

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/>)

ELECTROCHIMICA ACTA

*An International Journal of Pure and Applied Electrochemistry published by Pergamon Press Ltd.
under the auspices of the International Committee for Electrochemical Thermodynamics and Kinetics*

VOLUME 11 1966

EXECUTIVE EDITORIAL BOARD

T. P. HOAR (*Editor-in-chief*), J. O'M. BOCKRIS, N. IBL
P. VAN RYSSELBERGHE and G. VALENSI

Supported by an International
Advisory Editorial Board

Copyright © 1966
Pergamon Press Ltd.



PERGAMON PRESS

OXFORD · LONDON · NEW YORK · PARIS

KEIMBILDUNGSERSCHEINUNGEN AN VERSETZUNGSFREIEN (100)-FLÄCHEN VON SILBEREINKRISTALLEN*

E. BUDEWSKI, W. BOSTANOFF, T. WITANOFF, Z. STOINOFF,
A. KOTZEWA und R. KAISCHEW

Institut für physikalische Chemie der Bulgarischen Akademie der Wissenschaften,
Sofia, Bulgarien

Zusammenfassung—Es wird die Herstellung und das elektrochemische Verhalten von Silbereinkristallelektroden beschrieben, die nur eine einzige ideal ausgebaute (versetzungsfreie) (100)-Fläche der Elektrolyse darbieten. Das elektrochemische Verhalten dieser Elektroden deutet, darauf hin, daß das elektrolitische Wachstum dieser Elektroden über zweidimensionale Keimbildung verläuft. Die Überspannungszeitkurven bei konstantem Strom und die Stromzeitkurven bei konstantem Potential beweisen, daß die gebildeten Keime und die wachsenden Schichten einatomar sind. Die Stromzeitkurven geben außerdem eine Auskunft über Anzahl und Entstehungsort der Keime, sowie über geometrische Form und Fortpflanzungsgeschwindigkeit der wachsenden Schicht.

Durch Anwendung einer Impulsmethode wird außerdem die Kinetik der zweidimensionalen Keimbildung untersucht und einige für diesen Prozess charakteristische Parameter bestimmt.

Es wird weiter gezeigt, daß wegen dem Fehlen von Wachstumsstellen, die versetzungsfreien einflächigen Einkristallelektroden sich in einem Überspannungsbereich von 0 bis etwa 10 mV als ideal polarisierbar verhalten. Diese Eigenschaft und die atomarglatte Oberfläche, die diese Elektroden besitzen, macht sie besonders aussichtsreich für die Untersuchung der elektrochemischen Kinetik, sowie für die Aufklärung der Struktur der Doppelschicht an festen Metallelektroden.

Abstract—The production and electrochemical behaviour of single crystals of silver exposed to electrolysis at only one perfectly built (displacement-free) (100) plane is described. The electrochemical behaviour of these electrodes indicates that their electrolytic growth occurs by two dimensional nucleation. The over-voltage time curves at constant current and the current-time curves at constant potential proving that the nuclei produced and the growing layers are mono-atomic. Moreover, the current-time curves give information about the number and location of nuclei as well as about the geometric form and growth rate of the layer.

The kinetics of the two dimensional nucleation and some other characteristic parameters are determined by means of a pulse method.

It is shown that the displacement-free single crystal electrodes with only one plane exposed behave—in lack of potential growth sites—as ideally polarisable electrodes up to about 10 mV overpotential. This feature and their property of having a surface that is smooth down to atomic dimensions make them suitable for measurements in electrochemical kinetics as well as for the elucidation of the structure of the double layer at solid metal electrodes.

Résumé—Description de la production et du comportement électrochimique de cristaux uniques d'argent soumis à l'électrolyse seulement sur une face (100) parfaite (exempte de déplacement). Le comportement électrochimique de ces électrodes indique que leur croissance électrolitique fait suite à une nucléation bidimensionnelle. Les courbes surtension-temps à courant constant et courant-temps à potentiel constant montrent que les noyaux produits et les couches croissantes sont mono-atomiques. De plus, les courbes courant-temps donnent une information sur le nombre et la position des noyaux aussi bien que sur la forme géométrique et la vitesse de formation de la couche.

On établit la cinétique de la nucléation à deux dimensions et quelques autres paramètres caractéristiques au moyen d'une méthode de pulsion.

Il est montré que, jusqu'à des surtensions d'environ 10 mV, les électrodes formées d'un cristal unique exempt de déplacement et ayant une seule face exposée se comportent comme idéalement polarisables s'il n'y a pas de sites à potentiel croissant. Cette caractéristique ainsi que leur propriété de conserver une surface lisse jusqu'aux dimensions atomiques les adaptent aussi bien aux mesures de cinétique électrochimique qu'à la mise en évidence de la structure de la couche double propre aux électrodes de métal solide.

* Manuskript eingegangen am 3 August 1965.

1. EINLEITUNG

DIE eingehende Untersuchung der elektrolytischen Metallabscheidung an Einkristallelektroden bietet eine besonders aussichtsreiche Möglichkeit zur Untersuchung der Kristallisationsvorgänge selbst. Der Vorteil besteht vor allem darin, daß man die Wachstumsgeschwindigkeit und die Übersättigung durch die Stromstärke und durch die Überspannung genau vorgeben und messen kann. Es lassen sich dabei leicht experimentelle Bedingungen konstanter Wachstumsgeschwindigkeit (galvanostatische Methoden) oder konstanter Übersättigung (potentiostatische Methoden) verwirklichen. Außerdem kann man mit Hilfe von Impulsmethoden die Größe der Faktoren, welche den Kristallisationsvorgang bestimmen, zeitlich beliebig programmieren.

Von ausschlaggebender Bedeutung für die Möglichkeit mit Hilfe obiger Methoden eindeutige Schlüsse über den Kristallisationsvorgang ziehen zu können, ist die Wahl geeigneter Untersuchungsobjekte. Sogar bei Untersuchungen an Einkristallen stößt man auf die Schwierigkeit, die genaue kristallographische Oberflächenbeschaffenheit und insbesondere die Stromverteilung zwischen den einzelnen Oberflächenelementen zu bestimmen.

Einen besonderen Schritt in dieser Richtung stellt die weitere Ausarbeitung einer Methode zur elektrolytischen Züchtung von Einkristallfäden in Glaskapillaren,¹ die es zuletzt erlaubte die Kristallisationsvorgänge an einzelnen Kristallflächen gleichzeitig elektrochemisch und morphologisch zu studieren^{2,3}. Es hat sich nämlich ergeben, daß durch geeignete Anwendung eines mit Wechselstrom modulierten Gleichstromes in der Kapillare Silbereinkristallfäden mit vorgegebener Orientierung sich so züchten lassen, daß eine einzige kristallographische Fläche die ganze lichte Weite der Kapillare ausfüllt. In³ wurden die morphologischen Besonderheiten des elektrolytischen Wachstums der Oktaederfläche von Silbereinkristallen beschrieben. In derselben Arbeit wurde auch eine Methode gegeben, die es ermöglicht die an der Fläche mündenden Schraubenversetzungen zu entwickeln, ihre Oberflächendichte zu bestimmen und ihr Verhalten beim Kristallwachstum zu verfolgen. Weitere Untersuchungen zeigten, daß unter bestimmten Bedingungen, insbesondere an kubischen Flächen, die Oberflächendichte der Schraubenversetzungszentren mit dem Fortschreiten des Kristallwachstums verringert wird, so daß versetzungsfreie* kubische Flächen hergestellt werden können.

Wie weiter unten gezeigt werden soll, eröffnen Elektroden, die aus einer einzigen versetzungsfreien kristallographischen Fläche bestehen, weite Untersuchungsmöglichkeiten, die nicht nur für die Kristallforschung, sondern auch für die elektrochemische Kinetik und für die Aufklärung der Struktur der Doppelschicht an festen Metalloberflächen von ausschlaggebender Bedeutung sein können. Aus diesem Grunde soll das elektrochemische Verhalten solcher Flächen im Folgenden näher beschrieben werden.

2. EXPERIMENTELLER TEIL

Die Einkristallelektroden wurden nach der in^{2,3} beschriebenen Methode erhalten. In Abb. 1 ist die elektrolytische Zelle wiedergegeben. a ist die Kathode, c—die Anode und b—ein Glasröhrchen, das im unteren Teil als eine Kapillare endet, wie dies noch einmal seitlich an der Figur veranschaulicht ist. Die Zelle ist von unten mit einem planparallelen Fenster verschlossen, welches die direkte mikroskopische Beobachtung des in der Kapillare wachsenden Kristalls ermöglicht. Die lichte Weite der Kapillare

* Dieser Begriff soll im weiteren noch präzisiert werden.

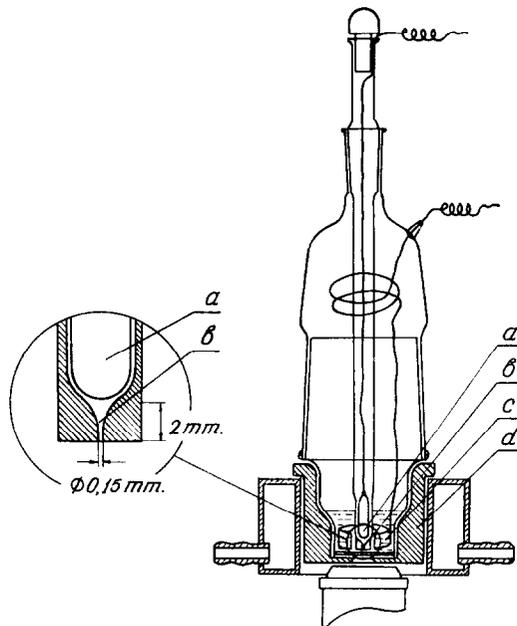


ABB. 1. Elektrolytische Zelle. a, Silbereinkristallelektrode; b, Glaskapillare; c, Silberblechanode; d, Temperierzwischenstück.

beträgt etwa $150\ \mu\text{m}$. Als Keimkristall dient ein Silbereinkristall zylindrischer Form von etwa $2,5\ \text{mm}$ Durchmesser und $20\ \text{mm}$ Länge, der aus einem größeren Einkristall so geschnitten ist, daß die $[100]$ -Richtung parallel zur Achse des Einkristallzylinders liegt. Als Elektrolyt diente sorgfältig gereinigtes $6\ \text{n AgNO}_3$ -Lösung. Die Temperatur betrug 45°C .

Bei Anlegen eines Wachstumsstromes an die Zelle wächst der Keimkristall allmählich in die Kapillare hinein und bildet in der Kapillare einen Einkristallfaden aus, der dieselbe Orientierung besitzt wie der Keimkristall. Bei der oben angegebenen Orientierung des Keimkristalls erscheint unter dem Mikroskop als Frontfläche des wachsenden Kristallfadens eine kubische Fläche.

Die Stromstärke beträgt anfänglich 50 bis $100\ \mu\text{A}$ und wird beim Hineinwachsen des Kristalls in die Kapillare langsam auf 10 bis $20\ \mu\text{A}$ erniedrigt. Eine Überlagerung von Wechselstrom auf den Gleichstrom begünstigt das Kristallwachstum. Die Wechselstromamplitude muß dem entsprechenden Zustand der Oberfläche des wachsenden Kristalls angepasst werden und liegt normalerweise zwischen 20 und $100\ \mu\text{A}$. Die Anwendung von Wechselstrom ist für die Verringerung von Defekten und Versetzungen und für die Ausbreitung der Frontfläche von entscheidender Bedeutung. Wenn die Frontfläche die ganze lichte Weite der Kapillare ausgefüllt hat, kann die Wechselstromamplitude auf einen Wert von etwa $20\ \mu\text{A}$ erniedrigt werden. Unter diesen Bedingungen verringert sich die Zahl der Schraubenversetzungen, und schon bevor die Frontfläche die Mündung der Glaskapillare erreicht hat, weist sie normalerweise keine durch Stromimpulse nachweisbare² Schraubenversetzungen. Der Wechselstrom kann jetzt allmählich ausgeschaltet werden und der Gleichstrom muß auf einen Wert

von 0,1 bis 0,5 μA (gleich 0,5 bis 2,5 mA/cm^2) erniedrigt werden. Daß an der Kristallfläche keine Schraubenversetzungszentren vorhanden sind, erkennt man schon daran, daß die Fläche unter diesen Bedingungen ohne Ausbildung von Wachstumspyramiden vollkommen glatt weiterwächst. Die Kristallfläche läßt sich dabei stundenlang weiterwachsen, muß jedoch unter ständiger Kontrolle bleiben, da zeitweilig dickere Schichten gebildet werden, welche die Kristallfläche vergrößern können (s. z.B. Abb. 3). Die Elektrode läßt sich auch ohne weiterzuwachsen durch Anlegen einer kleinen negativen Spannung von etwa 2 bis 5 mV, wie weiter unten noch zu begründen ist, für eine längere Zeit konservieren.

Das elektrochemische Verhalten von diesen versetzungsfreien einflächigen Einkristallelektroden wurde unter galvanostatischen und potentiostatischen Bedingungen, sowie unter Anwendung von Impulsmethoden untersucht.

3. EXPERIMENTELLE ERGEBNISSE UND DISKUSSION

3.1. *Wachstum unter galvanostatischen Bedingungen*

Beim Einschalten eines kleinen Gleichstromes (etwa 0,5 mA/cm^2) steigt die Überspannung auf einen Wert von 7 bis 12 mV und beginnt periodisch zu schwanken, wie dieses aus Abb. 2 zu ersehen ist. Diese Schwankungen sind für eine versetzungsfreie Fläche sehr charakteristisch und verschwinden sofort, wenn aus irgendwelchen Gründen eine mikroskopisch sichtbare Wachstumsstufe an der Oberfläche gebildet wird (Abb. 3). Offenbar sind die erwähnten Schwankungen durch Keimbildungserscheinungen bedingt: Beim Einschalten des Wachstumsstromes steigt die Überspannung, da keine Wachstumsstellen an der Oberfläche vorhanden sind, wo die abgeschiedenen Atome (Adionen) in das Kristallgitter eingeordnet werden können. Mit der Erhöhung der Überspannung, die ja mit der Übersättigung verbunden ist, wird die zweidimensionale Keimbildungswahrscheinlichkeit immer größer. Erreicht die Überspannung einen kritischen Wert, so entsteht an der Oberfläche der Keim einer neuen Netzebene. Die nachfolgende allmähliche Ausbreitung der neuen Netzebene über die wachsende Fläche verursacht ein Fallen der Überspannung, und zwar in dem Maße, wie die Länge der wachsenden monoatomaren Stufe vergrößert wird. Erreicht schließlich die wachsende Netzebene die Berandung der Fläche, so muß die Überspannung wiederum bis zum kritischen Wert anwachsen und der Vorgang beginnt von neuem.

Aus der Periode dieses Schwankungsvorganges und der entsprechenden Stromdichte läßt sich die Dicke der auf der Fläche wachsenden Schicht berechnen. Die experimentellen Daten ergeben eine monoatomare Schicht. Die Steigerung der Stromdichte bedingt eine Verminderung der Schwankungsperiode in umgekehrtem Verhältnis (Abb. 2 a, b und c), was beweist, daß das Flächenwachstum, unabhängig von der Stromdichte, über monoatomare Schichten erfolgt.

Manchmal, insbesondere bei größeren Stromstärken, breiten sich über die wachsende Fläche sichtbare Stufen aus, welche das oben entworfene Bild gut makroskopisch veranschaulichen. Dies sieht man in Abb. 3 a und b, welche zwei Stadien der Ausbreitung einer solchen Stufe wiedergibt. Dabei beobachtet man dieselben Stromschwankungen (Abb. 4), wie die oben beschriebenen, die jetzt sichtbar mit der Entstehung und der Ausbreitung der dicken Schicht über die wachsende Fläche verbunden sind.

Diese Befunde beweisen, daß unter den erwähnten Bedingungen, das Kristallwachstum über einatomare Schichten verläuft, wobei die Bildung der neuen Schicht einen Aktivierungsvorgang darstellt. Für die Bildung von neuen Schichten bestehen prinzipiell drei Möglichkeiten:

- a. Keimung von neuen Netzebenen an der atomarglatten Oberfläche (reine zweidimensionale Keimbildung).
- b. Keimung von neuen Netzebenen an dem Berührungsrand mit den Wänden der Glaskapillare.
- c. Keimung an einer einatomaren Stufe, die zwei benachbarte Schraubenversetzungen entgegengesetzten Sinnes verbindet.

Welcher von diesen drei Mechanismen für den Wachstumsvorgang maßgebend ist, kann nur auf Grund des bisher beschriebenen nicht entschieden werden. Aus diesem Grunde, besonders im Hinblick auf die letzte Möglichkeit, muß auch die Bezeichnung "versetzungsfrei" nur bedingt aufgefaßt werden.

Aus den angeführten Potential-Zeitkurven (Abb. 2) folgt auch, daß die kritische Überspannung, bei welcher die Keime neuer Netzebenen entstehen, d.h. die Spannungsmaxima, im wesentlichen von der Stromdichte unabhängig sind. Das entspricht einer sehr steilen Abhängigkeit der Bildungswahrscheinlichkeit neuer Keime von der Überspannung in der Nähe der kritischen Überspannung, was für die Keimbildungsvorgänge im allgemeinen sehr charakteristisch ist. Der beobachtete kritische Wert von etwa 10 mV läßt eine kritische Übersättigung von etwa 50% berechnen. Dieser Wert liegt dem allgemein für die kritische Übersättigung bei zweidimensionaler Keimbildung abgeschätzten Wert⁴ sehr nahe.

3.2 Wachstum unter potentiostatischen Bedingungen

Wir sahen bereits, daß für das Weiterwachsen der versetzungsfreien Fläche der einflächigen Einkristallelektrode eine Mindestüberspannung von etwa 10 mV notwendig ist, damit neue Netzebenen mit genügender Häufigkeit entstehen können. Dementsprechend fließt beim Anlegen an der Elektrode einer kleinen negativen Spannung von etwa 0 bis 7 mV, abgesehen vom kleinen kapazitiven Ladungsstrom, zunächst kein Wachstumsstrom. Erst wenn ein bestimmter Spannungswert überschritten wird, der im Mittel zwischen 8 und 12 mV liegt, beginnt ein mit der Zeit in weiten Grenzen veränderlicher Strom zu fließen. Bei allzugroßen Stromwerten erfolgt eine sichtbare Veränderung der Kristallfläche unter Bildung von dicken Wachstumsschichten, oder gegebenenfalls von Wachstumspyramiden, die auf das Entstehen neuer Schraubenversetzungen hindeuten. Um die Oberfläche in dem ursprünglichen Zustand wiederherzustellen, muß in solchen Fällen die Elektrode gemäß Punkt 2. eine gewisse Zeit von neuem bearbeitet werden.

Im Gebiete kleiner Überspannungen (0 bis 7 mV) ist die Elektrode vollkommen elektrisch gesperrt, da Keime neuer Netzebenen nicht entstehen können. Der Sperrwiderstand wurde auf etwa 10 mohm (d.h. höher als $2 \cdot 10^3$ ohm. cm²) abgeschätzt. Das bedeutet, daß die Elektrode sich in diesem Potentialbereich als eine idealpolarisierbare Elektrode verhält. In diesem Sinne stellt die versetzungsfreie einflächige Einkristallelektrode eine ideale Elektrode für Doppelschichtuntersuchungen, zumal es noch eine genau definierte atomarglatte Oberfläche besitzt.

3.3 Keimung und Wachstumsgeschwindigkeit neuer Netzebenen

Die versetzungsfreien einflächigen Einkristallektroden ergeben eine Möglichkeit zur Untersuchung der Entstehungs- und Wachstumskinetik von zweidimensionalen Keimen. Zu diesen Zwecken können die von Kaischew, Scheludko und Blisnakov entwickelten Methoden angewandt werden. Im Prinzip bestehen diese Methoden in der Anlegung an eines Spannungsimpulses die Zelle, wobei die Verzögerungszeit bis zur Bildung des ersten Keimes gemessen wird. Der Zeitpunkt der Keimbildung wird durch den plötzlichen Abfall der Zellenspannung angezeigt, wenn der Spannungsimpuls über einen passend gewählten Vorwiderstand angelegt wird, oder durch den Stromdurchbruch, wenn der Strom direkt gemessen wird.⁵ Diese Verzögerungszeit wird dem Kehrwert der Keimbildungswahrscheinlichkeit proportional gesetzt und nach der bekannten Volmerschen Beziehung⁶ als Funktion der Spannungsamplitude analysiert. Es stellte sich jedoch heraus, daß in unserem Falle die Wachstumsgeschwindigkeit der neugebildeten Netzebenen sehr klein ist und mit der verhältnismäßig großen Doppelschichtkapazität die Spannungsänderung der Elektrode so langsam verlaufen läßt, daß keine Indikation für das Moment der Keimbildung gewonnen werden kann. Aus diesem Grunde sollte die von Scheludko und Blisnakov⁷ modifizierte Impulsmethode angewandt werden.

Die Elektrode wird mit einer Spannung von 5 bis 8 mV gesperrt (s. Punkt 3.2.) Das in den Stromkreis eingeschaltete registrierende Galvanometer RG (Abb. 5) registriert zunächst keinen Strom. Durch den Impulsgenerator IG wird ein einzelner

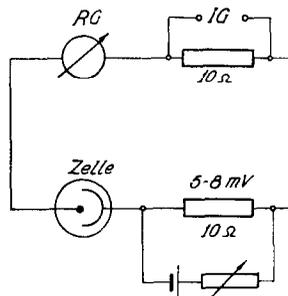


ABB. 5. Elektrisches Schema der Anordnung für die Untersuchung der zweidimensionalen Keimbildung bei konstantem Potential. IG—Impulsgenerator; RG—registrierendes Galvanometer.

Spannungsimpuls an die Zelle angelegt. Überschreitet die Dauer des Spannungsimpulses bei einer vorgegebenen Spannung eine bestimmte Zeit, so registriert das Galvanometer einen Strom, der in einigen Sekunden ein Maximum durchläuft und wieder auf Null fällt (Abb. 6). Dieser Vorgang kann beliebig oft wiederholt werden, da der Ausgangszustand der Oberfläche durch die Sperrspannung ständig wiederhergestellt wird.

Wir wollen uns zunächst der Form dieser Stromzeitkurven zuwenden, die, wie wir sehen werden, Auskunft über Zahl, Wachstumsform und Entstehungsort der Keime ergeben kann. Die graphische Integration dieser Kurven ergibt zunächst eine abgeschiedene Metallmenge, die derjenigen einer einatomaren Schicht entspricht. Das beweist vorläufig, daß durch den Spannungsimpuls nur eine einzige Netzebene



Abb. 6. Stromzeitkurven bei konstantem Potential ($\eta = 6$ mV) nach einem Überspannungsimpuls ($\eta = 13$ mV, $\tau = 1$ ms), bei welchem ein zweidimensionaler Keim entstanden ist. Der Zeitpunkt der Impulsanlegung ist mit Pfeil markiert.

zum Aufbau gelangt ist. Die Zahl der während des Impulses gebildeten Keime bleibt jedoch unbestimmt, da mehrere zweidimensionale Keime, die in derselben Oberflächenebene der Kristallfläche entstanden sind, ebenfalls den Aufbau einer einzigen Schicht hervorrufen können. Wählen wir jedoch bei einer vorgegebenen Spannungsamplitude die kleinste Dauer des Impulses, bei welcher im Mittel in der Hälfte der Fälle ein Stromdurchgang dem Impuls folgt, so ist es sehr wahrscheinlich, daß während des Impulses nur ein einziger Keim entstanden ist.

Die Form der Stromzeitkurven läßt außerdem weitere Aussagen über die gestellte Frage machen. Wir können ohne weiteres annehmen, daß bei einem konstanten Potential die Stromstärke i der Perimeter der wachsenden neugebildeten Schicht proportional ist,

$$i = k\eta L, \quad (1)$$

wo η die Überspannung bedeutet und k [$\text{ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$] die effektive spezifische Leitfähigkeit der einatomaren Wachstumsstufe darstellt. Bei einer bekannten zeitlich konstanten symmetrischen Form der Wachstumsschicht läßt sich der Perimeter als Funktion den Radius r des eingeschriebenen Kreises darstellen:

$$L = L(r). \quad (2)$$

Die normale Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Randes ist durch dr/dt definiert und ist dem Strom pro Einheit des Perimeters proportional. Da jedoch nach (1) bei einer konstanten Überspannung i/L konstant ist, so ist r eine lineare Funktion der Zeit

$$r = A_\eta t, \quad (3)$$

wo die Konstante $A_\eta = fk\eta/ze_0$ außer die Überspannung, noch die spezifische Leitfähigkeit k des Randes und die Fläche f , die einem Bauelement in der betrachteten Oberflächenebene zukommt, enthält. Aus diesen drei Gleichungen läßt sich die Stromstärke als Funktion der Zeit darstellen. Die Funktion $L(r)$ beginnt von dem Zeitpunkt an, wo einer der Ränder die Flächenbegrenzungen berührt, auch noch von den Koordinaten des Entstehungsortes und vom inneren Radius R der die Fläche begrenzenden Glaskapillare abzuhängen. Aus diesem Grund ist es zweckmäßig, die

dimensionslosen Parameter $\rho = r/R$ und $\lambda = L/R$ einzuführen. Dann ist die Stromstärke durch

$$i = Rk\eta\lambda(\rho) \tag{4}$$

mit $\rho = A_{\eta}t/R$ gegeben. Die $\lambda(\rho)$ -Funktion wurde für drei Fälle berechnet.

Fall 1 (Abb. 7): Die Form der wachsenden neuen Schicht ist ein Kreis. Die Koordinaten des Entstehungsortes sind aus Gründen der angenommenen Kreis-symmetrie nur durch den Abstand^a vom Zentrum der Kapillare gegeben. Wir können auch hier den dimensionslosen parameter $\alpha = a/R$ einführen. Die $\lambda(\rho)$ -Funktion ist dann durch

$$\begin{aligned} \lambda &= 2\pi\rho && \text{für } 0 \leq \rho \leq 1 - \alpha \\ \lambda &= 2\rho \left(\pi - \arccos \frac{1 - \alpha^2 - \rho^2}{2\alpha\rho} \right) && \text{für } 1 - \alpha \leq \rho \leq 1 + \alpha \end{aligned} \tag{5}$$

gegeben.

Fall 2 (Abb. 8): Die Form der neuen wachsenden Schicht ist ein Quadrat, Entstehungsort und Orientierung—wie in der Figur:

$$\lambda = 2 \left(\rho + \sqrt{\left[\frac{1}{2} + \sqrt{(2)\rho - \rho^2} \right] - \frac{1}{\sqrt{(2)}}} \right) \text{ für } 0 \leq \rho \leq \sqrt{(2)}, \tag{6}$$

$$\lambda = 4 \sqrt{\left[\frac{1}{2} + \sqrt{(2)\rho - \rho^2} \right]} \text{ für } \sqrt{(2)} \leq \rho \leq 1 + \frac{1}{\sqrt{(2)}}.$$

Fall 3 (Abb. 9): Die Form der neuen wachsenden Schicht ist ein Quadrat, Entstehungsort und Orientierung—wie in der Figur:

$$\begin{aligned} \lambda &= 2(2\rho - 1 + \sqrt{[1 - \rho^2]}) && \text{für } 0 \leq \rho \leq 1, \\ \lambda &= 2\sqrt{(2\rho - \rho^2)} && \text{für } 1 \leq \rho \leq 2. \end{aligned} \tag{7}$$

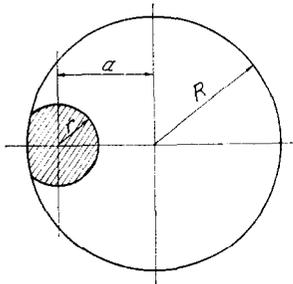


ABB. 7. Wachstumsparameter einer kreisförmigen zweiseitigen Schicht (Fall 1).

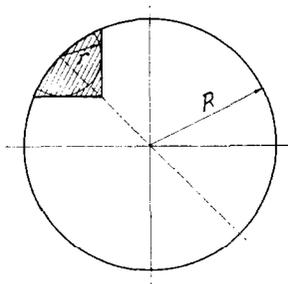


ABB. 8. Wachstumsparameter einer quadratförmigen zweiseitigen Schicht (Fall 2).

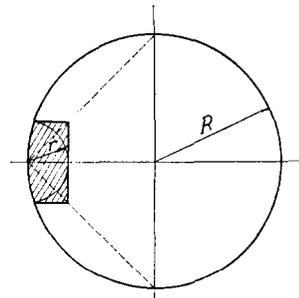


ABB. 9. Wachstumsparameter einer quadratförmigen zweiseitigen Schicht (Fall 3).

In Abb. 10 ist die $\lambda(\rho)$ -Funktion für den Fall 1 mit verschiedenen Werten von α und in Abb. 11 ist dieselbe Funktion für die drei berechneten Fälle mit $\alpha = 1$ graphisch wiedergegeben. Der Vergleich zwischen den experimentell erhaltenen Kurven (Abb. 6) mit den berechneten ergibt eine überraschende Ähnlichkeit, wenn man die sehr vereinfachenden Annahmen der Berechnung berücksichtigt.

- Diese Ähnlichkeit läßt zwei wichtige Folgerungen für die Keimbildung ziehen:
1. Unter den erwähnten Bedingungen entstehen hauptsächlich einzelne Keime.
 2. Die verschiedenen Formen der Stromzeitkurven zeigen, daß für die Keimbildung keine bevorzugte ("aktive") Stellen vorhanden sind.

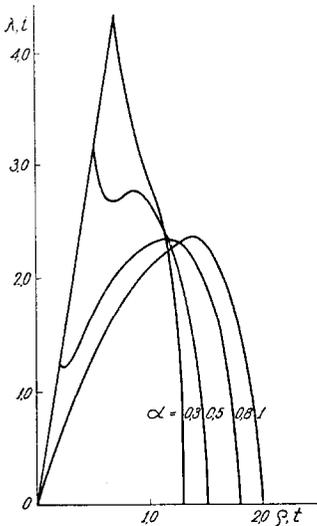


ABB. 10. Berechnete Stromzeitkurven. Fall 1 (Abb. 7) für verschiedene α -Werte.

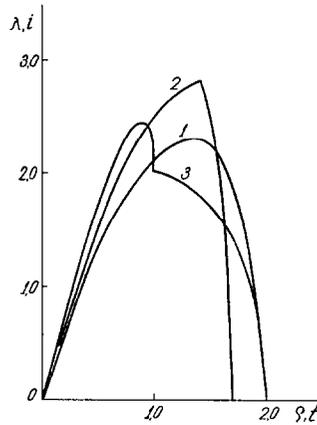


ABB. 11. Berechnete Stromzeitkurven. 1, Fall 1 (Abb. 7) mit $\alpha = 1$; 2, Fall 2 (Abb. 8); 3, Fall 3 (Abb. 9).

Die letzte Folgerung könnte als ein Beweis für eine reine zweidimensionale Keimbildung angesehen werden und gäbe somit eine Antwort auf die in 3.1 gestellten Fragen.

Der Anfangsneigungskoeffizient, das Maximum und die Dauer der Stromzeitkurve können zur Bestimmung der Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Wachstumsfronten und zur Bestimmung der spezifischen Leitfähigkeit k der einatomaren Wachstumsstufen herangezogen werden.

Eine sehr wichtige Tatsache ist außerdem, daß die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Wachstumsstufen relativ klein ist. Das folgt unmittelbar aus der Tatsache daß die Oberfläche nach der Bildung eines Keimes in Sekunden ausheilt (Abb. 6). Die lineare Kristallisationsgeschwindigkeit wird also durch die Ausbreitungsgeschwindigkeit der neugebildeten Netzebenen und nicht durch die Bildungsgeschwindigkeit neuer Netzebenen limitiert.

3.4. Geschwindigkeit der zweidimensionalen Keimbildung

Zur Untersuchung der Abhängigkeit zwischen Keimbildungswahrscheinlichkeit und Überspannung, die nach der Volmerschen Gleichung Aussagen über die Keimbildungsarbeit und die kinetischen Konstante machen läßt, wurde mit der bereits beschriebenen Anordnung (Abb. 5) wie folgt verfahren. Die Impulsdauer wurde bei einer vorgegebenen Spannung von Impuls zu Impuls langsam erhöht, bis nach dem Verlauf des Impulses das Galvanometer einen Stromfluß anzeigte. Die Zeitdauer des Impulses wurde nun so eingestellt, daß Impulse mit und ohne Stromfluß gleich

oft erhalten werden, Da, wie wir gezeigt haben, unter diesen Umständen nur ein einziger Keim während der Zeitdauer τ des Impulses entsteht, kann $1/\tau$ der Bildungswahrscheinlichkeit zweidimensionaler Keime proportional gesetzt werden, oder aus der Volmerschen Beziehung⁶

$$\log \tau = \log k_1 + \frac{k_2}{\eta}.$$

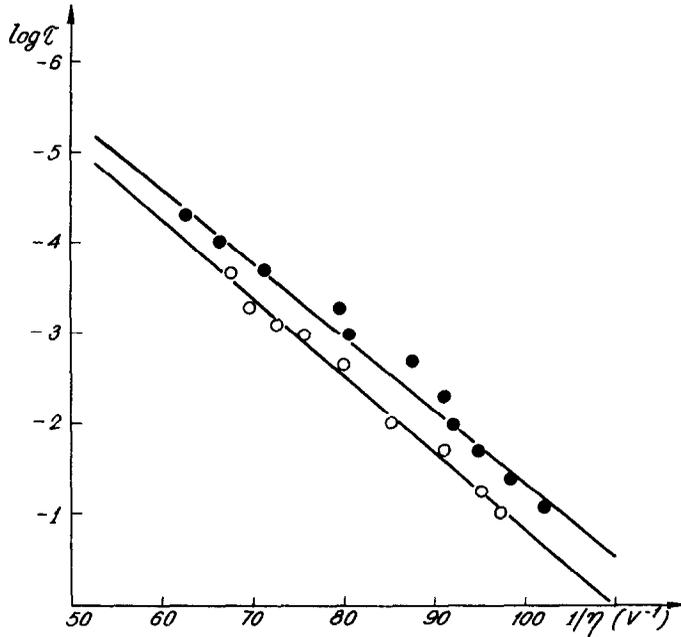


ABB. 12. Logarithmus der für die Bildung des ersten Keimes notwendigen Zeit als Funktion der reziproken Überspannungsamplitude des Impulses an einer versetzungsfreien (100)-Fläche.

In Abb. 12 ist die experimentell erhaltene $\log \tau/1/\eta$ -Abhängigkeit für zwei verschiedene Elektroden wiedergegeben. Die Überspannung wurde durch Addition der Spannungsamplitude des Impulses zu der Sperrspannung, bezogen auf das Potential des stromlosen Zustandes in Anwesenheit einer Wachstumsstufe bestimmt. Die erhaltene Gerade läßt folgern, daß die Volmersche Beziehung erfüllt ist. Der Neigungskoeffizient dieser Geraden läßt die spezifische Randenergie nach

$$\kappa = \left(\frac{A_k e_0 \eta}{4f} \right)^{1/2} = \left(\frac{2,3kT e_0 k_2}{4f} \right)^{1/2},$$

oder, bei einer gegebenen Überspannung, die Keimbildungsarbeit nach

$$A_k = \frac{2,3kT}{\eta} k_2,$$

oder die Zahl der Atome die den Keim bei der gegebenen Überspannung bilden nach

$$n = \frac{A_k}{\eta e_0}$$

berechnen, wo e_0 die elektrische Elementarladung und f die Fläche pro Atom in der (100)-Ebene bedeuten. Die erhaltenen Zahlenwerte sind als Mittelwerte von den zwei Kurven, wie folgt:

spezifische Randenergie	$2,1 \cdot 10^{-6}$ erg. cm^{-1}
Keimbildungsarbeit (bei 10 mV)	$8,6 \cdot 10^{-13}$ erg
Zahl der Atome eines Keimes (bei 10 mV)	53.

Die Ergebnisse aus den beiden untersuchten Elektroden unterscheiden sich in Bezug auf diese Daten um weniger als 2%. Aus der spezifischen Randenergie kann die spezifische Grenzflächenenergie der Phasengrenze $\text{Ag}_{(100)}/\text{AgNO}_{3(6n)}, \text{H}_2\text{O}$ nach $\sigma = \kappa/h$, wo h die Höhe einer einatomaren Stufe auf der (100)-Ebene ist, auf etwa 100 erg. cm^{-2} abgeschätzt werden.

LITERATUR

1. R. KAISCHEW, G. BLISNAKOV und A. SCHELUDKO, *Izv. bulg. Akad. Nauk* **1**, 147 (1950).
2. E. BUDEWSKI und W. BOSTANOFF, *Electrochim. Acta* **9**, 477 (1964).
3. E. BUDEWSKI, T. WITANOFF und W. BOSTANOFF, *Phys. Status Solidi* **8**, 369 (1965).
4. F. C. FRANK, *Discuss. Faraday Soc.* **5**, 48 (1949).
5. R. KAISCHEW, A. SCHELUDKO und G. BLISNAKOV, *Izv. bulg. Akad. Nauk* **1**, 137 (1950).
6. M. VOLMER, *Kinetik der Phasenbildung*. Dresden-Leipzig (1939).
7. A. SCHELUDKO und G. BLISNAKOV, *Izv. bulg. Akad. Nauk* **2**, 227 (1952).