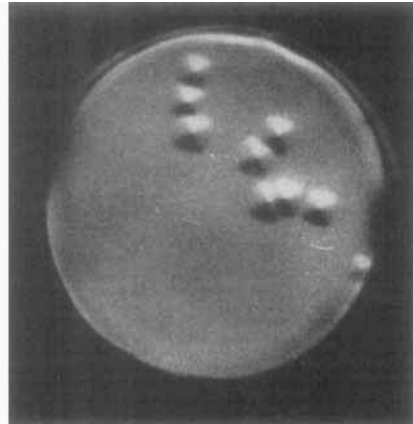


Fig. 6. Wachstumspyramiden an einer Würfelfläche. Vergrößerung 460fach



Fig. 7. Wachstumspyramiden an einer Rhombendodekaederfläche. Vergrößerung 460fach

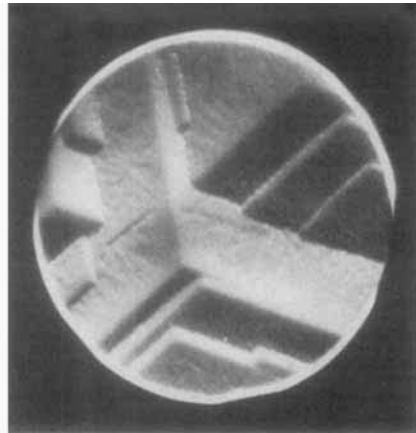


Fig. 8. Wachstumspyramiden. Gleichstrom $20\ \text{mA}/\text{cm}^2$. Vergrößerung 460fach



Fig. 9. Gestufte Wachstumspyramiden. Gleichstrom $20\ \text{mA}/\text{cm}^2$ periodisch auf $40\ \text{mA}/\text{cm}^2$ erhöht. Vergrößerung 460fach



Fig. 10. Kristalloberfläche von Fig. 8 nach längerem Stehen. Vergrößerung 460fach

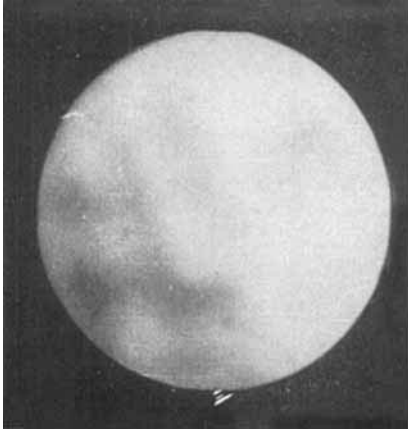


Fig. 11. Spiegelglatte (111)-Fläche nach Bearbeitung mit moduliertem Gleichstrom. Vergrößerung 460fach

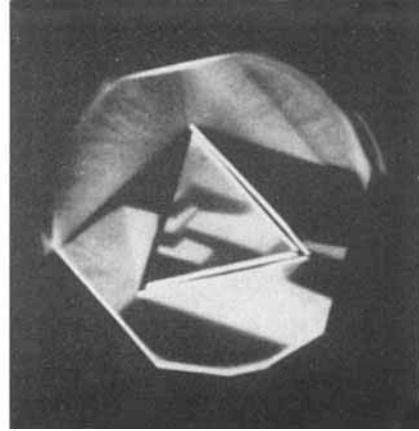


Fig. 12. Kontaktzwillingskristall an der (111)-Fläche

Die Änderung des anderen Teiles der Oberfläche könnte dem ziemlich komplizierten Vorgang des Transports des Materials von den Pyramidenspitzen zugeschrieben werden.

Einen markanten Einfluß besitzt der Oberflächenzustand auf das Polarisationsverhalten der Einkristallektrode. So besitzt eine spiegelglatte Oberfläche (Fig. 11) eine galvanostatische Übergangskurve, wie sie in Fig. 13 abgebildet ist. Das bemerkenswerteste hier ist, daß die Überspannung ein Maximum durchläuft. Dieses Maximum entspricht nicht einer „Superpolarisation“, wie es normalerweise an verunreinigten Oberflächen zu beobachten ist. Da es an frisch hergestellten Oberflächen auch unter Bedingungen größter Reinheit auftritt, wird es vielmehr mit der kristallographischen Struktur der Oberfläche zusammenhängen. Eine plausible Erklärung wäre z. B. die folgende: Die Gleichgewichtsform einer Stufe, die am Durchstoßungspunkt einer Schraubenversetzung entsteht, ist im stromlosen

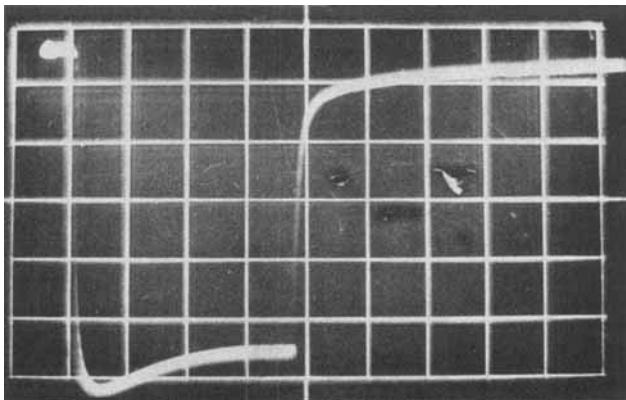


Fig. 13. Galvanostatische Übergangskurve. Elektrodenoberfläche ist in Fig. 11 abgebildet. Abszisse 0,1 mA/cm², Ordinate 5 mV/cm², Impulsamplitude 0,4 A/cm² (kathodisch), Impulsdauer 0,4 ms

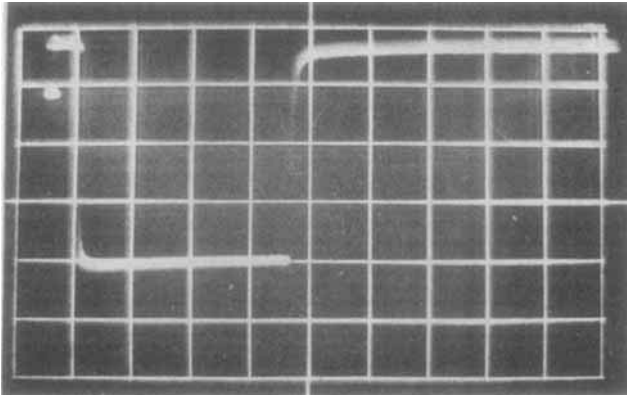


Fig. 14. Galvanostatische Übergangskurve. Elektrodenoberfläche ist in Fig. 8 abgebildet. Übrige Daten wie Fig. 12

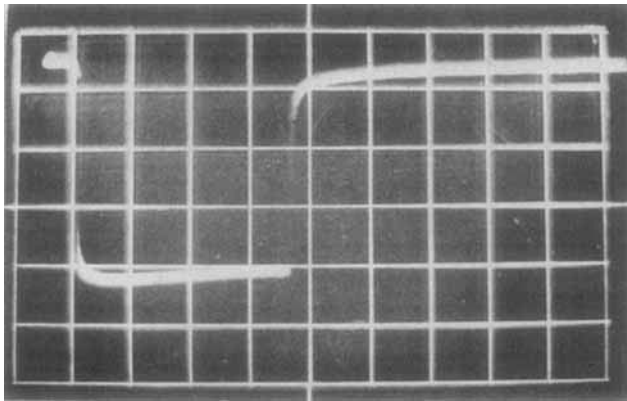


Fig. 15. Galvanostatische Übergangskurve. Elektrodenoberfläche ist in Fig. 10 abgebildet. Übrige Daten wie Fig. 12

Zustand eine gerade Linie. Beim Stromdurchfluß beginnt sich diese Stufe um den Durchstoßungspunkt der Schraubenversetzung in eine Spirale aufzuwinden. Dadurch verlängert sich die Wachstumsfront und die Dichte der Wachstumsstufen pro Oberflächeneinheit wird erhöht. Dem anfänglichen Anstieg der Überspannung muß aus diesem Grunde eine Erniedrigung folgen. Dieses Bild läßt sich beliebig wiederholen, da sich im folgenden stromlosen Zustand die Wachstums spiralen wieder auszustrecken beginnen. Ein solches Übergangsverhalten von Kristalloberflächen wurde, wie erwähnt, bereits von VERMLYEA erkannt und steht mit den beschriebenen morphologischen Beobachtungen gut in Einklang.

Besitzt die Oberfläche eine größere Dichte von Wachstumsfronten, wie z. B. an einer Oberfläche mit dem in Fig. 8 gezeigten Oberflächenbild zu erwarten ist, so verschwindet das Maximum aus der Übergangskurve und die Polarisation fällt bedeutend (Fig. 14). Verflachen sich die Pyramidenspitzen nach längerem Stehen (Fig. 10), so scheint es, daß der Aufwindungsmechanismus von neuem eine Rolle zu spielen beginnt (Fig. 15).

Eine weitere Beobachtung, die für den Wachstumsvorgang der (111)-Flächen des Silbers sehr typisch ist, ist die Bildung von Zwillingkristallen (Fig. 12). Daß

es sich hier um einen Zwillingskristall handelt, beweisen die Pyramidenmuster der Oberflächen des Mutter- und des Gastkristalls, die, wie leicht festzustellen ist, um 180° gegeneinander gedreht sind. Die Bildung von Zwillingskristallen wird durch hohe Überspannungen und hohe Temperaturen (über 40°C) begünstigt. Eine nähere Untersuchung in diese Richtung steht jedoch noch aus.

Die Bildung von Zwillingskristallen erfolgt offensichtlich über Stapelfehler des Gitters, wofür gerade die (111)-Fläche des Silbergitters besonders günstig ist (vgl. z. B. [5]).

Wenn auch diese Beobachtungen nur vorläufigen Charakter haben, so lassen sie bereits die besonderen Vorteile der von uns entwickelten Elektroden für die Untersuchung der Kristallwachstumsvorgänge erkennen.

Die Autoren möchten Herrn Prof. Dr. R. KAISCHEW für reges Interesse und fördernde Diskussionen herzlich danken.

Literatur

- [1] R. KAISCHEW, G. BLISNAKOV und A. SCHELUDKO, *Izv. Bulg. Acad. Sci. phys. Serie 1*, 147 (1950).
- [2] E. BUDEWSKI und W. BOSTANOV, *Electrochimica Acta* **9**, 477 (1964).
- [3] E. BUDEWSKI, T. VITANOV und W. BOSTANOV, *C. R. Acad. Bulg. Sci.* **17**, 725 (1964).
- [4] D. A. VERMILYEA, *J. phys. Chem.* **25**, 1254 (1956).
- [5] R. KERN, *Bull. Soc. Franc. Miner. Crist.* **84**, 292 (1961).

(Received November 5, 1964)