- I Het bepalen van de activiteit van Cu in AlCu-legeringen (samenvatting).
- II Pseudo vijftallige symmetrie bij elektrokristallisatie van Ag op Pt.

Afstudeerverslag van:

H.W. Broodkoorn

Niets uit deze publicatie mag worden vermenigvuldigd en/of openbaar gemaakt d.m.v. druk, fotocopie, microfilm of op welke andere wijze dannook zonder uitdrukkelijke vermelding van de bron.

# Inhoud

## <u>Deel 1</u>

Pag.

			ø
Het bepalen van de activiteit van Cu in AlCuslagos			
ringen op elektrochremische wijze.		*	
( Samenvatting van het verslag van het eerste on			
derzoek ).	1 A		
I Inleiding	1 - 4		
II Uitvoering der experimenten			
III Bespreking der resultaten en conclusios	2 )		
	) ∞ 4		
Deel 2			
Pseudo vijftallige symmetrie bij elektrokristalli-			
satie van zilver op platina.			
I Inleiding	1		•
II Theoretische beschouwingen	2 10		
1. Kiemvorming bij elektrokristallisatie.	2 = 10	۰.	
2. Geometrische modellen ter verklaring van	<u>د</u> ه ()	-	
het groeimechanisme van vijftallige sym-			
metrie.	6 -13		
A. Tetraëder-stapelmodellen van Shozo Inc.	6 - 7		
B. Groeimechanismen op basis van de rela-	0 4 1		
tieve stabiliteit der deeltjes.	7 -12		
C. Gecorrigeerde modellen van S. Ino en	1 -12		
S. Ogawa.	12		
D. De pyramide van Bagley.	13		
3. Enige andere opvattingen over groei en	.,		
morfologie van vijftallige symmetrie.	13-11		
4. Resultaten en theoriën van Pangarov en	• > • 4		
Velinov. •	14-18		
A. Tweelingvorming bij elektrokristallisatie.	11-16		10 IIIII
B. Vijftallige symmetrie als secundair groei-	•4 •0		
proces.	17-18		

		Page	
II	I Experimentele methoden en technieken.	19-23	
	A. De elektrolyse cel.	19-20	
	B. Pulsmethoden elektrisch circuit.	20∞21	
	C. Dubbele pulsmethode.	21-23	
	D. Uitvoering van een experiment.	23	ethi
IV	Experimentele resultaten.	23-35	
	Tabellen en een grafiek.	26-28	
	Foto's.	29-35	
۲,	Discussie en conclusies.	36-44	
VI	Samenvatting.	45-46	
VII	Literatuurlijst.	47=48	

Deel I

"Het bepalen van de activiteit van Cu in AlCu-legeringen op elektrochemische wijze."

Samenvatting van het verslag van het eerste onderzoek.

I Inleiding

De bepàling van de activiteit of activiteitscoëfficiënt werd als volgt gedacht.

We beschouwen het evenwicht aan een Cu-elektrode in een oplossing van  $Cu \rightarrow Cu^{2+}+2e$ , Cu<sup>2+</sup>-ionen : Volgens Nernst geldt voor het potentiaalverschil tussen oplossing en elektrode  $\varepsilon_1 = \varepsilon^0 Cu/Cu^{2+} + \frac{RT}{2^F} \ln \frac{a_{Cu}^{2+}}{a_{Cu}^2}$ (1)waarbij:  $\varepsilon^0 Cu/_{Cu}^2$  = normaal evenwichtspotentiaal = 8316 J per kg mol en per °C. R = absolute temperatuur. Т = 96,5 10<sup>7</sup> Coul/kg eq. F = activiteit van Cu<sup>2+</sup>ionen in oplossing = activiteit van Cu-atomen in zuiver Cu.  $a_{cu/Cu}$  = activiteit van Cu-atomen in zun voor de activiteit a kan worden geschreven:  $a = f_a \cdot c_a$ waarbij : f = activiteitscoëfficient. c = concentratie (van atomen in legering of ionen oplossing). Voor het evenwicht aan een elektrode van een AlCu-legering in een oplossing met dezelfde concentratie aan Cu<sup>2+</sup>ionen zou moeten gelden.  $\frac{\varepsilon_{2}}{\varepsilon_{2}} = \varepsilon_{0}^{0} Cu/Cu^{2+} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{-Cu}{a_{Cu}/ABCu}$ waarbij a<sub>Cu/AlCu</sub> = activiteit van Cu atomen in Al Cu voor zuivere Cu elektrode is a<sub>Cu/Cu</sub> voor AlCu elektrode is a<sub>Cu/</sub>AlCu. Uit (1) en (2) is dan af te leiden:  $\epsilon_1 - \epsilon_2 = \frac{RT}{2F} \ln a_{Cu/AlCu} = \frac{0.059}{2} \log a_{Cu/AlCu}$ (3)(bÿ25°C)  $\varepsilon_{2} > \varepsilon_{1}$ Hieruit volgt: De elektrodepotentiaal van de legeringselektrode is dus positiever dan die van de zuivere Cu elektrode. Uit betrekking (3) zou de activiteit van Cu in een AlCu legering rechtstreeks af te leiden zijn na potentiaalmetingen. Er treden echter enige complicaties op, De normaalevenwichtspotentialen voor  $Al/_{Al}^{3+}$  en Cu/<sub>Cu</sub><sup>2+</sup> zijn respectievelijk

$$\epsilon^{0}_{Cu/_{Cu}^{2+}} = +0,34 V$$
  
 $\epsilon^{0}_{A1/_{A1}^{3+}} = -1,66 V.$ 

Gezien het grote verschil in  $\epsilon^0$ -waarden voor beide systemen is het te verwachten dat pp een AlCu-elektrode in een CuSO<sub>4</sub> - oplossing ( $\ll$ 4% Cu) zich onmiddellijk Cu zal afzetten waardoor die elektrode bedekt wordt met een laag Cu en zich hierdoor in elektrochemisch opzicht als een Cu-elektrode zal gaan gedragen, hetgeen de activiteitsmeting belemmert ( $\epsilon_1 = \epsilon_2$ ). Ten gauer van de optredende redox reacties  $2H^{+} + e \rightarrow H_{2}$  en  $0_{2}^{+} + 2H_{2}^{-}0 + 4e \rightarrow 40H^{-}$  of  $0_{2}^{+} + 4H^{+} + 4e \rightarrow 2H_{2}^{-}0$  (afhankelijk van de p H); alsmede de lage Flade-potentiaal van Al zullen de oppevlakken van Al en AlCu gepassiveerd worden. Er wordt een beschermende film van  $Al_2O_3$  of  $Al_2O_3H_2O_3$ evormd. Bij toenemende dikte hiervan zal de vormingsnelheid van het oxide  $V_f (= \frac{dx}{dx})$  afnemen omdat diffusie van Al<sup>3†</sup> en O<sup>2</sup> ionen door de dikker wordende nauwsluitende laag steeds moeilijker wordt. Wanneer de reactie praktisch tot stilstand is gekomen en de vormingsnelheid  $v_{f}$  gelijk geworden is aan de chemische oplossnelheid  $v_{d}$  dan is een stationaire toestand bereikt (passivering). Uit de literatuur was gebleken dat in gebufferde oplossingen met pH = 7 de passivering optimaal is dat wil zeggen de potentiaal van de Al en AlCu elektroden zijn dan het meest positief: 63 - 0,1 V (t.o.v. de N.H.E.) Het was de bedoeling dat zich geen Cu zou afzetten op de AlCu-elektrode. Dit zou kunnen worden bereikt met behulp van een zéér lage gebufferde Cu $^{2+}$ concentratie waarbij de potentiaal aan de Cu-elektrode beneden - 0,1 V zou komen te liggen, waardoor de AlCu-elektrode (evenals een Al-elektrode) zich als het ware edeler zou gedragen dan de Cu-elektrode. Dit zou het geval zijn voor:  $C_{Cu}^{2+} = a_{Cu}^{2+} < 10^{-15}$  gion/2

#### II Uitvoering der experimenten.

Om een zeer lage gebufferde Cu<sup>2+</sup>-ionenconcentratie te kunnembereiken werd gedacht aan zeer krachtige complexbinders van Cu<sup>2+</sup>-ionen. Bepaalde organische zuren en basen; meestal met -NH<sub>2</sub>-groepen konden bij P.H = 7 theoretisch voldoen. Aan de voorwaarde C. 2+4  $10^{-15}$  g ion/

p H = 7 theoretisch voldoen. Aan de voorwaarde  $C_{gu}^{2+} < 10^{-15}$  g ion/<sub>1</sub>. Nevenvoorwaarde was dat ze geen complexen met Al<sup>3+</sup> mochten vormen. Met een aantal geselecteerde complexvormers waarvan geen melding was gemaakt van Al<sup>3+</sup> complexen werd een serie titraties uitgevoerd om de geschiktheid

₽2°

te bepalen. De Al, AlCu en Cu elektroden werden in een 0,01 M of 0,05 M oplossing van de complexvormer geplaatst welke, was gebufferd op pH = 7 ( met K  $H_2PO_4$  en  $N_aOH$ ) waarna uit een buret getitreerd werd met een 0,06 M resp. 0,3 M  $CuSO_4$ -oplossing. Telkens werd ongeveer 20 ml toegevoegd in stappen van ca. 1 ml. Bij iedere stap werd de elektrode potentiaal t.o.v. een AgCLreferentieëlektrode (ca 180m t.o.v. NHE) WAV. een compensater bepaald, waarbij werd gewacht (5 min.-30 min.) tot de potentiaal geen merkbaar verloop meer vertoonde;, (voor een uitvoerige weergave der resultaten: zie het volledig rapport).

### III Bespreking der resultaten en conclusies,

Uit de resultaten (zie volledig verslag) bleek dat geen van de onderzochte complexbinders voldeed aan de verwachtingen.

Er zijn bovendien nog een aantal bezwaren tegen deze methode van activiteitsbepaling te vermelden. De potentiaalinstelling aan den Al en AlCu elektrode (in dit geval bij pH = 7 en een zéér lage  $C_{Cu}^{2+}$ ) is geen evenwichtstoestand maar een stationaire toestand, in belangrijke mate door kinetische faktoren bepaald.

Vroeger dacht men door het meten van elektrode-potentialen de fasendiagrammenn van binaire legeringen te kunnen construeren. De vorming of het verdwijnen wan een nieuwe fase in een legering gaat echter niet gepaard met een scherpe verandering in de potentiaal-samenstellingskromme.

Anderzijds kan een verandering in de oppervlaktegesteldheid ten gauage van het gedeeltelijk oplossen van de anodische fase of een verandering in stabiliteit van de beschermende films wel een sterke verschuiving van de potentiaal veroorzaken.

Het aantal faktoren dat de potentiaalinstelling bepaalt laat niet direct een voorspelling toe omtrent de aard van de potentiaal-samenstellingskromme, welke een vrij gecompliceerd verloop kan hebben.

Uit een bepaalde potentiaalinstelling kan dus bij voorbaat geen conclusie worden getrokken omtrent de samenstelling <u>en</u> de activiteiten van de legeringsbestanddelen welke hier weer mee samenhangen.Het Al wordt gepassiveerd doordat zich een mengpotentiaal instelt in het passieve gebied, waarbij de reaktie 2 Al + 3  $H_2^{0} \Rightarrow Al_2^{0}_3 + 6 H^{\dagger} + 6e$  als anodische reaktie optreedt en de reaktie van  $O_2 (O_2 + 2 H_2^{0} + 4e \rightarrow 4 0H^{-})$  als kathodische reaktie (bij pH=7 is de snelheid van de  $H_2^{-}$ ontwikkeling te gering om als kathodische reaktie op te treden).De ligging van de mengpotøwordt bepaald door de mate van anodische en kathodische polarisatie. Met betrekking tot de invloed van enige procenten Cu in een AlCu legering kan het volgende worden opgemerkt:

De aanwezigheid van Cu vergroot het aantal kathodische plaatsen aan het oppervlak. Behalve hierdoor wordt de kathodische reaktie nog bevorderd door de lage overspanning van de waterstofontwikkeling aan Cu. In dit geval zijn er dus twee kathodische reakties waardoor de instelling van de mengpotentiaal zal veranderen.

\_\_\_\_De aanwezigheid van Cu vergroot de strukturele inhomogeniteit van het oppervlak en belemmert hierdoor de regelmatige opbouw van de filmlaag. (passiverende werking!). Hierdoor wordt de anodische reaktie versneld en verschuift ook de mengpotentiaal.

Enige andere belangrijke faktoren i.v.m. de potentiaalinstelling aan een AlCu-elektrode zijn nog.

De afwezigheid van een duidelijk verband tussen de mengpotentiaal en de graad van inhomogeniteit(zoals de aanwezigheid van enige % Cu en de verdeling hiervan) wordt veroorzaakt door de zuurstofconcentratiecellen aan het Al welke het effect van Cu overschaduwen.

In de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> filmlaag ontstaan poriën en tengevolge hiervan film-poriecellen waardoor de "overall" potentiaal een gemiddelde wordt voor al deze cellen. Ook de invloed hiervan mag belangrijker worden geacht dan de activiteit van Cu. In de poriën kan bovendien nog adsorptie van inhibitoren optreden. De bij deze experimenten aanwezige fosfaationen en organische verbindingen met polaire atoomgroepen kunnen als zodanig fungeren.

Conclusië:

De activiteit van Cu in een AlCu-legering zal zeker invloed uitoefenen op de potentiaalinstelling hiervan in waterige oplossingen, maar speelt een ondergeschikte rol in het grote aantal faktoren dat de potentiaalinstelling aan een AlCu-elektrôde zo complex maakt.

Daarom is het zeer moeilijk, zo niet onmogelijk het effect hiervan te kwantificeren.

De vergelijking van Mernst geldend voor thermodynamische evenwichtstoestanden mag in dit geval niet worden gebruikt uit een gemeten potentiaalinstelling de activiteit te bepalen (zie pag.1).

In het licht van de hier genoemde bezwaren leek het weinig zinvol dit onderzoek voort te zetten. " Pseudo vijftallige symmetrie bij elektrokristallisatie van

zilver op platina ".

•

71

#### 1. Inleiding

Uit de literatuur was gebleken dat Pangarov en Velinov (lit. 11 - 13) bij elektrokristallisatie van Ag op Pt micro-elektroden kristallen hadden waargenomen welke duidelijk (pseudo ?) vijftallige symmetrie vertoonden. Het leek interessant eens na te gaan of het ook mogelijk zou zijn op dit laboratorium dit verschijnsel te reproduceren en te onderzoeken of de gegeven verklaring hiervan juist was. Indien het mogelijk zou zijn hiervan röntgenopnamen te maken zouden we misschien iets meer over de structuur te weten komen.

Het doel dat bij het begin der experimenten voor ogen stond was allereerst zelf kristallen te maken welke (pseudo ?) vijftallige symmetrie vertoonden. Dit leek-in eerste instantie op grond van de beschikbare gegevens geen grote kans van slagen te hebben. Naderhand bleek, dat ook bij het opdampen van metalen in hoog vacuüm of in een inerte gasatmosfeer (argon) deeltjes met vijftallige symmetrie waren gesignaleerd, welke perfect vijftallig leken (zie hoofdstuk II: Theoretische beschouwingen).

De verklaringen die voor het optreden hiervan werden gegeven verschilden onderling en stonden bovendien op sommige punten diametraal tegenover die van Pangarov en Velinov.

Getracht is met dit onderzoek een bijdrage te geven tot de oplossing van deze tegenstellingen en tot de verklaring van dit verschijnsel (pseudo ?) vijftallige symmetrie.

#### II. Theoretische beschouwingen

## -1. Kiemvorming hij elektrokristallisatie

Volgens de klassieke theorie der kristalgroei is het aangroeien van een nieuw netvlak op een intakt kristalvlak verbonden met het overschrijden van de energiedrempel voor de vorming van een twee dimensionale kiem. Kleine, spontaan ontstane stukjes van het nieuwe kristalvlak zijn instabiel en lossen weer op indien ze niet t.g.v. thermodynamische schommelingen een bepaalde kritische grootte hebben overschreden. Als dit laatste wel het geval is dan kan de kiem uitgroeien en zich uitbreiden over het gehele kristalvlak. De kritische kiemgrootte is bij elektrokristallisatie afhankelijk van de overspanning en wordt kleiner naarmate de overspanning toeneemt (lit. 1). Volgens Volmer is de vormingssnelheid van tweedimensionale kiemen evenals de waarschijnlijkheid dat ze worden gevormd evenredig met

$$e \frac{-W(hkl)}{kT}$$

waarbij <sup>W</sup>hkl de arbeid is nodig voor het vormen van een tweedimensionale kiem van het netvlak (hkl), k de Boltzmann factor en T de absolute temperatuur. De kiemvormings arbeid <sup>W</sup>hkl is omgekeerd evenredig met de overspanning  $\eta$  zodat vormingssnelheid en vormingskans evenredig zijn met  $e^{-\frac{\mathbf{c}}{\eta}}$ , waarbij c een constante is.

Er is voorts een lineaire samenhang tussen de kiemvormingstijd  $\tau$  en  $\frac{1}{n}$ . Op basis van de klassieke opvattingen over kristalgroei hebben Stranski, Kaishew en Bliznakov (lit. 2-4) een theorie ontwikkeld omtrent het neerslaan van metalen op een polykristallijn inert, d.w.z. niet oriënterend substraat vanuit de dampfase . Pangarov (lit. 4-7) maakte analoge berekeningen voor elektrokristallisatie.

Volgens Finch c.s. (lit. 8-10) zou de oriëntatie der kristallieten t.o.v. het substraat bij elektrokristallisatie van twee factoren moeten afhangen.

- a) invloed van basismetaal (kathode)
- b) invloed van het had met als voornaamste factor de overspanning n. (De stroomdichtheid hangt hier direct mee samen).

Uitgaande van een inert, niet oriënterend substraat (of bij dikteneerslagen, zie lit. 4 en 6) vervalt factor a) en zou de orientatie voornamelijk moeten afhangen van de overspanning (bij afzetting vanuit de dampfase van de oververzadiging).

De hoofdgedachte van de theorie van Stranski, Kaishew, Bliznakov c.s. en van Pangarov is dat het soort tweedimensionale kiem dat op het basismetaal wordt gevormd bepalend is voor de voorkeursorientatie der ontstane kristallen t.o.v. het oppervlak waarop ze zijn gevormd. Het type twee dimensionale kiem levert de oriëntatie-as welke niet meer verandert tijdens het uitgroeien der kiemen tot driedimensionale kristallieten.

Hierbij is het basismetaal, zoals gezegd, polykristallijn en inert. Het is duidelijk dat, afhankelijk van de condities, de vormingssnelheid van tweedimensionale kiemen het snelst zal geschieden voordat roostervlak (hkl) waarvoor de vormingsarbeid <sup>W</sup>hkl de laagste waarde heeft.

Voor f.c.c., h.c.c. en h.c.p. roostervlakken werd  $\frac{W}{hkl}$  berekend voor diverse waarden van (hkl) o.m. (111) (100) en (110) (lit. 4 en 5).

In het kort zal deze afleiding hier worden beschreven aan de hand van een (100) vlak van het f.c.c. rooster bij elektrokristallisatie (voor een gehele afleiding zie lit. 4 of 5).

Er wordt gebruik gemaakt van een model van harde hollen en slechts de aantrekkingskrachten tussen de eerste en tweede buren worden in rekening gebracht (fig. 1).\*

De vormingsarbeid van een tweedimensionale kiem <sup>W</sup>hkl van het vlak (hkl) is volgens Brandes (lit. 28):

 $W_{hkl} = \frac{1}{2} \boldsymbol{\xi}_{i} \boldsymbol{\kappa}_{i} \boldsymbol{L}_{i}$ 

waarbij: K<sub>i</sub> = de specifieke randenergie L<sub>i</sub> = de lengte van de rand

De vorm van de tweedimensionale kiem wordt bepaald door de stabiliteitsvoorwaarde. Deze houdt in dat de arbeid  $\emptyset$  die moet worden verricht om een metaalion uit een rand der kiem vrij te maken door oplossen voor elke rand gelijk moet zijn ( $\emptyset_{I} = \emptyset_{II}$ ).

\* De arbeid nodig om bindingen in kristalroosters te verbreken is omgekeerd evenredig met de 6e macht der afstand. Zo zal de evenwichtsvorm der kiem van fig. 1 bestaan uit 4 randen van type I

en 4 van het type II.

F1g. 1.

De atoomrangschikking in

het (100) netvlak van een

f.c.c. rooster.

- a = roosterconstante
- $\psi_1^{=}$  arbeid om binding tussen naaste buren te verbreken
- $\psi_2$  = arbeid om binding tussen de tweede naaste buren te verbreken.

Het aantal atomen in de randen kan worden berekend met een variatie van de Gibbs-Thomsonvergelijking gegeven door Stranski en Kaishev (lit. 4 en 5). Deze relatie is voor elektrokristallisatie:

 $\frac{zF}{N}(\eta) = \beta^{o}_{hkl} - \beta$ 

waarbij:

Ø

= de gemiddelde arbeid om een atoom uit een rand vrij te maken.

n = overspanning.

z = de waardigheid van het metaalion.

F = de Faraday constante.

N = getal van Avogadro.

Uit bovengenoemde relatie kan voor de vormingsarbeid van een tweedimensionale kiem worden afgeleid:

$$W_{hkl} = \frac{B_{hkl}}{\frac{zF}{N} (n) - A_{hkl}}$$
 (lit. 4 of 5).

A<sub>hkl</sub> en B<sub>hkl</sub> zijn hier constanten die afhangen van de arbeid die nodig is om een binding tussen twee atomen van het kristalrooster te verbreken. Bij de berekening hiervan wordt rekening gehouden met:

 $\psi_1$  = de arbeid om een binding tussen twee eerste buren te verbreken.  $\psi_2$  = de arbeid om een binding tussen twee tweede buren te verbreken.  $\psi_{c}$  = de arbeid om een atoom van het substraat los te maken. A is een functie van  $\psi_1$ ,  $\psi_2$  en  $\psi_0$  en B is een functie van alleen  $\psi_1$  en  $\psi_2$  en niet van  $\psi_2$ . Zodat: bij lage overspanningen waarbij  $\eta = \phi - \phi$ klein is W<sub>hkl</sub> voornamelijk afhangt van A en het substraat dus een rol kan spelen (ψ<sub>)</sub>. Dan is: W<sub>111</sub> < W<sub>100</sub> < W<sub>110</sub> Bij hoge overspanningen wanneer  $\eta = \phi - \phi_0$  groot is wordt  $W_{hkl}$  voornamelijk bepaald door B<sub>hkl</sub> en zal het substraat bijna geen rol spelen (niet afhankelijk van  $\psi$ ).

Hierbij is: W<sub>111</sub> > W<sub>100</sub> > W<sub>110</sub>

Ш

W het

100 110

Fig. 2.

Supersaturation

Relatieve waarden v.d. arbeid Whkl als functie

overspanning voor het

f.c.c. rooster.

Bij tussenliggende waarden is het mogelijk dat  $W_{111} \approx W_{100}$  of  $W_{100} \approx W_{110}$ (fig. 2).

Het in fig. 2 weergegeven verband is ook experimenteel bevestigd (lit. 12 en 13),

> Er moet worden opgemerkt dat in de vermelde berekeningen is aangenomen dat alle atomen gelijkwaardig aan het substraat gebonden zijn, d.w.z. dat  $\psi_0$  voor alle atomen even groot is. In feite is dit niet correct V.d. oververzadiging c.q. omdat van het polykristallijne substraat een desorienterende invloed kan worden verwacht op de eerste lagen van het neerslag ! Dit verklaart waarom in dunne lagen de kristallieten een willekeurige orientatie hebben en bij dikke lagen de orientatie sterker gericht wordt.

Aangezien de invloed van  $\psi_0$  op de vormingsarbeid kleiner is bij hoge overspanning zal de invloed van het substraat onder deze omstandigheden kleiner zijn, hetgeen experimenteel is bevestigd (lit. 11).

De invloed van het substraat is nog niet geheel opgehelderd. Men kan bij elektro-kristallisatie op metaaloppervlakken verwachten dat het substraat invloed gaat uitoefenen op de orientatie van gevormde kristalletjes. Volgens Finch

¢= elektrode potentiaal bij corresponderende stroomdichtheid  $\phi_{
m o}$ = evenwichtspotentiaal deq elektrode.

• 5 •

en anderen (lit. 8 en 9) kan deze invloed zich zelfs uitstrekken tot 1000 A $^{\circ}$  en zelfs tot 30.000 A $^{\circ}$ .

Pangarov weet deze moeilijkheid theoretisch te omzeilen (lit. 4 en 5). Voor dikkere lagen verwacht hij dat tot een zekere dikte de kristaloriëntatie van het substraat gevolgd zal worden, maar hierboven zal de oriëntatie worden aangenomen die karakteristiek is voor de omstandigheden c.q. overspanning. Op het substraat wordt hiervoor een aantal inerte plaatsen verondersteld. Het in fig. 2 weergegeven verband zou dus gelden voor dunne neerslagen op een inert substraat of voor dikke lagen waarbij de invloed van het substraat verwaarloosd kan worden.

## 2. Geometrische modellen ter verklaring van het groeimechanisme van vijftallige symmetrie.

# A. Tetraëder-stapelmodellen van Shozo Ino.

Sho**2**o Ino onderzocht de orientaties bij het opdampen van Au op NaCl vlakken in hoog vacuum (lagen van enige tot enkele honderden A<sup>O</sup> dik). In het elektronendiffractiepatroon trof hij 24 abnormale stippen aan (lit. 14 en 22).

Ter verklaring van deze waarneming werden door S.Ino geometrische modellen bedacht welke ontstaan gezien konden worden door veelvuldig vertweelingen van tetraëdische deeltjes begrensd door (111) vlakken.

De electronendiffractie-patronen welke deze modellen theoretisch zouden moeten opleveren vertoonden zoveel overeenkomst met de experimenteel verkregen beelden dat deze laatsten hiermee konden worden verklaard.

Twee typen deeltjes met vijftallige symmetrie welke door regelmatige opeenstapeling van resp. vijf en twintig tetraëders ontstaan zijn pentagonale decaeders en icosaëders. Deze zullen hier worden besproken.

### 1.) Pentagonale decaëders

De eenvoudigst denkbare vorm van vijftallige symmetrie.bij kristallen is de pentagonale decaëder, weergegeven in fig. 3. Op een tetraëdische kiem OABC waarvan één (111) vlak evenwijdig is aan het substraat oppervlak worden twee tetraëders van dezelfde grootte gestapeld (OABF en OACL) aldus primaire tweelingen vormend. Hierna treedt secundair vertweelingen op door toevoeging van nogmaals twee tetraëders (OAFE en OALD). Wanneer men het deeltje beschouwt langs de lijn OA dan blijkt een hiaat te bestaan van ongeveer 7°22'. Met vijf tetraëders en voor elke tweeling transformatie in het ideale f.c.c. rooster een hoek van 70°32' komt men bij gebeel rond gaan samen tot 352°40' i.p.v. tot 360°. Men komt dus niet helemaal rond, d.w.z. men kan hiermee geen



In zoverre is er dus sprake van een pseudo vijftallige symmetrie. De vijf segmenten nemen twee aan twee de tweelingstand t.o.v. elkaar.

Pentagonaal decaeder.

#### 2.) Icosaëders

Een gecompliceerder deeltje is het door twintig (111) vlakken begrensde icosaëder dat opgebouwd gedacht kan worden uit twintig tetraëders (fig. 4).



Uitgaande van het steeds verder vertweelingen van één basistetraëder met één der (111) vlakken liggend op het substraat bestaat het in fig. 4 weergegeven model uit drie primaire, 6 secundaire, 6 tertiaire, 3 quartaire en één quintaire tweeling. In fig. 4 is OABC de oorspronkelijke kiem en duiden de cijfers de graad van het vertweelingen aan. Ook hier is zeker geen sprake van geometrische perfectie en moeten hiaten aanwezig zijn.

Fig. 4. Icosaeder.

#### B. Groeimechanismen op basis van de relatieve stabiliteit der deeltjes

Y. Fukano en C.M. Wayman (lit. 15) stelden het volgende vast: verschillende onderzoekers hadden met f.c.c. metalen vanuit de dampfase in hoog vacuum of in een inerte gasatmosfeer (argon) pentagonale decaëders en icosaëders verkregen (lit. 14,16 - 18). De deeltjes grootte varieerde van ongeveer 100 A<sup>O</sup> (lit. 14 en 17) tot 500 A<sup>O</sup> (lit. 18). Dit is niet ver voorbij de kiemvormingsfase. Vele tetraëdische deeltjes werden o.a. ook waargenomen (lit. 14 en 17).

Blijkbaar waren tetraëders, pentagonale decaëders en icosaëders stabiele vormen van f.c.c. deeltjes onder genoemde omstandigheden. Opmerkelijk leek echter dat hoewel de onderzoekers tot dusver veelvoudig vertweelingen van tetraëdische 'bouwstenen' als vermoedelijke oorzaak

aanwezen de waargenomen vijftallige symmetrische deeltjes geen incoherente begrenzingen der tweelingsegmenten vertoonden ter opvulling van het hiaat van 7<sup>0</sup>22'. Y.Fukano en C. Wayman betwijfelden daarom in een onlangs gepubliceerd artikel of de onmiskenbare veelvoudige tweelingvorming vel gebaseerd was op tetraëdische kiemen. Zij ontwikkelden alternatieve vormingsmechanismen voor pentagonale deca- en icosaëders.

M.b.v. eenvoudige atoommodellen, bestaande uit harde bollen werd voor een aantal zéér kleine f.c.c. kristallen van verschillende gedaante de relatieve stabiliteit bepaald aan de hand van de verhouding oppervlakteenergie - volumeenergie.

Er werd hiertoe gebruik gemaakt van de z.g.n. 'naaste-buur' methode, niet volkomen correct t.g.v. enige aannamen en verwaarlozingen, maar voor dit doel toch zeer bruikbaar. Verondersteld wordt hierbij dat de binding tussen de kiemvormende atomen onderling sterker is dan de binding met de atomen van het aanwezige substraat. Voorts worden slechts de naaste buren (maximaal 12) in de beschouwingen betrokken.

Voor het berekenen van de verhouding oppervlakte energie - volume-energie is het niet nodig de bindings-energieën te berekenen. Wanneer alleen de naaste buuratomen worden beschouwd kan voor de Ferekening van de volume-energie worden volstaan met het aantal bindingen(c.q. het aantal buuratomen rond elk atoom) te tellen.

Voor het gemak wordt het aantal atomaire bindingen gelijk gesteld aan het aantal omringende atomen. Bestaat een deeltje uit twee atomen dan worden twee bindingen geteld (normaal tellen we er één).

Wanneer we rond elk atoom de naaste buren tellen en sommeren voor alle atomen van het deeltje dan is het resultaat een maat voor de volume-energie. Dit aantal wordt daarom gemakshalve V (volume-energie) genoemd.

Nu kan een atoom in het f.c.c. rooster zich met maximaal 12 atomen omringen. Door nu van 12 x het aantal atomen van een deeltje V af te trekken wordt de corresponderende maatgevende waarde voor de oppervlakte energie, daarom S (surface energy) genoemd, gevonden. Voorts zijn nog gedefinieerd:

 $v = \sqrt[V]{N_v}$  is de volume energie per atoom in het deeltje waarbij: Nv = het totale aantal atomen in het deeltje. S =  $\sqrt[S]{N_s}$  is de oppervlakte energie per oppervlakte atoom waarbij: Ns = het totale aantal atomen in het oppervlak van het deeltje.

De stabiliteit van kiemen met een volledig vrij oppervlak d.w.z. niet begrensd door het substraat kan worden vergeleken m.b.v. de <sup>S</sup>/v waarden en hoe kleiner deze waarde is hoe groter de stabiliteit.

en () en

Deze verkleinde factor wordt s<sub>r</sub> genoemd.

Het stabiliteits criterium voor kiemen, gevormd op een substraat wordt dan:  $\frac{sf}{v}$ .

De resultaten van deze door Fukano en Wayman gemaakte berekeningen der stabiliteitscriteria s/v en  $s_f/v$  voor tetraëders, pentagonale decaëders en icosaëders met verschillende aantallen atomen zijn gegeven in tabel I.

Op grond van de tabel kan worden geconcludeerd dat:

- a) pentagonale decaeders die minder dan 600 atomen bevatten stabieler zijn dan tetraëdrische deeltjes van hetzelfde aantal atomen.
- b) icosaëdrische deeltjes relatief het meest stabiel zijn.

Deed het ontbreken van incoherente grenzen bij de waargenomen vijftallig

		Results of	cakulations of	a/conday/c	for tetrahedr	el, pratágonal (	localizedral, p	and loosaheda	zl particies.			
		Tetrahedri particle	n)	Per	utagonal deca portície	ılədral		Icosebedra particle	ł			
_	Χ,	9\t	\$1/8	N,	5'/1	sj'/s'	N.	s/v	\$1/v			
	20	1.3	1.18	23	0.879	0,795	55	0.537	0.501			
	35 .	0.771	0.691	51	0.630	0.53\$	147	0.427	0.407			
•	56	0.617	0.591	105	0.484	0.454	301	0.339	0.324			
	120	0.514	0.483	181	0.441	0.418						
······	165	0,479	0.451	287	0.403	0.392						
	220	0.447	0.427	428	0.387	0.373				 		
	286	0.425	0.407	609	0.369	0.358						
	364	0.497	0.391									
	455	0.393	0.379									
	560	0.381	0.363									
		0.369	0.359									

Tabel I.

symmetrische kristallen Fukano en Wayman al twijfelen aan tetraëdische kiemen als basis, de vergelijking van de relatieve stabiliteiten gaf hieraan nog meer grond.

Bovendien leek het nog aannemelijk dat een ontstane tetraëdische kiem zijn oppervlaktespanning zou verlagen door gewoon verder uit te groeien. Het leek dus niet noodzakelijk dat de waargenomen vijftallige symmetrie op de door S. Ino beschreven wijze tot stand zou moeten komen. De alternatieve vormingsmechanismen voor pentagonale decaëders en icosaëders worden hier besproken:

#### 1.) Pentagonale decaëders

Een kiem voor een pentagonaal decaëder kan gevormd worden door 7 atomen (zie fig. 5). De meest waarschijnlijkste plaatsen voor de volgende vijf atomen h,i.j.k en l zijn (a,b,c), (a,c,f), (a,f,g) (a,e,g) en (a,b,e) zoals weergegeven in fig. 6.

Het volgende atoom m kan op een van de vijf plaatsen (a,i,j) (a,k,j) etc. gaan zitten. Wanneer daarna een atoom n in positie (l,k,e) geplaatst wordt bedraagt het aantal bindingen in het deeltje 74 ; veronderstel nu dat de atomen h,i,j.k en l iets verschuiven en respectievelijk boven c,f,g,e en b terecht komen (fig. 7) waarbij atoom n gebonden wordt aan de atomen e,g,j en k. In dit geval wordt het aantal bindingen in het deeltje (som naaste buren van alle deeltjes) 82 waardoor een grotere stabiliteit is verkregen dan het vorige deeltje, vervolgens worden de atomen o,p....w toegevoegd aan het deeltje van fig. 7. De oorspronkelijke pentagonale kiem van 7 atomen is nu uitgegroeid



T.o.v. de dichtste bolstapeling is de vijftallige symmetrie-as uitgerekt, hetgeen betekent dat de atomen in de richtingen van die as niet perfect zijn gestapeld volgens f.c.c.

Fig. 8b laat zien het geval van gestapelde tetraëders, als er wel sprake is van overal perfect contact tussen de atomen, afgezien van de incoherente begrenzing, waar in het geheel geen contact bestaat. Volgens Fukano en Wayman is dit de dichtst mogelijke stapeling met de minimale omvang



voor een (bij benadering) pentagonaal decaëdrisch deeltje. Het ontbreken van enige atomen<sup>:</sup> langs één rand kan voordelig zijn bij de verdere groei van het deeltje.

De vorming van een of meer vacatures om de tussenruimte op te vullen leek Fukano en Wayman gunstiger dan de vorming van een grotere hoek tussen de aan het hiaan grenzende tweelingen waardoor het kristal elastisch zou worden gerekt. Wanneer de elastische rek groot wordt zouden vele fijne tweelinglagen aan tenminste twee van de vijf begrenzingen worden gevormd.Elastisch gerekte roosters in pentagonale decaeden zijn waargenomen bij ogenschijnlijk perfecte deeltjes (lit. 19). Vele fijne tweeling laagjes die een aanzienlijke reductie in elastische energie geven door een stijging in tweeling-grens energie zijn waargenomen bij pentagonale Ag deeltjes van 500 A<sup>O</sup> (lit. 15).

#### 2.) Icosaëders

Voor icosaëders kan ook een mechanisme worden geschetst dat waarschijnlijker lijkt dan een stapelmodel van 20 tetraëders.

Het minimum aantal atomen van complete deca- en icosaëders is resp. 23 en

#### 55 atomen.

Ter vereenvoudiging kan worden uitgegaan van een pentagonaal decaedrisch deeltje van 23 atomen. Fig. 9 laat de projectie van zo'n deeltje zien op een vlak - op de vijftallige as. De atomen g,h,i,j en k komen erbij in de posities (abc), (acd), (ade) (def) en (afb) en atoom 1 komt direct boven

atoom a. De 6 nieuwe atomen kunnen weer als een pentagonaal decaëdrische kiem worden beschouwd. Wanneer deze kiem tot het minimale aantal van 23 atomen



is aangegroeid dan is een pentagonaal decaëdrisch deeltje ontstaan dat atoom a met de eerstgenoemde gemeen heeft en over 36<sup>0</sup> geroteerd is (fig. 9). Er zijn 6 andere vijftallige assen bijgekomen n.l. ga, ha, ia, ja en ka. Uit elke van deze vijftallige assen kan een pentagonaal decaëder groeien. Wanneer er rondom een van de assen bijv. ga een wordt gevormd dan gebeurt het automatisch ook bij ka en ha etc. Dit kan dus een nieuw coöperatief proces worden, dat leidt tot zes nieuwe pentagonale decaeders maar

#### Fig. 9

Nieuwe pentagonaal decaëdrische kiem gevormd op een reeds bestaande van 23 atomen.

resulterende configuratie is uiteindelijk die van een icosaëder met een minimum aantal atomen van 55 plus hiaten.

Door invloed van de oppervlaktespanning bij kleine deeltjes plus een uniforme verdeling van vacatures ter compensatie van tussenruimtes zou contractie in de richting van de vijftallige assen kunnen optreden en een perfect icosaëder



Fig. 10 Exact icosaëdrische kiem van 13 atomen. met invendige elastische spanningen kunnen ontstaan. Als kiem hiervan kan een deeltje van 13 atomen worden gedacht (fig. 10).

en 1 2 es

Fukano en Wayman veronderstelden dat de icosaëder niet tot grote decltjes zouden kunnen uitgroeien omdat dan de inwendige spanningen te groot zouden worden.

C. Gecorrigeerde groeimodellen van S, Ino en S. Ogawa

Latere experimenten (zeer recent gepubliceerd: lit. 20) brachten S. Ino en S. Ogawa tot een soortgelijke conclusie als Y. Fukano en C. Wayman. Zij namen veelvuldig vertweelingde deeltjes waar van 20 - 30 A<sup>o</sup>hoogte, hetgeen het ontstaan van deze vormen in de <u>kiemvormingsfase</u> aannemelijk maakt. Het ontbreken van tussenruimtes van 7<sup>o</sup>22' toonde aan dat de structuur en het vormingsmechanisme niet zo eenvoudig waren als oorspronkelijk gedacht was. Deze toch vrij grote 'roosterfouten' zouden nog verdeeld kunnen zijn over het inwendige van het kristal of aan de tweeling begrenzingen geconcentreerd.

Volgens S. Ino en S. Ogawa gaven de resultaten van Komoda (lit. 19) hierop een afdoende antwoord. Deze observeerde veelvuldig vertweelingde Au deeltjes (enkele  $\Lambda^{O}$  tot 50  $\Lambda^{O}$ ) ontstaan in hoog vacuum. Hij nam geen concentratie van roosterdefecten waar in de buurt van tweeling-grenzen.

Op grond hiervan namen S. Ino en S. Ogawa aan dat de tussenruimte van 7<sup>0</sup>22' uniform was verdeeld over het gehele kristal.

Zij kwamen ook tot regelmatige pentagonale decaëder en icosaëders ontstaan uit kiemen van resp. 7 en 13 atomen. Het idee van tetraëdrische deeltjes als bouwstenen werd niet geheel opgegeven, echter door bepaalde contracties zouden er spontaan inwendige elastische spanningen in de deeltjes ontstaan waarbij de oppervlakteenergie verkleind zou worden.



lig. 11 Tiem voor meervoudig vertweelingde deelties.

 b. Kiem van icosaëdrisch deeltje waarvan de vorming wordt getoond in a.
 c. Kiem voor pentagonaal deeltje. Het ontstaan kon volgens S. Ino en S. Ogawa worden gezien in het licht van een toegenomen stabiliteit doordat de toename in elastische energie ruimschoots wordt gecompenseerd door de afname in oppervlakte energie, een zeer belangrijke factor bij kleine deeltjes. Ze namen waar dat de roosterafstanden afweken van wat bij f.c.c. gebruikelijk is hetgeen inderdaad op elastische spanningen in het rooster van deze zeer kleine deeltjes zou kunnen duiden.



Pyramide van Bagley.

B.G. Bagley vond (lit. 22) het niet waarschijnlijk dat door een mechanisme van tweelingvorming een structuur met een zo grote perfectie zou kunnen ontstaan (zonder incoherente grenzen) bij afmetingen van  $50 - 200 \ A^{\circ}$ . I.p.v. de verklaring te zoeken in elastische spanningen of imperfecties in het rooster heeft hij een model (fig. 12) op basis van harde bollen ontworpen waarbij hij deze gedachten volledig laat varen. Het basisvlak bestaat uit concentrische vijfhoeken met een oneven aantal atomen langs elke zijde. Hierop wordt een vlak gestapeld bestaande uit een aantal concentrische 5 hoeken met een even aantal atomen langs de zijden. Zo kan men door-stapelen met afwisselend even en oneven aantallen atomen per zijde

De opeengestapelde lagen vormen dan een pentagonale pyramide waarvan de kiem uit 7 atomen bestaat.

De dichtheid van deze stapeling is iets lager dan voor het perfecte f.c.c. rooster maar hoger dan voor b.c.c. of de icosaëdrische pakking. De pentagonale dipyramide kan opgebouwd worden gedacht uit vijf gestoorde tetraeders (randen evenwijdig aan de pentagonale as 5,15% gerekt) met een b.e.c. orthorhombische structuur.

## 3.) Enige andere opvattingen over groei en morfologie van vijftallige symmetrie.

 a) Schwoebel (lit. 23) had bij het opdampen van Au deeltjes zeer regelmatige pentagonale kristallen waargenomen van 2000 A<sup>O</sup> en met een zeer duidelijke (110) orientatie. Het waren geen decaëders maar een soort whiskers, ook waargenomen door anderen (lit. 24 en 25) met 5 verticale (100) vlakken en een pentagonale punt, begrensd door (111) vlakken.

Op grond van de symmetrie en gezien het feit dat hij meende te hebben geconcludeerd, voor zover onderzocht, dat onzuiverheden een belangrijke rol speelden, kwam hij tot de suggestie (zie fig. 13) dat een vreemd atoom met een straal van 0,7 maal de overige atomen een belangrijke rol zou kunnen spelen bij de kiemvorming.



Hij geloofde dat het hiaat van 7<sup>o</sup>22' zodoende over alle vijf de begrenzingen verdeeld moest zitten.

Fig. 13 Model van Schwoebel.

b) De Blois (lit. 25) vond ook whiskers met (100) zijden en een pentagonale punt. Met röntgenopnamen nam hij waar dat aan een van de vijf hoeken het gehele hiaat geconcentreerd was wat tot uiting kwam in het feit dat daar een hoekvergroting optrad van 7<sup>0</sup>20'.

4. Resultaten en theorieën van Pangarov en Velinov

#### A. Tweelingvorming bij elektrokristallisatie

Omdat we bij het begin van dit onderzoek de resultaten van N. Pangarov en V. Velinov (lit. 11 - 13) als uitgangspunt hadden, evenals hun verklaring

van het verschijnsel vijftallige symmetrie, lijkt het wenselijk de achtergronden van hun conclusies te belichten.

De electrolytische groei van kristalvlakken wordt gedacht plaats te hebben via de groei van schroefdislocatiefronten. Deze verdwijnen niet bij opstapeling van een nieuw netvlak waardoor de groei gecontinueerd kan

worden zonder de vorming van tweedimensionale kiemen op elk nieuw netvlak (klassieke theorie: zie pag, 2 en lit. 1) waardoor deze dus overbodig worden.

Budevski, Kaishev et al (lit. 1) hebben echter aangetoond met experimenten (voor Ag) dat bij extreme zuiverheden der oplossing tweedimensionale kiemvorming op vlakken die zonder dislocaties uitgroeien kan optreden. De kans dat zoiets gebeurt werd echter niet erg groot geacht.

Toch is het daardoor volgens Pangarov en Valinov mogelijk dat tijdens een voldoende lange kathodische puls op een of meer (111) vlakken van het driedimensionale kristal de dislocaties verdwijnen en dat de vorming van twee dimensionale kristal de dislocaties verdwijnen en dat de vorming van twee dimensionale kiemen volgens de klassieke theorie over kristalgroei hierop kan plaatsvinden.

~ 15 ~~

Deze kiemen groeien dan tweedimensionaal uit tot nieuwe gave netvlakken waarop weer twee-dimensionale kiemvorming kan optreden. Dit kan zich telkens herhalen, tot het einde der puls. Door langere pulsen nemen de afmetingen welke een kristal na de puls kap bereiken, dus het aantal aangegroeide (111) kristalvlakken toe, waardoor de kans dat onderweg de dislocaties ergens verdwijnen ook wordt vergroot.

De noodzakelijkheid van telkens opnieuw kiemvorming bij dit groeimechanisme brengt de eis mæt zich mee dat de overspanning tamelijk hoog moet zijn om de activerings-energie voor kiemvorming te verlagen.

Belangrijk in verband met onze experimenten leek het verschijnsel tweelingvorming op de (111) vlakken van de ontstane f.c.c. kristalletjes.

- Pangarov en Velinov namen waar dat bij de verschillende overspanningen de orientatie van vertweelingde en normale kristallen identiek waren. Hieruit trokken zij de conclusie dat tweeling vorming een secundair proces moest zijn t.o.v. het primaire proces van de vorming van een tweedimensionale kiem op het substraat en plaats vindt in een later stadium, tijdens het uitgroeien van het driedimensionale kristal gedurende de puls. Fr zou geen samenhang bestaan tussen tweelingvorming en orientatie der kristallen.
- Theoretische beschouwingen (lit. 7 en 12) tonen aan dat de vormingsarbeid van een tweedimensionale tweelingkiem bij lage overspanningen groter is dan voor een normale kiem, bij stijgende overspanning relatief daalt en die van de normale kiem steeds meer gaat naderen en bij hoge overspanningen zelfs ongeveer hieraan gelijk wordt. Volgens Volmer is bij constante temperatuur de vormingssnelheid V van kiemvorming gegeven door het verband:  $V = const.e^{-W}$ , waarbij w de vormingsarbeid voorstelt (zie pag.2).

De waarschijnlijkheid P voor het optreden van een tweedimensionale tweelingkiem bij een geval van tweedimensionale kiemvorming wordt gedefinieerd als (lit. 7 en 12):

$$P = \frac{Vt}{V_t + V_n}$$

#### waarbij:

 $V_t$  = vormingssnelheid v/e tweedimensionale tweeling kiem

 $V_{\rm n}$  = vormingssnelheid v/e normale tweedimensionale kiem.

Bij hogere overspanningen zijn vormingsarbeid en vormingssnelheid voor beide soorten kiemen ongeveer gelijk en de kans op vorming dus voor elk ongeveer 50% (fig. 14).

Wanneer gedurende de kathodische puls n tweedimensionale kiemen worden gevormd op een 'inert' substraat die uitgroeien tot n kristallen, dan kan de duur  $\tau$ 

- 1 6 m

van de kathodische puls zo lang worden gekozen dat op een aantal (111) vlakken de dislocaties verdwijnen en elk kristal gemiddeld K gevallen van twee dimensionale kiemvorming vertoont.



gevallen van tweedimensionale kiemvorming (K per kristal) kleiner bij deze omstandigheden.



Fig. 15 Experimenteel bepaalde relaties tussen het percentage tweeling kiemen en de overspanning van  $\tau = 25$  m sec en  $\tau = 600$  m sec. Twee experimenteel bepaalde krommen (fig. 15) voor de functie  $P_K = f(\eta)$  bij pulslengten van resp. 25 ms en 600 ms vertonen verwachtte theoretisch verloop (fig. 14).

De lineaire afhankelijkheid van het percentage vertweelingde kristallen van de pulsduur bij een constante overspanning van 50mV wordt getoond in fig. 16.





Experimenteel bepaalde verandering in het percentage vertweelingde kristallen bij toenemende pulslengte en bij constante overspanning van 50 mV.

# B. Vijftallige symmetrie als secundair groeiproces

N. Pangarov en V. Velinov namen evenals Schlötterer (lit. 26) vijftallige symmetrie waar bij elektrokristallisatie van Ag op Pt bij overspanningen boven 100mV. De verklaring van dit verschijnsel werd gezocht binnen het kader van hun hier vermelde tweelingvormingstheorie, waarbij het vertweelingen werd gezien als secundair proces t.o.v. het oorspronkelijke kiemvormingsproces (in tegenstelling tot S. Ino, Fukano en Wavman e.a.). Tweelingvorming zou dan moeten plaatsvinden op de boven 100mV overspanning gevormde 'gewone' kristallen met [110] orientatie. De op deze kristallen gevormde tweelingen zouden weer verder moeten vertweelingen etc.

Zo bestaat de kans dat er een aantal kristallen ontstaat met vijftallige symmetrie en een eerder genoemd hiaat van 7°22'. Wanneer de kans op eenmalig vertweelingen P is, dan zou de kans dat dit vijfmaal opeenvolgend gebeurt  $P^5$ moeten zijn. Dit proces zou theoretisch volgens Pangarov en Velinov mogelijk kunnen worden bij :

- a) zeer hoge overspanning '
- b) lange pulsen

Hun verklaring herustte op de volgende overwegingen en experimentele waarnemingen.

- a) De complexiteit der structuur van vertweelingde kristallen bij hoge overspanning en lange pulsen, hetgeen verklaard werd door toegenomen frequentie van vertweelingen en als kwalitatieve bevestiging van hun theorie kon worden gezien. Als toevalligheid kwamen dan de pentagonale kristallen voor die werden waargenomen.
- b) Bij nog hogere overspanningen en lange pulsen constateerden zij gecompliceerde kristallen met vijftallige symmetrie aan elk hoekpunt (vermoedelijk icosaëders).
- c) Het feit dat dé tweedimensionale kiemen welke tot het whiskermodel van Melmed en Hayward zouden moeten uitgroeien volgens Pangarov en Velinov geen halfkristalpositie zouden kunnen opleveren waardoor ze niet aan de stabiliteitsvoorwaarde van Stranski en Kaishew (zie pag. 3 ) zouden kunnen voldoen en dus niet mogelijk waren.

De vorming van vijftallig symmetrische kristallen bij elektrokristallisatie, vanuit het kiemvormingsstadium werd door hen dus afgewezen.

d) Een aantal waargenomen pentagonale decaëders vertonen aan één tweelingbegrenzing een hiaat van ongeveer 7<sup>0</sup>30' (incoherentie !). atir

15 Inc. provide

- e) De indruk dat de meeste kristallen met vijftallige symmetrie (bij hoge overspanningen) dezelfde orientatie vertonen als de 'normale', namelijk [110]
- f) De vijftallige symmetrie werd zeer sporadisch waargenomen bij lagere overspanningen. De kans op het optreden hiervan is volgens de theorie (zie ook fig. 15) zeer laag maar bij het zeer grote aantal experimenten van Pangarov en Velinov niet waarschijnlijk.

Het feit, dat deze kristallen de bij die overspanning voor 'normale' kristallen verwachtte [100] en [111] orientaties vertoonden werd als een extra argument voor de juistheid van hun benadering gezien.

#### III. Experimentele methoden en technieken

#### A. De elektrolyse cel

geschetste elektrolyse cel. 1. glazen elektrodemantel 2. platinadraad # 0,2 mm # 0,3 mm # .,0 mm 3. koperdraad 4. ref. elektrode 5. tegenelektrode 6. objectief van de microscoop 7. deksel cuvet ABCD planparallelle bodem v.d. cuvet EFGP vulniveau Fig. 17 Elektrolysecel.

De elektrokristallisatie van Ag op Pt werd uitgevoerd m.b.v. de in fig. 17

De cel werd gevormd door een cuvet (inh.  $4 \times 1 \times 5,5$  cm). Deze werd telkens gevuld met ongeveer 5 ml van een oplossing van 6 N Ag NO<sub>3</sub>, welke tevens 0,5 N HNO<sub>3</sub> bevatte, tot het niveau EFGH. De oplossing werd bereid uit zilvernitraat p.a. salpeterzuur p.a. en geleidbaarheidswater ter verkrijging van een zo groot mogelijke zuiverheid der oplossing. Hiertoe werd ook een deksel (7) geconstrueerd.

De kathode bestond uit een platina draad van 0,2, 0,3 of 1 mm doorsnede ingesmolten in een glasbuis en verlengd door een koperdraad (3). Het vrije oppervlak aan de onderkant werd gepolijst. Als anode en referentie elektrode dienden twee Ag.elektroden (2,5 x 0,7 cm, half in de vloeistof geplaatst), waaraan Cu draden waren gesoldeerd. De reacties welke onder deze omstandigheden aan de elektroden kunnen optreden zijn:

<u>Aan de Ag anode</u>	s :	$Ag \rightarrow$	Ag <sup>†</sup> +e		(1)
<u>Aan de Pt kathode</u>	:	<sup>0</sup> 2 +	4H <sup>+</sup> + 4e →	2H20	(2)
		Αp <sup>+</sup> +	e → A <u>p</u> ↓		(3)

wanneer er nog geen kiemvorming is opgetreden bij een bepaalde lage potentiostatisch ingestelde overspannen g dan zal het kathodische stroomaandeel geheel worden opgeëist door reactie (2) die een zeer hoge overspanning bezit (dus een zeer lage stroomdichtheid bij de opgedrukte lage spanning). Is door de overspanningsverhoging activeringsenergie verlaagd en is kiemvorming van Ag kristallen opgetreden dan zal de kathodische stroom vrijwel geheel worden overgenomen door reactie (3). De elektrolytische cel is dan te beschouwen als een AgNO oplossing met twee Ag elektroden, de een met een relatief zeer klein, dan ander met een relatief zeer groot oppervlak. Bij een lage badspanning (5 - 7mV) is de stroomdichtheid dan groot genoeg om het ùitgroeien der kristalletjes microscopisch te kunnen volgen (6).

# B. Pulsmethode en elektrisch circuit

De Ag kiemen werden geproduceerd d.m.v. een pulstechniek. Hierbij werd m.b.v. een potentiostaat de Pt kathode een potentiaal gegeven van 5 - 7mV t.o.v. de Ag referentie elektrode. Onder deze omstandigheden, in een 6N AgNO<sub>3</sub> oplossing is deze ongeveer gelijk te stellen aan de potentiaal t.o.v. de Ag anode. Dit werd met een

buisvoltmeter gecontroleerd en klopte.

τ

Ł



- 2 0 m



construeerd die werd aangesloten op de referentieketen van een potentiostaat d.w.z. in het gedeelte tussen meet- en referentie elektrode waar zich ook de regelweerstand bevindt (zie ook fig. 19).



η

pulskarakteristiek

71

- n<sub>1</sub> opgedrukte potentiaal
- n<sub>2</sub> pulspotentiaal
- τ pulsduur

De potentiostaat bleek de spanning-tijd functie goed te kunnen volgen. Het instelbereik van de pulsgever was: pulshoogte: 0 - 500mV, pulsduur 20 - 700 m sec. Voor latere experimenten waarbij zeer korte pulsen vereist waren werd het apparaat omgebouwd tot een instelbereik van 2 - 70 m sec. voor de pulsduur.

and the first

Met de beschreven, pulstechniek, reeds toegepast door anderen (lit. 11 - 13, 27) was het mogelijk een beperkt en binnen zekere grenzen regelbaar aantal kiemen te verkrijgen. Het aantal kiemen bleek sterk afhankelijk van de pulsduur. Na de puls maakte de bij overspanning  $n_1$  behorende lage stroomdichtheid het mogelijk bij een lage groeisnelheid de groter wordende kristallen te observeren door een microscoop en ze tot zodanige dimensies (tenminste 10/4) te laten uitgroeien dat de morfologie hierna buiten de oplossing bij een geschikte vergroting vastgesteld kon worden.

De meetopstelling (fig. 20) waarvan het elektrisch circuit schematisch is weergegeven in fig. 19, was gebaseerd op hetzelfde principe (cel-potentiostaatpulsgenerator) als die waarover Pangarov en Velinov zeer summiere gegevens publiceerden.



De regelweerstand waarmee o.a. de basispotentiaal  $\eta_1$  wordt ingesteld is ingebouwd in de potentiostaat potentiostaat wordt een zodenige stroom van meet - naar tegenelektrode gestuurd dat de potentiaal gelijk wordt aan de ingestelde waarde en constant gehouden.

#### C. <u>Dubbele</u> pulsmethode

De pulsgenerator kon pulsen leveren met een duur van 20 - 700 m.sec. Gezien het voorlopige doel der experimenten: verkrijgen van vijftallige symmetrie en . de omstandigheden waarbij deze volgens Pangarov en Velinov theoretisch zouden moeten optreden (fig.22) leek het niet nodig korter dan 20 m sec. te pulsen.

5

Nu bleek, dat het aantal kiemen per oppervlakte eenheid bij een bepaalde combinatie pulsduur - pulshoogte veel groter was dan bij Pangarov en Velinov (lit. 11 en 13).

Hierdoor zouden de kristalletjes al tegen elkaar aangroeien voordat ze dimensies hadden bereikt die groot genoeg waren ( $\pm$  10  $\mu$ ) om bij de maximale vergroting van 750 x de morfologie nog te kunnen bepalen. Het aantal kiemen verkleinen door de pulsduur te verlagen was niet mogelijk omdat dan aan een van de voorwaarden voor het optreden van vijftallige symmetrische kristallen niet was voldaan: lange tot zeer lange pulsduur.

Aan deze impasse kwam een einde door het ontwikkelen van de z.g.n. 'dubbele puls' methode (fig. 21). Hiertoe werd eerst de pulsgever omgebouwd tot een bereik van 2 - 70 m sec. Zoals uit de figuur blijkt wordt eerst een zeer korte



puls gegeven (2 m sec, bij de apparatuur de ondergrens bij ombouwen). Na enige seconden gevolgd door een lange puls van de-<u>n V</u> zelfde hoogte (120 - 170mV). Deze methode was gebaseerd op de volgende overwegingen:

 $e^{-\alpha} = \frac{c_{\lambda}}{c_{\omega}} = \frac{c_{\lambda}}{c_{\omega}} = e^{-\alpha}$ 

Fig. 21 Dubbele puls

a) Het aantal kiemen is recht evenredig met de pulsduur (bij een bepaalde overspanning), zie fig. 22

- b) Tweelingvorming is volgens Pangarov en Velinov, die experimenteel hun theorie getoetst hadden, een secundair proces t.o.v. het primaire proces van kiemvorming en treedt op tijdens het uitgroeien van het driedimensionale kristalletje. Hierbij moet aan de essentiele voorwaarde voor pulshoogte (120 - 170mV) en pulsduur (lang b.v. 100 - 200 m sec.) worden voldaan. Dit houdt in dat tweelingvorming moet optreden tijdens de puls en de morfologie tijdens het uitgroeien bij 5 - 7mV niet meer gewijzigd wordt.
- c) Op grond van dezelfde theorie kon worden verondersteld dat bij een pulsduur van 2 m sec op eenmalige tweelingvorming niet groot is en dus de kans op vijfvoudig vertweelingen nihil kan worden geacht.
- d) Tevens werd verondersteld dat er hij de tweede puls minder neiging zou bestaan tot kiemvorming op het substraat omdat dit extra energie kost t.o.v. het uitgroeien van reeds bestaande kiemen dus energetisch onvoordeliger is. In ieder geval zal het uitgroeien van deze kristallen het grootste déel van de stroom opeisen.

Het doel van deze methode was tijdens de eerste, zeer korte puls een beperkt aantal kiemen en dus kristallen te vormen en tijdens de tweede, lange puls aan de voorwaarden voor meervoudige tweelingvorming te voldoen.

Uit de experimenten bleek dat bij de tweede puls inderdaad geen kiemen meer werden gevormd in de buurt van de reeds aanwezige kristalletjes. Er was



sprake van een invloedssfeer van enige malen de grootte van een kristal bij het begin van de tweede puls. Deze grootte kan worden geregeld met de tijdsduur tussen de twee pulsen.

#### Fig. 22.

Relatie tussen het aantal gevormde kiemen en de pulsduur.

#### D. Uitvoering van een experiment

Eerst werd de elektrode gepolijst (de eerste maal ook geslepen) op diamantschijven van resp. 3,1 en 1/4µ. Daarna werd de elektrolyse cel schoongemaakt met een mengsel van geconcentreerd  $HNO_3$  en  $H_2SO_4$  (1:1) en enige malen gespoeld met achtereenvolgens gedestilleerd en geleidbaarheidswater en tenslotte gevuld met  $\pm$  5 ml van een oplossing van  $6NAgNO_3$  (tevens 0,5N aan  $HNO_3$ ) waarna de opstelling in gereedheid werd gebracht. Voor een bepaalde combinatie pulshoogte-pulsduur werd dan de groei der kristallen door de microscoop waargenomen (V = 75 - 70x). De elektroden werden wanneer de groei voldoende was voortgeschreden voor het beoogde doel uit de vloeistof gehaald en bij een sterkere vergroting (<u>buiten de cel</u>) bekeken. Hierbij werd dan de morfologie vastgesteld van de verschillende kristallen. Daarna werd, al naar gelang het doel van het experiment het aantal vijftallige of andere kristallen geteld en/of werden de afmetingen bepaald met een meetoculair, de beelden gefotografeerd etc.

Tenslotte werd de elektrode bij een anodische potentiaal van 1V schoongemaakt en bijgepolijst (1/4  $\mu$  of 1  $\mu$ ) waarna weer een nieuw experiment kon beginnen.

#### IV. Experimentele resultaten

Na diverse problemen, welke gepaard gingen met het bepalen van de definitieve meetopstelling te hebben opgelost werd als eerste doel gesteld het verkrijgen van kristallen met vijftallige symmetrie bij de door Pangarov en Velinov aangegeven condities (hoge overspanningen - lange pulsduur). Er werd een serie inleidende experimenten gedaan. Als vaste pulshoogte werd 135mV genomen (eis: boven 120 mV). De pulstijd werd gevarieerd van 20 - 700 m sec. Bij langere pulstijden (100 - 700 m sec.) bleek het kathodisch oppervlak zwart te worden en waren er <u>ontelbare</u> puntjes waar te nemen (diameter kathodeoppervlak 0,2 mm). Zelfs bij 20 m sec. bleek het aantal kiemen veel te groot en een veelvoud van het aantal verwachte kiemen bij die omstandigheden (zie fig. 22) op grond van Pangarov en Velinov's resultaten.

Dit probleem werd opgelost m.b.v. de z.g.n. 'dubbele puls' methode (zie pag.21 en 22 ).

Bij een combinatie pulshoogte - pulsduur van 135mV=2 m sec werd nu getracht de morfologieën te bestuderen van de kristallen - die na de eerste korte puls werden gevormd. Volgens Pangarov en Velinov zouden deze theoretisch een [110] orientatie moeten vertonen.

De kristalletjes moesten om voldoende grote afmetingen (minimaal 10  $\mu$ ) te hebben bij 5 - 7mV nog wat verder uitgroeien (tot punt C in fig. 21).

In de vloeistof was de morfologie van de kristallen niet te onderscheiden, erbuiten wel bij V = 750 x. Beslist tegen de verwachting in (Pangarov en Velinov !) bleken vele kristallen met vijftallige symmetrie voor te komen.

Het onderzoek werd daarom voortgezet met zeer korte pulsen van 2 m sec bij 135 mV.

Om wat meer kristallen te kunnen waarnemen per meting werd overgegaan op een kathode met een diameter van 0,3 mm. Voor zover het veelvuldig optreden van vijftallige symmetrie betrof bleken de experimenten goed reproduceerbaar.

Om toegankelijk te zijn voor röntgenonderzoek met de beschikbare apparatuur op dit laboratorium moesten de kristallen minstens van de orde van grootte van 100 µ zijn.

Daarom werd het wenselijk geacht wederom het kathodeoppervlak te vergroten, nu tot 1 mm doorsnede om zodoende meer ruimte te scheppen voor het uitgroeien van een beperkt aantal gevormde kristallen.

Er werd getracht kristallen van deze afmetingen te verkrijgen met 135mV pulshoogte. Het aantal kiemen bleek gewoonlijk wat te groot. Na enkele tientallen experimenten werd succes geboekt: een kristal van ongeveer 150/4 diameter (zie foto 1). Omdat een lange pulsduur een zo essentiele voorwaarde leek voor de vorming van vijftallige symmetrie en bij zeer korte pulsen dit verschijnsel veelvuldig bleek op te treden rees twijfel aan de juistheid van Pangarov's verklaring (zie"discussie en conclusies) in zijn geheel (ook aan de andere 'voorwaarde'). Daarom werd besloten door een aantal experimenten de invloed van pulshoogte en pulsduur op de vorming van vijftallige symmetrie te onderzoeken.

tijden aantal en percentage kristallen met vijftallige symmetrie bepaald. In tabel II zijn de resultaten van deze experimenten weergegeven. Representatieve en karakteristieke beelden werden fotografisch vastgelegd. De uitgroeitijd der kristallen was gewoonlijk  $2\frac{1}{2}$  min bij 6 mV. Er bleek dat wanneer er krassen op de kathode aanwezig waren er een voorkeur bestond voor kiemvorming op deze krassen (zie foto 6 ) . De overzichtsfoto's 2 t/m 9 geven een indruk van het percentage vijftallige kristallen bij verschillende overspanningen. De fotds 7 t/m 8 geven de meest voorgekomen niet vijftallige kristallen weer. De invloed van twee variabelen, pulsduur en pulshoogte werd bepaald. Tabel II doet vermeoden dat de pulsduur in het onderzochte"gebied" 2- 70 msec. geen invloed uitoefent op de morfologie. Nemen we aan dat dit inderdaad het geval is (zie ook "Discussie en Conclusies") dan kan m.b.v. tabel III (waarin het totale aantal kristallen over alle experimenten per overspanning is beschouwd) het percentage vijftallige kristallen wordt uitgezet als funktie van de overspanning c.q. pulshoogte (fig.23) Bij 170 mV bleek het aantal kiemen meestal te groot om nog te kunnen onderscheiden bij V = 750x. Dit probleem werd opgelost door bij 50 mV een aantal kristallen te laten ontstaan en bij 6 mV wat te laten uitgroeien. Daarna werd bij 170 mV een puls van 2 msec. gegeven en bleek het aantal kiemen sterk gedaald: variatie op de "dubbele puls-methode". Tevens bleek dat bij lagere overspanningen langer pulsen moesten worden gegeven om een bepaald aantal kiemen te verkrijgen dan bij hogere. Er was dus sprake van een drempelwaarde voor de pulsduur. De verklaring hiervan ligt vermoedelijk in het feit dat bij lagere overspanningen de activeringsenergie voor kiemvorming groter en daardoor dus de vormingssnelheid kleiner wordt (pag.1) Bij verlaging van de pulsduur komt er een punt waar de tijdsduur te kort wordt: geen vorming van kiemen meer.

T.g.v. deze drempe lwaarde, het meetbereik van de pulsgever (2-70 msec.) en het feit dat bij langere pulsen bij hogere overspanningen het aantal kiemen te groot werd, was het gebied van onderzoek dus beperkt:

Bij 25 mV werd ook nog een beeld geregistreerd. Van de vijftien kristallen waren er vijf vijftallig, waarvan drie icosaëdrisch. Het lag in de bedoeling opnamen te maken met een micro-Lauecamera, geschikt voor het onderzoeken van structuurbestanddelen van 30 - 500µm doorsnede. Hiertoe werden bij lagere overspanningen, waar de drempelwaarde voor de pulsduur hoger lag dan 2 msec. en het aantal kiemen dus beter te regelen was, een aantal kristallen geproduceerd. Het bleek echter niet mogelijk deze opnamen nog tijdig te maken. Deze zullen aan dit verslag worden toegevoegd met interpretatie en conclusies in de vorm van een bijlage.

-- 2 5 --

# Tabel II A.

\$

35mV Pulsduur	Aantal kristallen	Aantal vijftallige kristallen	% vijftallige kristallen	- 50mV Pulsduur	Aantal kristallen	Aantal vijftallige kristallen	'% vijftallige kristallen
<u> </u>	10						
60 m sec	12	8	75	20 m sec	25	een geen	- '
<b>47</b> b	30	12	40	•7	114 Ch	99	87
17	. 20	10	40 .		• 0,4 ·	20	88
ŤΤ	40	20		75	166	130	83
11	10				του	C+L	68 .
26	10 51	30	76	Totaal	515	~ 430	84
24 26	27	11	51	10 m coc	100	70	70
11	27	119		i i sec	130	50	210
51	22	70) 7000	1	* 4	120	10	
	é. Za	yeen		tt	50	3	50 .
Totaal	308	179	58	21	- <u>50</u>	10	
70 m sec	22	Teen	_		1.8	10	37
10 11 200	18	geen	-		80	TO TO	
. 18	13	2	15		0.0	Been.	
73	15	2 CAAD		Totaal	618	221 .	36
t <b>t</b> -	+ ¥ 5	2	L LO	55 m cec	70	20	30
tr	140	70	50	11	165	140	85
a t	43	20	48	11	185	115	-92
18	20	τ, τ. 5, τ.	25	• :	L20	365	87
11	55	. 41	75	17	.50	30	60
11	65	40	61	11	40	21	50
11	75.	50	75	•1	130	60	46
	34	12	35	Totaal	1360	1081	80
[7	16	9	56				
		_		70 m sec	160	90	56
Totaal	521	251	48		155	95	61
		\$	**************************************		135	90	68
170mV	· · ·		1 1		50,	20	40
0	0.00				145	80	55
	200 -	195	95		200	85	43
i7	120	TOP	83	Totaal	845	46()	52
ſì	200	450	90				
τi	40U 615	450	. 94				
11	1500	5/5	93 '				
	TOOO	T320	90				
Totaal	3429	3126	. 191 .				

.

. CJ

82

Tabel II.B.							• • • • • • •
75mV Pulsduur	Aantal kristallen	Aantal vijftallige kristallen	% vijftallige kristallen	105mV Pulsduur	Aantal kristallen	Aantal vijftallige kristallen	% vijftallige kristallen
	30 100 45 40 55 12 23 43 38	7 20 geen 4 18 10 18 28 29	25 20 - 10 30 83 83 80 65 76	2 m sec n n n Totaal 5 m sec	200 150 165 300 210 350 300 1675 600	140 145 160 300 160 310 240 1455 575	70 97 97 ≃ 100 76 90 80 80 87 96
10 m sec "" " "	120 105 100 220 146	53 70 60 125 130	44 67 60 57 89	Totaal	550 700 700 2550	520 680 650 2425	95 96 93 95
Totaal 20 m sec " " " " Totaal	691 350 200 360 400 100 1410	438 200 110 240 230 <u>60</u> 840	63 57 55 67 58 60 60	2 m sec tr 11 11 11 11 11 11	480 700 500 585 420 350 5\$0	440 650 470 510 380 310 520	≈ 100 93 94 87 90 89 88
40 m sec " Totaal	450 700 1150	350 550 900	78 79 79	Totaal	3585	3280	91
		· · · ·			and the second		

	•		• •
Tabel III.	•		

Overspanning	Totale aantal kristallen	Aantal vijftallige kristallen	% vijftallige kristallen	max. % vijftallige	min. % vijftallige	% vijftallig laagste waarde behalve 0
35 mV 50 mV 75 mV 105 mV 135 mV 170 mV	829 3333 3637 4225 3585 3429	430 2172 2212 3880 3280 3126	52 65 61 92 91 91	76 92 89 100 100 95	0 0 70 87 83	15 5 10 70 87 83

Ċ

 $\diamond$ 



40

30-

20-

10 -

C. C.

Fig. 23

Het percentage vijftallige kristallen als functie van de overspanning c.q. pulshoogte ( experimenteal bepaald ).

5<sup>50</sup> - 5

-- 2 C ---

- 29 -



Foto 1. 135 mV 2 msec. uitgroeitijd: 25 min. V = 300x





Foto 3. 75 mV 5 msec. V = 200x

Foto 2. 50 mV 70 msec. V = 200x



Foto 4. 105 mV 2 msec. V = 300x

30







- <u>Foto 6</u>. 170 mV
- 2 msec.
- V = 200x



Foto 7. 50 mV 70 msec. .-V = 500x

. . .





Foto 9. 50 mV -50 msec. V = 400x



Foto 11. 50 mV 50 msec. V = 400x Foto 10. detail foto 9 5x uitvergroot V' = 2000x

en de la constant de Esta de la constant d



Foto 12. detail foto 11 4x uitvergroot V' = 1600x



Foto 13. detail foto 11 4x uitvergroot V' = 1600x

• •

Foto 14. 50 mV 70 msec. V = 500x





Foto 15. detail foto 3 8x uitvergroot V' = 1600x

### - 33 -

## - 34 -



Foto 16.	,	
105 mV		
2 msec.		
V = 1200x		
	¥,	

· · · ·

# Foto 17. 105 mV

- V = 1200x





# Foto 18. 135 mV 2 msec. V = 400x



Foto 20.

detail foto 19 4x uitvergroot V' = 2000x Foto 19. 135 mV 2 msec. V = 500x





Foto 21. 135 mV 2 msec. V = 400x 5x uitvergroot V' = 2000x

#### V Discussie en conclusies

Uit de théoretische beschouwingen (pag 2 - 18) bleek dat het ontstaan van vijftallige symmetrie globaal op drie verschillende manieren werd gezien.  $1^{\circ}$  T.g.v. secundaire tweelingvorming bij het uitgroeien van het driedimen-

- sionale kristal tijdens de puls.(Pangarov en Velinov pag 14 18). 2<sup>°</sup> Gevormd in een zeer vroeg stadium van kristalgroei door vertweelingen van tetraëdische deeltjes (van minimaal 10 atomen), begrensd door (111) vlakken (stapelmodel van Shozo Ino pag. 6,7 en 12).
- <sup>3°</sup> Gegroeid uit kiemen, die de eigenschap vijftallige symmetrie reeds in zich droegen (Fukano en Wayman pag. 7 12 en Schwoebel pag. 13 en 14).
  Er zal worden nagegaan 'in hoeverre de genoemde theorieën strijdig of in overeenstemming zijn met onze resultaten.

# Secundaire tweelingvorming volgens Pangarov en Velinov.

Op grond van de resultaten (zie tabellen II en III,,fig. 23 en de foto's) kan worden geconcludeerd dat de voorwaarden die P en V geven voor de vorming van vijftallige svmmetrie(pålshoogte groter dan 100 mV, lange pulsduur) en waarop hun verklaring steunt niet algemeen gelden.

Ook de door P en V vermelde waarnemingen wijken sterk af van de onze. De meest kenmerkende punten die het door hen geschetste beeld doen betwijfelen zijn:

- 1<sup>o</sup>Kristallen met vijftallige symmetrie blijken zeer frequent voor te komen (tot ca. 100%) zoals uit de tabellen en foto's blijkt. Het toevallige ontstaan hiervan tgv. lukraak vertweelingen mag daarom niet waarschijnlijk worden geacht.
- 2<sup>°</sup>Vijftallige symmetrie trad op bij elke overspanning tussen 25 en 170 mV (zie tabel II en de overzichts-foto's 2 t/m 6 en 19), er blijkt dus geen verschijnsel te zijn dat karakteristiek is voor hoge overspanningen. Het percentage kristallen met vijftallige symmetrie neemt echter wel toe bij hogere overspanningen.
- 3<sup>°</sup>Een zeer lange pulsduur bleek geen vereiste (bij 135 mV en bij 2 msec gemiddeld 91% kristallen met vijftallige symmetrie).
  - Binnen het onderzochte gebied ( 2 70 msec) leek de pulsduur het percentage vijftallige kristallen niet te beïnvloeden (tabel II).
- 4<sup>O</sup>Icosaedrische kristalvorm**en**, welke volgens P en V karakteristiek waren voor zeer hoge overspanningen (ca. 200 mV) zijn door ons al waargenomen bij 25 mV.
- 5<sup>0</sup>P en V meenden te hebben geconstateerd dat de vijfzijdige pyramiden dezelfde oriëntatie tov. het substraat hadden als de "normale", welke

36

karakteristiek werden geacht voor bepaalde overspanningen (20-50mV:(111) 69-90 mV:(100) 120-170 mV:(110).

Uit de overzichtsfoto's 2 t/m 6 en 19 blijkt dat dit in ons geval niet geconcludeerd mag worden.

<sup>6°</sup> Op elk moment tijdens de puls, ook vlak voor het einde hiervan zouden de schroefdislocaties kunnen verdwijnen (zie pag 14 en 15) waarbij het kristal geen tijd meer zou hebben vijfmaal achtereenvolgend te vertweelingen (na de puls verandert de morfologie volgens P en Vniet meer). Tussenvormen van bijv. 3 of 4 maal vertweelingde kristallen welke dan

zouden mogen worden verwacht, werden niet waargenomen.

Op grond van de genoemde argumenten mag de vorming van vijftallige symmetrische kristallen door meervoudige secundaire tweeling-vorming zeer onwaarschijnlijk worden geacht.

Overigens lijkt de verklaring die P, en V gaven voor het verschijnsel meervoudige tweeling-vorming en vijftallige symmetrie toch al dubieus (lit. 12 en pag. 14 t/m 18). Er wordt gesteld dat bij korte pulsen de vorming van een tweede tweelingkiem op de reeds gevormde (kans  $p^2$ ) uitgesloten kan worden geacht.

Tevens zou door lange pulsen de kans op meervoudige tweeling-vorming worden vergroot.

Het is verre van duidelijk gemaakt hoe dit tot stand zou moeten komen, vooral in geometrisch opzicht. Men zou dus de p**u**lsduur zodanig kunnen regelen dat per kristal gemiddeld één geval van tweedimensionale kiemvorming optreedt (lange pulsen) of dat dit een zeldzaamheid genoemd mag worden ( zeer korte pulsen). Kiezen we de pulsduur echter zo dat één geval van tweedimensionale kiemvorming optreedt, waarbij op een vlak de dislocaties zijn verdwenen dan zou volgens de theorie van P. en V. de verdere groei van het driedimensionale kristal tot het einde der puls moeten plaatsvinden d.m.v. tweedimensionale kiemen. Bij elke tweedimensionale kiem die dan wordt gevormd bestaat de kans dat dit een tweeling kiem is (afhankelijk van de overspanning: zie fig. 14, 15 en 16). Bij hogere overspanningen is deze kans telkens ca. 50%. Wanneer zo'n kristal bij hogere overspanningen uitgroeit tot het einde der puls, dan zou ongeveer de helft der kiemen tweeling kiemen moeten zijn. De kans dat vijfmaal opeenvolgend tweeling kiemen ontstaan is dan p<sup>5</sup>. Een kristal met zoveel stapelfouten kan macroscopisch als een vertweelingd kristal worden waargenomen. Hoe hieruit echter een kristal met vijftallige symmetrie ontstaat is niet duidelijk. Indien we zouden aannemen dat kort na de vorming van een tweedimensionale tweelingkiem de groei verder gaat d.m.v. schroefdislocaties en dat tijdens de zeer lange puls deze nogmaals verdwijnen, waarna opnieuw zeer kort de groei plaats vindt d.m.v. twee-dimensionale kiemen met over enige lagen beschouwd een zeer grote kans op een tweelingkiem etc., dan bestaan er nog bezwaren van

geometrische aard en is de vorming te zeer afhankelijk van toevalligheden. Bij de bespreking van het stapel-model van S. Ino zal dit worden verduidelijkt. Er kan in dit verband nog worden vermeld dat volgens W.A. Schultze (lit. 29), het ontstaan van treden op een glad oppervlak slechts in de buurt van het smeltpunt waarschijnlijk mag worden geacht.

#### De opvatting van Ino en Ogawa.

In tegenstelling tot Ino, Ogawa en andere onderzoekers kan melding worden gemaakt van "hiaten" aan ribben van de vijftallige kristallen. Op de meeste fotjs is dit duidelijk te zien. Een hiaat van ongeveer 7<sup>°</sup> is duidelijk waar te nemen op foto 13. De foto's 1, 14, 16, 17 en 19 geven ook duidelijke beelden. Soms zijn de randen afgeplat, soms is te zien dat het hiaat over meerdere tweeling-begrenzingen is verdeeld (op foto 19: "oplichten" van twee ribben).

M.b.t. het stapelmodel van S. Ino kan het volgende worden opgemerkt: Bij het uitgroeien van kristallen blijkt gewoonlijk dat ze zich naar alle kanten ongeveer gelijkmatig uitbreiden dwz. bij elektrokristallisatie waar dit ook is waargenoemen zette zich per tijdseenheid ongeveer evenveel Ag af op de equivalente (111) vlakken.

Het vertweelingen van een tetraëder begint met een stapelfout op een der (111) vlakken. De opeenvolgende roostervlakken zijn dan voor te stellen door A B C A C B A ipv. A B C A B C A waarbij het vlak A als spiegelvlak fungeert. Na deze stapelfout gaat de groei gewoon door volgens het ideale f.cc rooster: B A C B A C etc. Wanneer we op de opstaande (111) vlakken van de tetraëdische kiem zich n nieuwe kristalvlakken afzetten (het vlak met de stapelfout is na enige nieuwe lagen zeker energetisch gelijkwaardig aan de overige) dan is het nieuwe kristal gelijkvormig met het eerste, a.h.w. een uitvergroting hiervan. Het is daarom niet mogelijk dat op een eerstgevormde tetraëder een tweede tetraëder helemaal uitgroeit.

Voor de groei van uit de dampfase op een substraat en zeker zonder substraat, zoals waargenomen door Kimoto en Nishida (lit. 18) geldt dit in nog sterkere mate dan voor elektrokristallisatie, waarbij nog sprake kan zijn van een ongelijke stroomdichtheid aan de verschillende vlakken.

Herhaalde tweelingvorming d.m.v. tetraëden zou betekenen dat tijdens het uitgroeien van een nieuwe tetraëder na een stapelfout de groei van de andere vlakken a.h.w. stil zou moeten staan. Bij elektrokristallisatie zou dit betekenen dat o.i.v. een hogere stroomlichtheid dit ene (111) vlak sneller zou moeten groeien dan de andere. Voor een enkel vlak is dit wel mogelijk, waardoor bijv. t.g.v. bepaalde stroomdichtheidsverschillen groeitweelingen in de richting van de stroom kunnen ontstaan. Voor de vorming van de

-38-

vijftallige symmetrie moeten we echter"helemaal rond" en mogen bovendien slechts bepaalde vlakken vertweelingen.

~39-

De stroomdichtheids-verdeling zou zich dan telkens precies op tijd zo moeten wijzigen dat de grootste waarde in de richting van de normaal van het het pas vertweelingde vlak zou komen te liggen.

Dit lijkt niet aannemelijk. In ons geval was er zeker geen sprake van een symmetrisch elektrisch veld (zié de elektrolyse cel in fig. 17). Tweelingvorming zou zich bij voorkeur moeten herhalen in de stroomrichting. Dit. kon niet worden geconstateerd, wel is er vaak sprake van 90 - 100% vijftallige symmetrische kristallen. Boven vermelde bezwaren gelden ook voor de theorie van Pangarov en Velinov die de geometrie helemaal in het midden laten.

Op foto 18 rechts is een niet geheel volgroeid (?) vijftallig kristal te zien. De vorm kan ook bijv. door beschadiging zijn veroorzaakt. Overigens maakt W.A. Schultze"(lit. 29) wel melding van dergelijke tussenvormen "bij epitactische groei van Cu op Cu" bij elektrokristallisatie waarbij hij ook vijftallige symmetrie had waargenomen.

# Vijftallige symmetrie "vanuit de kiem" en conclusies.

De twee eerder genoemde verklaringen van het verschijnsel vijftallige symmetrie bleken niet bevredigend. Van de derde, in de literatuur geopperde mogelijkheid spreekt de hoofdgedachte wel aan: de vorming van kiemen die de morfologie der vijftallige symmetrische kristallen al in zich dragen en bij uitgroeien hier automatisch toe leiden. "De veelvoudige tweelingen" ontstaan dan door coöperatief proces.

Dit wil overigens niet zeggen dat we kunnen beamen dat de kiemvorming op een van de door de genoemde onderzoekers (pag. 7 - 14) vermelde manieren tot stand zou komen.

Er bestaat namelijk de indruk dat de vorming van vijftallig-symmetrische kristallen plaats vindt op bepaalde vlakken van de reeds op het substraat gevormde Ag kristallen.

Dit op grond van:

1° De foto's 10, 13, 18 en 21 en door details op andere foto's. Bij foto 21 is sprake van een vijfzijdige pyramide, die echter <u>niet</u> vijftallig symmetrisch lijkt.

2<sup>°</sup> Uit globale hoogte bepalingen der geobserveerde kristallen bleek dat er in feite geen sprake was van volledige icosaëders en pentoganale tetraëders. De hoogte van de "icosaedrische" deeltjes bleek kleiner dan de afmetingen der ribben zouden doen vermoeden. Er leek sprake van gedeelten van icosaedrische kristallen, meestal ongeveer de helft, soms meer (fig. 20),

· (

gevormd op vlakken van een onderliggend Ag kristal. Bij de "decaëdrische" kristallen bleek de hoogte te liggen tussen die welke resp. kon worden verwacht voor een hele en een halve decaëdrische dipyramide. Dit t.g.v. de vorming op reeds aanwezige Ag kristalvlakken.

- Magan

3<sup>°</sup> Het feit dat Kimoto en Nishida (lit. 18) hadden waargenomen dat pentagonale Ag kristallen van uit de dampfase zonder substraat werden gevormd. De interactie met een substraat leek dus geen doorslaggevende rol te spelen, maar de vorming zou te wijten zijn aan intrinsieke eigenschappen der Ag kristallen.

4<sup>o</sup> Door Pangarov en Velinov gepubliceerde foto's van vijftallig symmetrische kristallen (lit. 13) gaven ook de indruk dat op eerder ontstane Ag kristallen vijftallige symmetrie ontstond. W.A. Schultze (lit. 29) maakt melding van een identieke situatie bij homo-epit@ctische kristalgroei van Cu op Cu bij elektrokristallisatie. We veronderstellen, dat op bepaalde vlakken van de primair gevormde Ag kristallen door een coöperatief proces ( niet afzonderlijk, zoals volgens het stapelmodel van Shozo Ino ) meervoudig vertweelingde krisv tallen met vijftallige symmetrie ontstaan. Wat betreft het mechanisme der kiemvorming kunnen we slechts de bestaande theoriën bespreken en enige suggesties doen.

Uit de experimenten van Schultze, Pangarov en Velinov, Ino, Schwoebel en ons blijkt duidelijk een oriëntatierelatie te bestaan. tussen de vijftallige kristallen en de onderliggende kristalvlakken, welke kunnen bestaan uit vreemde atomen ( Ino, Schwoebel ) of uit atomen van hetzelfde metaal ( Schultze, Pangarov , Velinov en wij ). Het model van Fukano en Wayman had als vooronderstelling, dat de bindingskrachten tussen de atomen van het model onderling veel groter zouden zijn dan die met de atomen van het substraat. Bij de vorming van Ag-pyramide op Ag is dit moeilijk te aanvaarden, omdat epitactische groei hier waarschijnlijk lijkt.

Wat betreft de vorming van de vijftallige kristallen via tweedimensionale kiemen:

Afgezien mog van het feit, dat ze niet aan de stabiliteitsvoorwaarden van Stranski en Kaishev ( pag. 3 ) kunnen voldoen, lijkt de vorming hiervan op vlakken van de uitgroeiende Ag-kristallen minder aannemelijk, dan het optreden van bijv. schroefdislocaties. Achter de modellen van Fukanov en Wayman, Schwoebel en Bagley kan daaraan ook een vraagteken worden geplaatst.

W.A. Schultze heeft bij zeer lage stroomeenheden het optreden van vijfvoudige pyramiden gesignaleerd. Hij merkt daarom op ( niet gepubliceerd ) dat het mogelijk zou kunnen zijn, dat bij ons onderzoek de vijftallige symmetrie niet zou ontstaan tijdens de puls maar vlak erna.

Dit zou zeker mogelijk kunnen zijn Onder deze omstandigheden namelijk is epitactische groei waarschijnlijker dan bij hogere overspanningen ( en stroomdichtheden ), waarbij de kans hierop sterk afneemt. Dan zou tevens duidelijk zijh, waarom verhoging of verlaging der overspanning relatief zo weinig invloed heeft op de vorming kristallen met wijftallige symmetric. Bij de verschillende pulshoogten waren de waargenomen beelden vrijwel identiek ( zie overzichtsfoto's 2 t/m6 en 19 ). Ook zou dan het ontstaan van deze kristallen tgv. spiraalgroei ( schroefdislocaties ) eventueel onder invloed van adsorptie van in de oplossing aanwezige inhibitoren ( deze spelen een belang-

-41-

rijke rol bij kristalgroei ) misschieh mogelijk zijn, omdat de activeringsenergie hiervoor veel lager is dan voor de vorming van tweedimensionale kiemen.

Hoewel er geon duidelijke oriëntatierelaties met het substraat zijn waargenomen bij de vijftallige symmetrische kristallen, kunnen deze indirect wel bestaan, wanneer de primair gevornde kristallen een oriëntatierelatie met het substraat hebben. Door het meervoudige vertweelingen, tot bijv. icosaedische vormen, lijkt de oorspronkelijke oriëntatie zeer moeilijk vast te stellen. Dat de onderliggende primaire kristallen de oriëntaties bezitten, welke Pangarov en Velinov experimenteel hadden bepaald en theoretisch hadden afgeleid, mag zeker niet uitgesloten worden geacht.Bij een mechanisch gepolijst substraat ( bij onze expeimenten ) waarbij epitactische groei zeer moeilijk wordt, zouden de oriëntaties kunnen afhangen van der overspanning. Tweedimensionale kiemvorming op een dergelijk vlak lijkt echter minder waarschijnlijk . Het feit, dat de kiemvorming bij voorkeur op krassen plaatsvindt, zoals uit foto 6 blijkt, kan duiden op het opzoeken van oneffenheden ( treden ) aan het substraatoppervlak en groei via schroefdislocaties. Het verschil in experimentele resultaten tussen P. V. en is ons opvallend. Misschien speelt het feit, dat P. en V. met nog veel zuiverder oplossingen hebben gewerkt, een rol ( inhibitoren ? ). Hoe groeit een ontstane kiem nu verder uit ?

Door sommige onderzoekers werden zeer kleine ( orde van grootte 20  $A^{\circ}$ - 100  $A^{\circ}$ ) kristalletjes waargenomen, welke perfect vijftallig symmetrisch leken ( Lit. 14, 16 t/m 19 ) en elastische gerekt o.i.v. de oppervlaktespanning bij zeer kleine deeltjes. Ze groeiden langzamer dan andere deeltjes : de (111)vlakken groeien relatief langzaam. Van de door ons waargenomen kristalletjes bleek de vijftallige echter het snelst te groeien. We hadden de indruk, evenals P. en V., dat de groei plaats had vanuit de imperfecte randen der kristallen ( zie de groeifacetten op foto 18 en 19 ).

Het is mogelijk, dat na de kiemvorming o.i.v. de oppervlaktespanning, een belangrijke factor voor zeer kleine deeltjes,tgv. elastische rek vrijwel perfecte vijftallige kristallen ontstaan. Bij uitgroeien leidt dit tot grote inwendige spanningen (Fukano en Wayman hielden het verder uitgroeien van icosaeders dan ook niet voor mogelijk ), welke zouden kunnen worden opgeheven door de elastische rek weer ongedaan te maken en het oppervlak weer te vergroten ( aan de ribben ), bijv. door het vormen van tweelinglaagjes , zoals Kimoto en Nishida bij vijftallige Ag- kristalletjes van ca 500 A<sup>O</sup> waarnamen(*lit.M*).

-42-

Naarmate het deeltje groter wordt, zal de oppervlaktespanning relatief steeds minder belangrijk worden en zou het kristal zonder inwendige spanningen verder kunnen uitgroeien.

Samengevat:

Op vlakken van de reeds ontstane Ag- kristallen o.i.v. bepaalde factoren ( spira lgroei ? ) vijftallige microkristalletjes kunnen ontŏngeveer staan. T.g.v. een coöperatief (bij vijfzijdige pyramiden gelijktijdig ) ontstaan der samenstellende tweelingen zou dit tot stand moeten komen. De groeisnelheid zou aanvankelijk relatief langzaam zijn, maar wordt wel begunstigd door de stroomdichtheidsverdeling ( volgens W. A. Schultze is de stroomdichtheid aan de toppen van kleine uitsteeksels het grootst ). Wanneer bij het groter worden aan tweelingbegrenzingen in ruime mate roosterfouten ontstaan kunnen deze kristalen sneller uitgroeien dan het onderliggende Ag-kristal, waardoor ze zich over het gehele oppervlak kunnen uitbreiden. Ze halen de"achterstand" in waarbij het onderliggende zilverkristalvlak als basis fungeert. Hierdoor is het oorspronkelijke zilverkristal vaak in het geheel niet meer te zien. Op welke vlakken de vorming van deze vijftallige kristallen zou moeten bptreden, is niet geheel duidelijk. Doon bepaalde onderzoekers ( lit. 16-19 ) zijn[110] oriëntaties waargenomen. Op een reeds uitgegroeid zilverkristal zijn deze vaak niet meer aanwezig, omdat ze sneller groeien dan (111) en (100) vlakken ( lit. 29 ). De foto's geven soms de indruk, dat er sprake zou zijn van (111)vlakken, maar dit kan niet afdoer worden aangetoond.

Suggesties voor verder onderzoek:

- 1. onderzoek der kristalstructuren met behulp van de micro Laue camera.
- 2. onderzoek van elektrokristallisatie van Ag op Ag één-kristallen, waarbij de omstandigheden zodanig moeten worden gekozen, dat de kans op epitactische groei optimaal is. Aldus kan worden nagegaan op welke van de Ag kristalvlakken de vorming van "secundaire "vijftallige kristallen plaatevindt.
- 3. onderzoek van elektrokristallisatie van Ag op Pt één-kristallen. Hierbij is de oriëntatie van de kristallen t.o.v. het substraat gemakkelijker te onder **zo**sken.
- 4. nagaan of de vorming van vijftallige symmetrie op de primaire Ag kristallen plantsvindt tijdens de puls of vlak erna. Hiertoe kunnen pulsen worden gegeven vanuit een basispotentiaal

-43-

De structuren der zeer kleine kristallen zouden dan misschien met behulp van een elektronenmicroscoop kunnen worden onderzocht.

- 5. Onderzoeken in hoeverre verontreinigingen een rol spelen ( inhibitoren ? ).
- 6. Onder andere i.v.met 5. trachten de benedengrens van de pulsduur nog verder te verlagen, waardoor tijdens de puls kristallen kunnen worden verkregen van de orde van grootte van bijv. enige honderden tot enige duizenden A<sup>0</sup>.

7. De homo-epitactische groei van Ag op Ag bestuderen, wanneer uit 4. blijkt, dat de vijftallige symmetrie niet tijdens, maar na de puls ontstaat.

#### VC. Samenvatting.

Pangarov en Velinov omderzochten de invloed van de overspanning op de voorkeursoriëntatie en de mate van vertweelingen van de bij elektroktistallisatie van Ag op polikristallijn Pt gevormde kristalletjes. Hierbij werden bij toeval kristallen waargenomen, welke vijftallige symmetrie vertoonden. Het doel van onze experimenten was, dit verschijnsel op basis van de door P. en V. verstrekte gegevens verder te onderzoeken. hiertoe werd evenals door P. en V. een potentiostatische pulstechniek toegepast. Tijdens de puls ( hoogte- 20-200 mV; duur 2-200 msec. ) had de kiemvorming plaats. Bij 5-7 mV konden ze verder uitgroeien met zodanige snelheden, dat de aanwas met behulp van een microscoop te volgen was. Door P. en V. werd het optreden van vijftallige symmetrie verbonden geacht met 1. hoge overspanningen; 2. zeer lange pulsen. Bij onze experimenten bloek, dat het aantal gevormde kiemen veel groter was dan bij P. en V., waardoor deze op het kleine substraatoppervlak ( diameter 0,2 mm. ) geen ruimte hadden om tot zodanige afmetingen(ca 10Mm ) uit te groeien, dat bij een vergroting van 750 X de morfologie kon worden vastgesteld. Dit probleem verd opgelost d.m.v. een " dubbele pulsmethode ", waarbij achtereenvolgens een zeer korte en zeer lange puls werd gegeven. Nu bleek, dat bij zeer korte pulsen reeds weelvuldig vijftallige symmetrie voorkwam. Dit deed twijfel rijzen aan de verklaring van P. en V. Daarom werd de invloed van pulsduur en pulshoogte op de vorming van vijftallige kristallen onderzocht. Uit de resultaten bleek, dat ook bij lage overspanningen ( bij 35 mV en zelfs bij 25 mV ) in ruime mate vijftallige symmetrie voorkwam. Het percentage vijftallige kristallen bleek wat te stijgen bij toenemnde overspanningen ( gem. 52 % bij 35 mV tot < 90 % boven 105 mV ). De pulsduur bleek binnen het onderzochte gebied gean merkbare invloed te hebben op het percentage vijftallige kristallen. Op grond van deze resultaten en nog enige andere overwegingen van theoretische aard werd de door P. en V. gegeven verklaring dan ook betwijfeld. Andere onderzoekers hadden zeer kleine deeltjes met vijftallige symmetrie ( 20-2000  $A^{o}$  ) waargenomen bij het opdampen van metalen ( Au, Ag ). Deze kristallen bleken perfect symmetrische en opgebouwd uit tweelingsegmenten. Het ontstaan hiervan werd in tegehstelling tot de opvatting van P. en V.gedacht plants te vinden in een Zeer vroeg stadium van kiemvorming met de volgende mogelijkheden:

- 45 -

- 1. als een stapeling van vertweelingde tetraëders begrensd door (111)vlakken.
- 2. d.m.v. twee dimensionale kiemen, die de vijftallige symmetrie al in zich droegen.

Bepaalde overwegingen deden de eerste mogelijkheid betwijfelen. De vorming van twee dimensionale kiemen direct op het substraat (geval 2) bleek bij ons ook niet het geval te zijn, omdat zeer waarschijnlijk de vorming van vijftallige kristallen op primair gevormde niet-vijftallige Ag kristallen plaats had. (zie foto 13, 21). De hoofdgedachte van de tweede mogelijkheid, het ontstaan van vijftallige symmetrie inde eerste fase van kiemvorming, lijkt overigens wel aannemelijk. Maar dan niet op het substraat, maar op bepaalde vlakken van reeds gevormde Ag kristallen. Misschien door middel van schroefdislocaties en mogelijk onder invloed van inhibitoradsorbtie.

1. E. Budevski, R. Kaishev c.s.	
Phys. Stat. Sol. 13 577 ( 1966 ).	
2. I. N. Stranski, R. Kajshev.	
Z. Phys. Chem. 26 100, 114, 312 ( 1934 ).	
3. I. N. Stranski, R. Kaishev.	
Phys. Z. 36 393 (1935)	
4. N. A. Pangarov.	
" Preferred orientations in electrodenosited motols "	
J. Elektroanal. Chem. 9 70 ( 1965 )	
5. N. A. Pangarov.	
" The Crystal orientation of Electrodeposited metals "	
Electrochim. Acta 7 139 ( 1962 ).	
6. N.A. Pangarov.	
" On the Crystal orientation of Electrodenogitod matala "	
Electrochim. Acta 9 721 ( 196A ).	,
7. N.A. Pangarov.	
"Twinning processes in the Electrocrystalligation of fac matrix "	
Phys. Stat. Sol. 20 371 ( 1967 ).	
8. G. J. Finch, C. H. Sun.	
Trans. Faraday Soc. 32 852 ( 1936 ).	
9. G. J. Finch, A. L. Williams.	
Trans Faraday Soc. 33 564 ( 1937 ).	
10.G. J. Finch.	
Z. Electrochem. 54 457 ( 1950 ).	
11.N.A. Pangarov, V. Velinov.	
" The orientation of silver nuclei on a platinum substrate "	
Electrochim. Acta 11 1753 ( 1965 ).	
12.N. A. Pangarov, V. Velinov.	
" Twinning processes in silver electrocrystallisation "	
Electrochim. Acta 13 1909 ( 1968 ).	
13.N. A. Pangarov, V. Velinov.	· · · · · ·
" Preferred orientation and morphology of twinned crystals by	
electrocrystallisation of silver ".	
Electrochim. Acta 13 1641 ( 1968 ).	
14.S. Ino.	
" Epitaxial growth of metals on rocksalt faces cleaved in vacuum	
II orientation and structure of gold particles formed in ultra	
م م م م م م م م م م م م م م م م م م م	

-47-

high vacuum ". J. Phys. Soc. Japan 21 346 ( 1966 ). 15.IJ. Fukano, C. M. Wayman. " Shapes of nuclei in evaporated fcc metals ". J. Appl. Phys. <u>40</u> 1656 ( 1968 ). 16.J. G. Allpress, T. V. Sanders. Phil. Mag. 10 645 ( 1964 ). 17.J. G. Allpress, T. V. Sanders. Surface Sci. 7 1 ( 1967 ). 18.K. Kimoto, J. Nishida. J. Phys. Soc. Japan 22 940 ( 1967 ). 19.T. Komoda. Jap. J. Appl. Phys. <u>9</u> 27 ( 1968 ). 20.S. Ogawa, S. Ino. " Formation of multiply-twinned particles in the nucleation stage of film growth ". J. Vac. Sci Techn.<u>6</u> 527 ( 1969 ). 21.S. Ino, S. Ogawa. J. Phys. Soc. Japan 22 1365 ( 1967 ). 22.B. G. Bagley. " A dense packing of hard spheres with five fold symmetry ". Nature 208 674 ( 1965 ). 23.R. L. Schwoebel. J. Appl. Phys. 37 2515 ( 1966 ). 24.A. J. Melmed, D. O. Hayward. J. Chem. Phys. 31 545 ( 1959 ). 25.R. W. De Blois. J. Appl. Phys. 36 1647 ( 1965 ). 26.H. Schlötterer. Z. Krist. <u>119</u> 321 ( 1964 ). 27.R. Kaishev, B. Mutaftchiev. Z. Phys. Chem. 204 334 ( 1955 ). 28.H. Brandes. J. Phys. Chem. <u>126</u> 196 ( 1927 ). 29.W. A. Schultze. " Homo-epitactische kristalgroei bij elektrokristallisatie van koper." Dissertatie T. H. Delft juni 1970.

-48-