

INSTITUT FÜR DEN WISSENSCHAFTLICHEN FILM

*Wissenschaftlicher Film C 701/1956*

Aus dem Physikalischen Institut der Universität Erlangen  
(Prof. Dr. H. FLEISCHMANN)

**Lichtmikroskopische Untersuchungen  
der Oberflächendiffusion  
(Kalium auf Quarz)**

Von  
Dr. H. WEGENER

Mit 4 Abbildungen

GÖTTINGEN 1956

Aus dem Physikalischen Institut der Universität Erlangen  
(Prof. Dr. H. FLEISCHMANN)

## Lichtmikroskopische Untersuchungen der Oberflächendiffusion (Kalium auf Quarz)

Von Dr. H. WEGENER

Kalium kondensiert bei Zimmertemperatur auf einer sehr sauberen Quarzoberfläche im allgemeinen in Form von flüssigen unterkühlten Tröpfchen. Die Kondensation erfolgt an dafür vorbestimmten ortsfesten Stellen der Unterlage, den Kondensationskernen. Jedem Kern läßt sich eine für ihn charakteristische Erstarrungstemperatur zuordnen, bei deren Unterschreitung das an ihm kondensierte Tröpfchen zum Kristall erstarrt. Da die meisten Erstarrungstemperaturen unter  $10^{\circ}\text{C}$  liegen, sind bei Zimmertemperatur nur sehr wenige Kristalle vorhanden. Diese Kristalle wachsen in auffälliger Weise auf Kosten ihrer flüssigen Tröpfchennachbarn. Die Tröpfchen lösen sich dabei in der Quarzoberfläche zu adsorbierten Atomen auf, und diese diffundieren entlang der Oberfläche zu den Kristallen. So entsteht um die Kristalle herum ein lichtmikroskopisch sichtbarer tröpfchenfreier Hof. Der Film zeigt in Zeitrafferaufnahmen dieses Hofwachstum. Eine Reihe von Versuchen demonstriert die Abhängigkeit der Wachstumsgeschwindigkeit von der Schichtdicke und der Temperatur sowie die Auswirkung der Erstarrungstemperatur auf die Struktur des Kondensates.

### I. Allgemeine Vorbemerkungen

Atome, die auf einer festen Unterlage absorbiert sind, weisen oft eine große zweidimensionale Beweglichkeit in der Oberfläche auf. Diese Oberflächenbeweglichkeit, meist Oberflächendiffusion genannt, wurde 1921 von M. VOLMER und J. ESTERMANN [4]<sup>1)</sup> erstmalig experimentell nachgewiesen und in den folgenden Jahren von verschiedenen Verfassern näher untersucht<sup>2)</sup>.

<sup>1)</sup> Siehe Literaturverzeichnis am Ende des Textes.

<sup>2)</sup> Vgl. z.B. DRECHSLER [1]; ausführliche Literaturangaben finden sich in MAYER [2].

Ein auf einer Oberfläche haftendes Atom sieht diese Oberfläche als Energieberge und lagert im allgemeinen in einer Energiemulde (vgl. Abb. 1). Um den Berg zwischen zwei benachbarten Mulden zu überwinden, benötigt es die Platzwechselenergie  $\varepsilon_{pw}$ , um die Oberfläche zu verlassen, dagegen die stets größere Adsorptionsenergie  $\varepsilon_a$ . Nach den Regeln der statistischen Mechanik werden daher unter  $N$  thermischen Stößen, die das Atom von der Unterlage erfährt,  $N e^{-\varepsilon_{pw}/kT}$  zum Platzwechsel und nur  $N e^{-\varepsilon_a/kT}$  zum Verlassen der Unterlage führen. Ein an einer Stelle  $P$  festgestelltes adsorbiertes Atom wird daher bis zu einer anderen Stelle  $Q$  diffundieren, ehe es die Unterlage verläßt. Den mittleren Abstand zwischen  $P$  und  $Q$  nennt man die Diffusionsreichweite  $\bar{r}$ . Wenn  $\bar{r}$  groß gegen alle weiteren in das Problem eingehenden Längen ist, kann man das Verdampfen der adsorbierten Atome in den Dampfraum außer acht lassen und das Atom als nur in der Oberfläche beweglich betrachten.



Abb. 1. Schematische Darstellung der Platzwechselenergie  $\varepsilon_{pw}$  und der Adsorptionsenergie  $\varepsilon_a$

Der vorliegende Film behandelt die Oberflächendiffusion von Kalium auf amorphem Quarz [5]. Als Versuchsgefäß dient eine ausgeheizte, evakuierte und mit einigen Milligramm Kalium gefüllte Quarzglas-küvette. Durch Erwärmen der einen Küvettenhälfte läßt sich das Kalium bequem zur gegenüberliegenden Seite destillieren. Das Kondensat besteht aus unterkühlten flüssigen Tröpfchen und festen Kristallen.

Bei mehrfacher Wiederholung des Versuchs kondensieren die Tröpfchen und Kristalle immer wieder an den gleichen Stellen der Quarzoberfläche [6]. Man nennt diese ausgezeichneten Stellen Kondensationskerne. Dabei handelt es sich entweder um fest auf dem Quarz haftende Spuren eines Fremdstoffes oder auch um strukturelle Unregelmäßigkeiten (z.B. submikroskopische Sprünge) des Quarzes selbst. Zu jedem Kern gehört eine für ihn charakteristische Erstarrungstemperatur  $T_e$ , d.h. ein an dem Kern kondensiertes Tröpfchen erstarrt, sobald seine Temperatur den betreffenden Wert unterschreitet [3] [5]. In dem benutzten Versuchsgefäß lagen die Erstarrungstemperaturen fast alle zwischen  $0^\circ$  und  $10^\circ\text{C}$ , d.i. etwa  $60^\circ$  unter dem Schmelzpunkt des Kaliums ( $63,5^\circ\text{C}$ ).

Ein bei Zimmertemperatur  $T_z$  hergestelltes Kondensat besteht also hier im wesentlichen aus unterkühlten flüssigen Tröpfchen. Nur an den wenigen Kondensationskernen, für die  $T_e$  größer als  $T_z$  ist, sind zu

Kristallen erstarrte Tröpfchen kondensiert. Diese Kristalle wachsen nun in charakteristischer Weise auf Kosten ihrer unterkühlten flüssigen Nachbarn. So entsteht im Laufe der Zeit um die Kristalle herum ein ständig wachsender tröpfchenfreier Hof.

Der Materialtransport von den verschwindenden Tröpfchen zu den Kristallen erfolgt durch Oberflächendiffusion der Kaliumatome entlang der Quarzoberfläche<sup>1)</sup>. Man hat sich vorzustellen, daß die Atome des Tröpfchens (oder Kristalls) direkt in die Quarzoberfläche eintreten können. Diese Fähigkeit des Tröpfchens bzw. Kristalls, „sich gewissermaßen in der Oberfläche aufzulösen“, kann man auf einen zweidimensionalen Lösungsdruck  $\pi$  zurückführen. Der Lösungsdruck eines Tröpfchens ist größer als der eines Kristalls. Daher belegt sich die kondensatfreie Quarzoberfläche am Rande eines Tröpfchens dichter mit adsorbierten Atomen als am Rande eines Kristalls. Bezeichnet man die pro Flächeneinheit adsorbierte Masse als Flächendichte  $\rho$ , so ist also die Flächendichte am Tröpfchenrand ( $\rho_{Tr}$ ) größer als am Kristallrand ( $\rho_{Kr}$ ). Das führt zu einem Dichtegefälle grad  $\rho = (\rho_{Tr} - \rho_{Kr}) \cdot f$  — wobei  $f$  eine nur von der örtlichen Verteilung der Tröpfchen und Kristalle abhängige Ortsfunktion ist — und dieses Gefälle schließlich zu einem von den Tröpfchen zu den Kristallen fließenden Oberflächendiffusionsstrom mit der Stromdichte  $-D$  grad  $\rho = -D(\rho_{Tr} - \rho_{Kr}) \cdot f$ .  $D$  bedeutet den Oberflächendiffusions-Koeffizienten. Dieser Diffusionsstrom wird von den Tröpfchen, die den Kristallen am nächsten liegen, gespeist. So entsteht im Laufe der Zeit um den Kristall herum der ständig wachsende tröpfchenfreie Hof. Die Hofbildungsgeschwindigkeit, d. i. der Zuwachs der Hoffläche  $F$  pro Zeit  $t$ , läßt sich nach [5] aus dem Hofdurchmesser  $\Phi$ , dem Durchmesser des kreisförmig angenommenen Zentralkristalls  $\varphi$ , der weiter oben erläuterten Größe  $D(\rho_{Tr} - \rho_{Kr})$  und der pro Fläche kondensierten Masse  $K$  berechnen.  $K$  hängt über die Dichte der Tröpfchen-substanz in einfacher Weise mit der effektiven Dicke des Kondensates zusammen. Man erhält:

$$\frac{dF}{dt} = \frac{2\pi \frac{D(\rho_{Tr} - \rho_{Kr})}{K}}{\ln \frac{\Phi}{\varphi}} \quad (1)$$

Um Gleichung (1) zu prüfen, wird man die Hofbildungsgeschwindigkeit in verschieden dicken Kondensaten bestimmen. Die pro Fläche konden-

<sup>1)</sup> Natürlich werden die Kristalle schon deswegen auf Kosten der unterkühlten Tröpfchen wachsen, weil ihr dreidimensionaler Dampfdruck geringer als der der Tröpfchen ist. Man schätzt jedoch leicht ab, daß die Wachstumsgeschwindigkeit bei Wachstum über die Dampfphase um Größenordnungen geringer sein müßte, als die experimentell beobachtete. Da ferner die mittlere freie Weglänge des Kaliumdampfes bei Zimmertemperatur viel größer als die Gefäßdimension ist, versteht man im Falle des Wachstums über die Dampfphase nicht, warum nur die am Hofrand gelegenen Tröpfchen abgebaut werden.

sierte Masse  $K$  entnimmt man aus Höfen mit dreieckigem Zentralkristall (Abb. 2). Die Kristallmasse  $M$  — mit einem Auflichtmikroskop leicht meßbar — erfüllte ursprünglich den tröpfchenfreien Hof mit der Fläche  $F$ . Mit  $M$  und  $F$  kennt man auch  $K = M/F$ . Der durch Gleichung (1) ausgedrückte Zusammenhang zwischen Hofbildungsgeschwindigkeit und kondensierter Masse pro Fläche wird experimentell bestätigt.

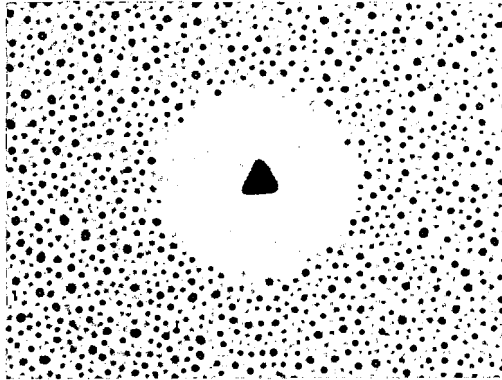


Abb. 2. Tröpfchenkondensat  
mit dreieckigem Kristall und tröpfchenfreiem Hof

Die Hofbildungsgeschwindigkeit ist temperaturabhängig. Sie nimmt, zunächst überraschend, mit wachsender Temperatur ab und verschwindet beim Schmelzpunkt. Da nach Gl. (1) die Hofbildungsgeschwindigkeit der Größe  $D(\rho_{T_r} - \rho_{K_r})$  proportional ist, ist dieses Verhalten jedoch zu erwarten. Am Schmelzpunkt ist die Flächendichte  $\rho$  am Tröpfchen- und Kristallrand gleich groß.  $D(\rho_{T_r} - \rho_{K_r})$  verschwindet also. Geht man zu tieferen Temperaturen, so wächst  $D(\rho_{T_r} - \rho_{K_r})$  und damit auch die Hofbildungsgeschwindigkeit. — Abb. 3 zeigt die aus dem Hofwachstum ermittelte Größe  $D(\rho_{T_r} - \rho_{K_r})$  bei verschiedenen Temperaturen  $T$ .

Aus  $D(\rho_{T_r} - \rho_{K_r})$  läßt sich die eingangs erwähnte Diffusionsreichweite  $\bar{r}$  bestimmen [5]. Man erhält  $\bar{r} = 235 \mu$  bei Zimmertemperatur.  $\bar{r}$  ist daher groß gegen die bei den Versuchen üblichen Hofradien von beispielsweise  $30 \mu$ . Ein Kaliumatom, das vom Hofrand zur Mitte des Hofes diffundiert, erreicht also fast immer den Zentralkristall ohne vorher auf dem Diffusionsweg zu verdampfen<sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> Die mittlere Diffusionsreichweite  $\bar{r}$  spielt eine große Rolle, wenn man das Verdampfen kleiner Tröpfchen betrachtet. Ist  $\bar{r}$  merklich größer als der Tröpfchendurchmesser, so verdampft nur ein geringer Bruchteil des Tröpfchens durch unmittelbaren Übergang der Tropfenatome in den Dampfraum. Die meisten Atome treten zunächst in die Adsorptionsphase ein und diffundieren im Mittel die Strecke  $\bar{r}$ , ehe sie in die Dampfphase übergehen. Dadurch verdampft ein kleines Tröpfchen unter Umständen viel schneller, als man ohne Berücksichtigung der Oberflächenwanderung abschätzt.

Einige der im Film gezeigten Versuche lassen sich am besten an Hand eines Phasendiagramms beschreiben. In Abb. 4 ist der zweidimensionale Lösungsdruck  $\pi$  als Funktion der Temperatur  $T$  schematisch wiedergegeben. Oberhalb der Schmelztemperatur  $T_s$  besteht  $\pi(T)$  aus nur

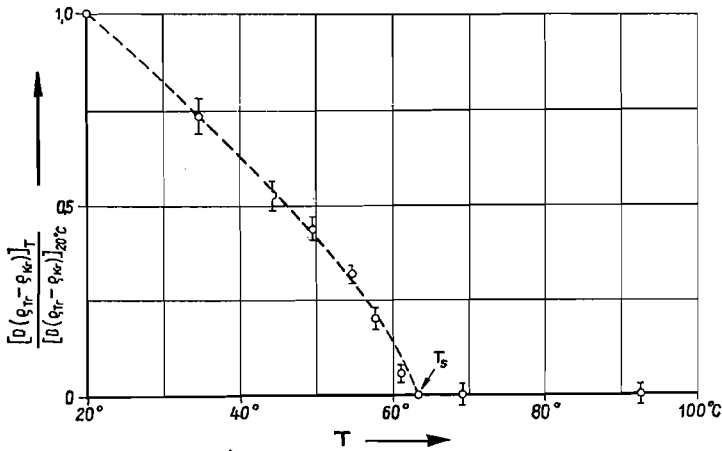


Abb. 3. Temperaturabhängigkeit des Hofwachstums  
Die Hofbildungsgeschwindigkeit ist der Größe  $D(\epsilon_{Tr} - \epsilon_{Kr})$  proportional  
 $T_s$ : Schmelztemperatur

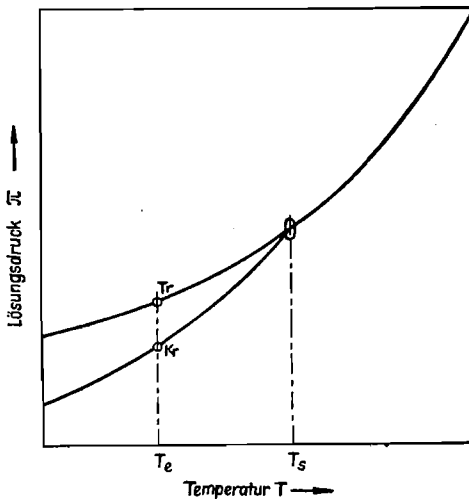


Abb. 4. Der zweidimensionale Lösungsdruck  $\pi$   
als Funktion der Temperatur  $T$   
 $Tr$ : Tröpfchen;  $Kr$ : Kristalle;  $T_e$ : Erstarrungstemperatur  
 $T_s$ : Schmelztemperatur

einem Ast, da dort nur die flüssige Phase existiert. Am Schmelzpunkt verzweigt sich die Kurve. Der untere Zweig gilt für die thermodynamisch stabilen Kristalle, der obere für die unterkühlten flüssigen Tröpfchen. Zu jedem Kondensationskern gehört eine für ihn charakteristische Erstarrungstemperatur  $T_e$ . Kühlt man das am Kern kondensierte Tröpfchen unter  $T_e$  ab, so erstarrt es (Übergang vom oberen zum unteren Ast der Kurve). Um das erstarrte Tröpfchen wieder zu schmelzen, muß man es über den Schmelzpunkt erwärmen. Kühlt man anschließend auf eine Temperatur zwischen Erstarrungs- und Schmelztemperatur ab, so bleibt das Tröpfchen flüssig; es ist also auf den oberen Ast der Kurve zurückgekehrt.

Die Hofbildung läßt sich mit dem Lichtmikroskop beobachten. Der Film wurde unter Verwendung eines normalen Hellfeldmikroskops aufgenommen; das dargestellte Bildfeld hat bei den einzelnen Aufnahmen eine Breite zwischen 0,2 und 0,4 mm. Da das Hofwachstum relativ langsam verläuft, ist es im Film in Zeitraffung wiedergegeben.

## II. Erläuterungen zum Film

### *Wachstum eines Kristalls in einem unterkühlten Tröpfchenkondensat (Hofbildung)<sup>1)</sup>*

Ein Tröpfchenkondensat, das bei einer Auffängertemperatur von 70 °C hergestellt wurde, wird allmählich auf Zimmertemperatur abgekühlt. Dabei erstarren nacheinander zwei Tröpfchen. Sofort nach dem Erstarren beginnt die Hofbildung. Da die Hoffläche etwa linear mit  $t$  anwächst, nimmt der Hofdurchmesser mit  $\sqrt{t}$  zu (typisch für Diffusionsvorgänge!). Der erste Teil zeigt das Hofwachstum bis zum Endzustand, der zweite Teil — in geringerer Zeitraffung als vorher — den Beginn der anfangs relativ rasch verlaufenden Hofbildung. (1. Teil: Dauer 11 Std., Aufnahme­frequenz 2 B/Min., Zeitraffung auf  $1/720$ <sup>2)</sup>; 2. Teil: Dauer 47 Min., Aufnahme­frequenz 30 B/Min., Zeitraffung auf  $1/48$ .)

### *Hofbildung bei verschiedener Tröpfchengröße*

Vor Beginn des Versuches wurde unter Hofbildung ein großer Kristall gezüchtet und dieser durch Erwärmen zu einem großen Tropfen geschmolzen. Darauf wurden Tropfen und Unterlage erneut bedampft. Sobald der große Tropfen erstarrt, beginnt die Hofbildung. Man sieht — nachträglich nebeneinander kopiert — die Hofbildung an der gleichen Küvettenstelle bei zwei verschiedenen Schichtdicken. In der dickeren Schicht mit den größeren Tröpfchen verläuft die Hofbildung langsamer

<sup>1)</sup> Die *Kursiv*-Überschriften entsprechen den Zwischentiteln im Film.

<sup>2)</sup> Die Angaben der Zeitraffung gelten für die normale Vorführgeschwindigkeit von 24 B/s.

als in der dünneren Schicht<sup>1)</sup>. (Dauer 4 Std. 12 Min., Aufnahme­frequenz 2 B/Min., Zeitraffung auf  $\frac{1}{720}$ .)

### *Einfluß der Temperatur*

Zunächst werden die Hofbildungsgeschwindigkeiten gleichdicker Kondensate bei verschiedenen Temperaturen miteinander verglichen (s. auch Abb. 3).

#### *Vergleich 20°C ... 58°C*

Bei 58°C (rechte Bildhälfte) verläuft die Hofbildung merklich langsamer als bei 20°C (linke Bildhälfte). (Dauer 52 Min., Aufnahme­frequenz 15 B/Min., Zeitraffung auf  $\frac{1}{96}$ .)

#### *Vergleich 20°C ... 64°C*

Bei 64°C (0,5°C über dem Schmelzpunkt) steht die Hofbildung still<sup>2)</sup> (rechte Bildhälfte). Daß die Temperatur den Schmelzpunkt überschritten hat, sieht man an der runden Form des ehemaligen, jetzt geschmolzenen Kristalls in der Hofmitte. (Dauer 53 Min., Aufnahme­frequenz 15 B/Min., Zeitraffung auf  $\frac{1}{96}$ .)

### *Entstehung von zusätzlichen Kristallen bei stufenweisem Abkühlen*

Das bei Zimmertemperatur hergestellte Kondensat zeigt nur wenige Höfe, da die Erstarrungstemperaturen fast alle unter der Zimmertemperatur liegen. Durch kurzzeitige Abkühlung auf 8°C erstarren alle diejenigen Tröpfchen, deren Kondensationskerne Erstarrungstemperaturen zwischen 8°C und 20°C besitzen. Erstarrungskriterium ist das Einsetzen der Hofbildung. Nach erneuter kurzzeitiger Abkühlung auf 6°C erstarren alle Tröpfchen an Kernen zwischen 6°C und 8°C. Führt man in dieser Weise fort, so erhält man das „Spektrum der Erstarrungstemperaturen“ [3] [5]. (Dauer 53 Min., Aufnahme­frequenz 15 B/Min., Zeitraffung auf  $\frac{1}{96}$ .)

---

<sup>1)</sup> Diese Aufnahme zeigt — im Gegensatz zu allen anderen — Rubidium- (statt Kalium-) Tröpfchen.

<sup>2)</sup> Bei sehr genauer Beobachtung stellt man auch jetzt noch ein langsames Weiterwachsen des Hofes fest. Der zweidimensionale Lösungsdruck  $\pi$  hängt nämlich — wie auch im dreidimensionalen Fall — von der Tröpfchengröße ab. Dadurch wächst der relativ große Tropfen in der Mitte des Hofes auf Kosten seiner kleineren Nachbarn. Dieses Wachstum erfolgt jedoch — außer in der Nähe des Schmelzpunktes — um Größenordnungen langsamer als die auf den verschiedenen Aggregatzuständen fest-flüssig beruhende Hofbildung [7].



### *Stillstand der Hofbildung nach kurzem Abkühlen auf $-180^{\circ}\text{C}$*

Ein bei Zimmertemperatur hergestelltes Kondensat mit wachsenden Höfen wird nach einiger Zeit kurzzeitig in flüssige Luft getaucht<sup>1)</sup>. Vor der Abkühlung entsprachen die Tröpfchen dem oberen Ast des Phasendiagramms in Abb. 4. Bei der Abkühlung haben alle Tröpfchen ihre Erstarrungstemperatur unterschritten; es erfolgt ein sprunghafter Übergang zum unteren Ast der Kurve. Wenn man nun wieder auf Zimmertemperatur erwärmt, folgen sie dem Gang dieses Kurvenastes. Da jetzt die erstarrten Tröpfchen im gleichen Aggregatzustand sind wie die Kristalle im Hofinneren, steht die Hofbildung natürlich still. (Dauer 1 Std. 47 Min., Aufnahme Frequenz 4 B/Min., Zeitraffung auf  $1/360$ .)

### *Fortsetzung der Hofbildung nach kurzem Erwärmen über den Schmelzpunkt — Erneutes Abkühlen auf $-180^{\circ}\text{C}$*

Das eingefrorene Kondensat wird kurzzeitig über den Schmelzpunkt erwärmt<sup>2)</sup> — dabei werden die Kristalle rund — und wieder auf Zimmertemperatur abgekühlt. Dadurch kehren die kleinen Tröpfchen zum oberen Ast der Kurve zurück. Nur die großen Tropfen, d.h. die ehemaligen Kristalle, unterschreiten ihre Erstarrungstemperatur (Sprung zum unteren Zweig): Die Hofbildung läuft weiter. Nach einiger Zeit wird das Kondensat abermals kurzzeitig abgekühlt. (Dauer 1 Std. 34 Min., Aufnahme Frequenz 4 B/Min., Zeitraffung auf  $1/360$ .)

### *Zusätzliches Aufdampfen von Kalium*

Durch die zweite Abkühlung sind wieder alle flüssigen Tröpfchen in den festen Aggregatzustand geraten. Auf das so präparierte Kondensat wird nun erneut Kalium gedampft. In den Höfen kondensiert es wieder in Form von flüssigen unterkühlten Tröpfchen. Das Kondensat wird jetzt aber außer vom Zentralkristall des Hofes auch vom Hofrand aufgezehrt, da ja die vor der zweiten Aufdampfung schon vorhandenen Tröpfchen durch ihre Vorgeschichte im festen Aggregatzustand sind. (Dauer 3 Std. 24 Min., Aufnahme Frequenz 4 B/Min., Zeitraffung auf  $1/360$ .)

### *Die gleichen Vorgänge im Zusammenhang: Abkühlen — Schmelzen — Abkühlen — Aufdampfen*

Die unter den letzten drei Titeln gezeigten Erscheinungen werden noch einmal an einer anderen Stelle der Oberfläche zusammenhängend gezeigt. (Dauer 7 Std. 40 Min., Aufnahme Frequenz 4 B/Min., Zeitraffung auf  $1/360$ .)

<sup>1)</sup> Die dabei erfolgte Unterbrechung der Filmaufnahme ist im Film durch eine sogenannte Schieblende gekennzeichnet (senkrechte unscharfe Linie, die — hier von links nach rechts — über das Bild wandert).

<sup>2)</sup> Im Film ebenfalls durch eine Schieblende gekennzeichnet.

## Literatur

1. DRECHSLER, M., Adsorption und Diffusion auf Einkristallflächen — Beobachtungen mit dem Feldelektronenmikroskop. Begleitveröffentlichung zu Film C 660 des Inst. f. d. Wiss. Film, Göttingen 1955.
2. MAYER, H., Physik dünner Schichten, Bd. II. Wiss. Verlagsges., Stuttgart 1955.
3. RAU, W., Gefriervorgänge des Wassers bei tiefen Temperaturen. Schr. Dtsch. Akad. Luftfahrtforschg. **8** (1944), S. 65.
4. VOLMER, M., u. J. ESTERMANN, Über den Mechanismus der Molekülabscheidung an Kristallen. Z. Physik **7** (1921), S. 13.
5. WEGENER, H., Quantitative Untersuchung der Oberflächendiffusion von Kalium auf Quarz. Z. Physik **139** (1954), S. 464.
6. WEGENER, H., Wirksamkeit von Kondensationskernen. Z. Physik **140** (1955), S. 473.
7. WEGENER, H., Bestimmung der Oberflächenspannung des Rubidiums aus Erscheinungen der Oberflächendiffusion. Z. Physik **143** (1955), S. 548.

*(Eingegangen am 16. 12. 1955)*