

Fünffachzwillings-Strukturen in Keimbildung und Kristallwachstum

H. HOFMEISTER

Max-Planck-Institut für Mikrostrukturphysik, Weinberg 2, 06120 Halle

Vielfachzwillinge mit fünfzähligen Drehachsen sind ein eindrucksvolles Beispiel dafür, wie eine nichtkristalline Ordnung prägend für den Kristallisationsprozess sein kann. Fünffachzwillings-Strukturen können im Zuge der Keimbildung oder während des Kristallwachstums entstehen. Fünfzählige Vielfachzwillinge sind sowohl für natürliche als auch für synthetische Kristallisation bekannt. Seit 1831 sind etwa 60 unterschiedliche Elemente, Legierungen und Verbindungen mit solchen Strukturen gefunden worden. Ihre Entstehung kann entweder in Gas-, in Flüssig- oder auch in Festphasenprozessen erfolgen. Das Phänomen kommt in ganz unterschiedlichen Materialsystemen vor, die von biologischen Materialien bis hin zu den Mineralen reichen, wie z.B. Proteine, Polyoxometallate, Viren, Tensid-Doppelschichten, natürliche Diamanten und aus Metall-Nanopartikeln bestehende selbst-assemblierte Supergitter.

1. Geometrische Charakteristika von Fünffachzwillingen

Vielfachzwillinge mit fünfzähligen Drehachsen bestehen aus zyklischen Kontaktzwillingen (Tetraeder-Subeinheiten), die einen Winkel von etwa $2\pi/5$ zwischen jeweils zwei Zwillingssebenen aufweisen. Das ergibt Polyeder (siehe Abb. 1) mit entweder einer fünfzähligen Achse, d.h. Dekaeder [1], oder 6 fünfzähligen Achsen, d.h. Ikosaeder [2]. Anders als nicht-verzwilligte Wachstumspolyeder, wie z.B. das von Oktaeder- und von Würfel­flächen begrenzte Kuboktaeder für kubisch-flächenzentrierte Metalle, sind diese Vielfachzwillings-Polyeder nur von Oktaederflächen begrenzt, wodurch ihre Oberflächenenergie minimiert wird. In Abhängigkeit von den Wachstumsbedingungen

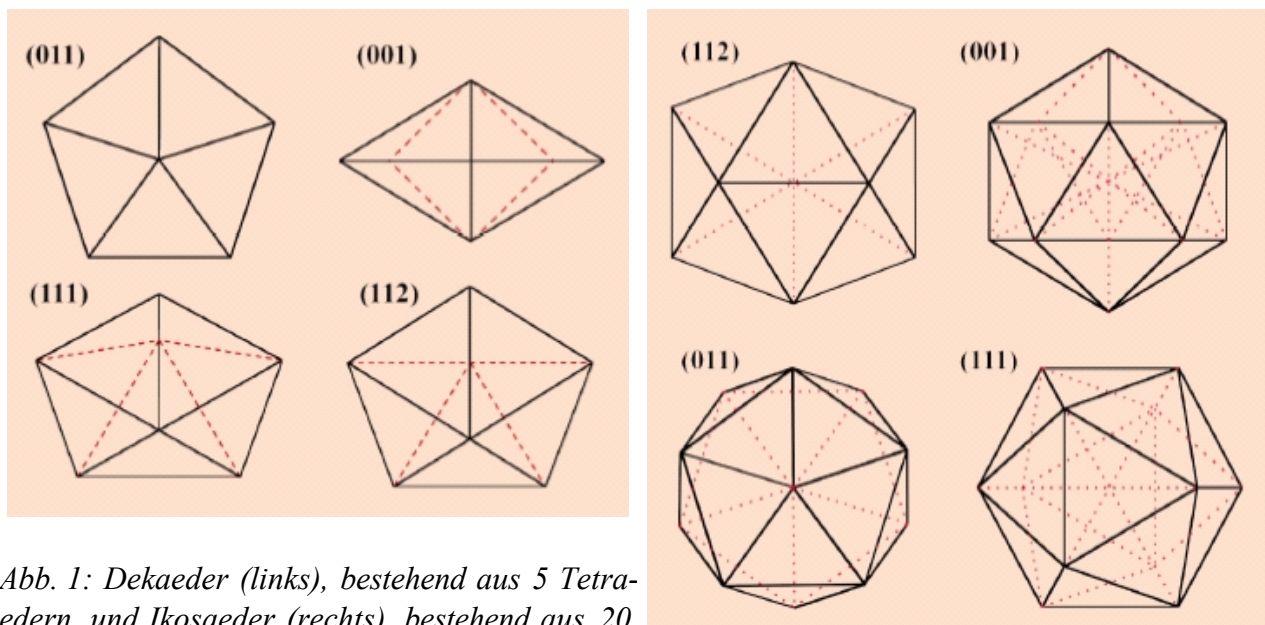


Abb. 1: Dekaeder (links), bestehend aus 5 Tetraedern, und Ikosaeder (rechts), bestehend aus 20 Tetraedern, in mehreren Ansichten, die definierten Orientierungen einzelner Subeinheiten in Bezug auf eine Unterlage oder Matrix entsprechen.

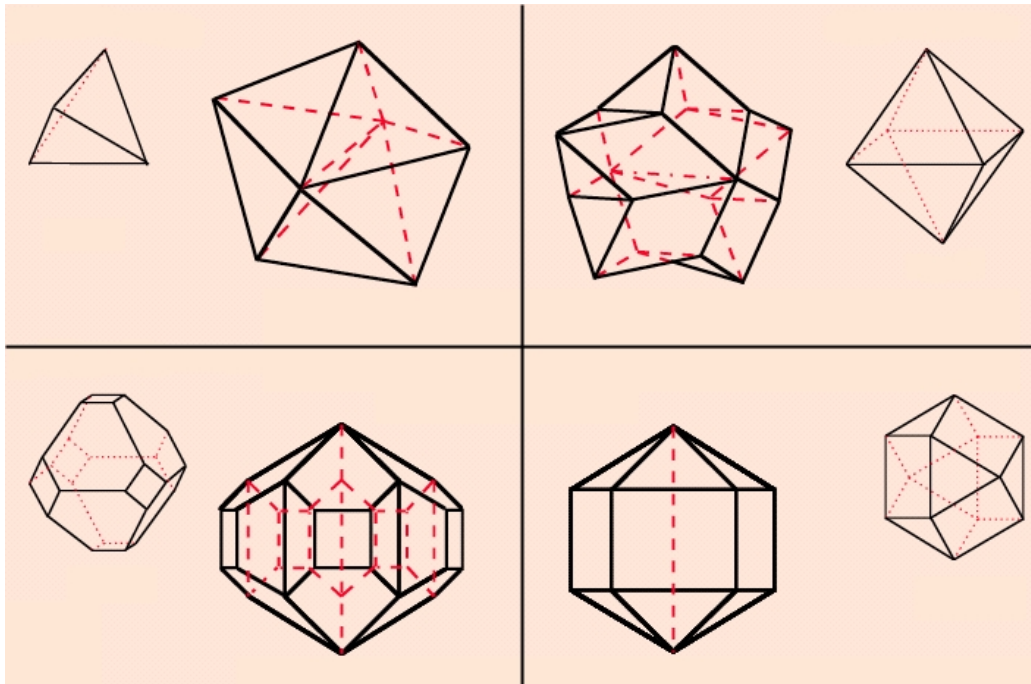


Abb. 2: Modifikationen der Vielfachzwillings-Gestalt: in Abhängigkeit von den Wachstumsbedingungen können Dekaeder (links oben), Stern-Dekaeder (rechts oben), Facetten-Dekaeder, auch als MARKS-Dekaeder bezeichnet (links unten) und Stab-Dekaeder (rechts unten) auftreten.

kann ihre Gestalt jedoch modifiziert sein, was in Abb. 2 für Dekaeder gezeigt ist. Bei Änderung des Verhältnisses der Wachstumsgeschwindigkeiten von Würfel- und Oktaederflächen variiert die Gestalt der Subeinheiten (siehe kleine Polyederdarstellung in den Teilbildern von Abb. 2) von Tetraeder zu Oktaeder, abgestumpftem Oktaeder sowie Kuboktaeder und ganz entsprechend auch die Vielfachzwillings-Gestalt.

Da die Abmessungen von Fünffachzwillings-Strukturen sich vorwiegend im Submikrometer-Bereich bewegen, werden zur strukturellen Charakterisierung hauptsächlich Beugungsmethoden bzw. Methoden der Durchstrahlungs-Elektronenmikroskopie angewendet [3,4].

2. Fünffachzwillings-Clusterstrukturen & Modellvorstellungen

Bei näherer Betrachtung der zahlreichen experimentellen Befunde zeigt sich, dass Fünffachzwillings-Strukturen sowohl im Keimbildungsprozess als auch während des Kristallwachstums entstehen können. Die nukleationsbasierte Bildung von Fünffachzwillings-Strukturen beruht auf der annähernden energetischen Gleichwertigkeit von fünfzähligen Cluster- bzw. Kristalloidstrukturen gegenüber kubisch dichten Packungen von streng kristalliner Symmetrie. Dabei treten bevorzugt Cluster mit geschlossenen Schalen auf, was durch die bei massenspektrometrischen Untersuchungen an Übergangsmetall-Clustern gefundenen 'magischen Zahlen' belegt wird. Die ersten Schritte (siehe Abb. 3) der Evolution durch gestaltsbewahrendes Lage-für-Lage Wachstum ikosaedrischer Cluster enthalten, beginnend mit einem einschaligen Cluster, 13; 55; 147; 309 und 561 Atome. Während die experimentellen Befunde für vollständige Ikosaeder, auch als MACKAY-Ikosaeder bezeichnet, mit den Modellvorstellungen (siehe Abb. 3) übereinstimmen, ist bei dekaedrischen Clustern das

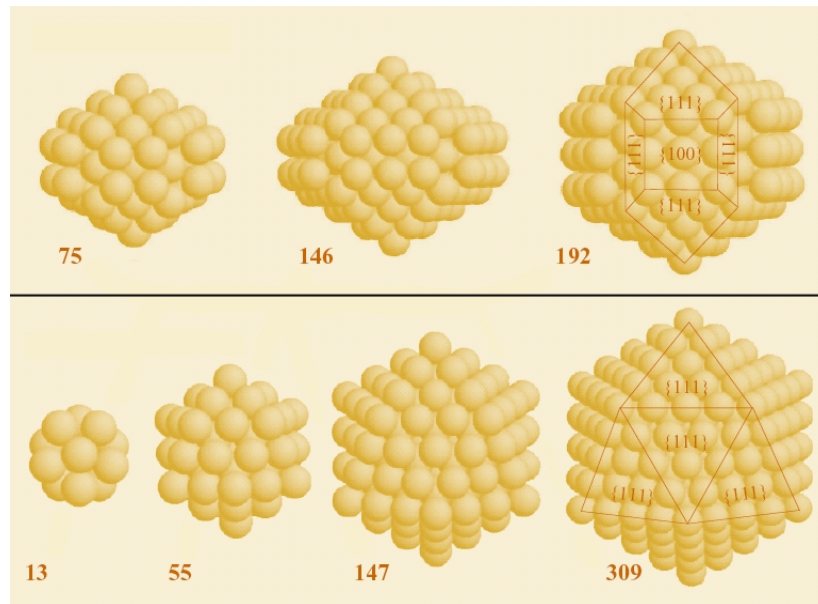


Abb. 3: Lagenwachstum mit magischen Zahlen für abgeschlossene Schalen bei kubisch-flächenzentrierter Atomanordnung (oben MARKS-Dekaeder und unten MACKAY-Ikosaeder).

MARKS-Dekaeder bevorzugt. In Abb. 4 sind zum Vergleich Oberflächenmorphologie und Atompositionen von MARKS-Dekaeder, MACKAY-Ikosaeder und abgestumpftem Oktaeder für 146 bzw. 147 Atome dargestellt. Daraus wird deutlich, dass Cluster mit Vielfachzwillings-Struktur erheblich besser einer Kugelgestalt angenähert sind als nicht verzwilligte Cluster.

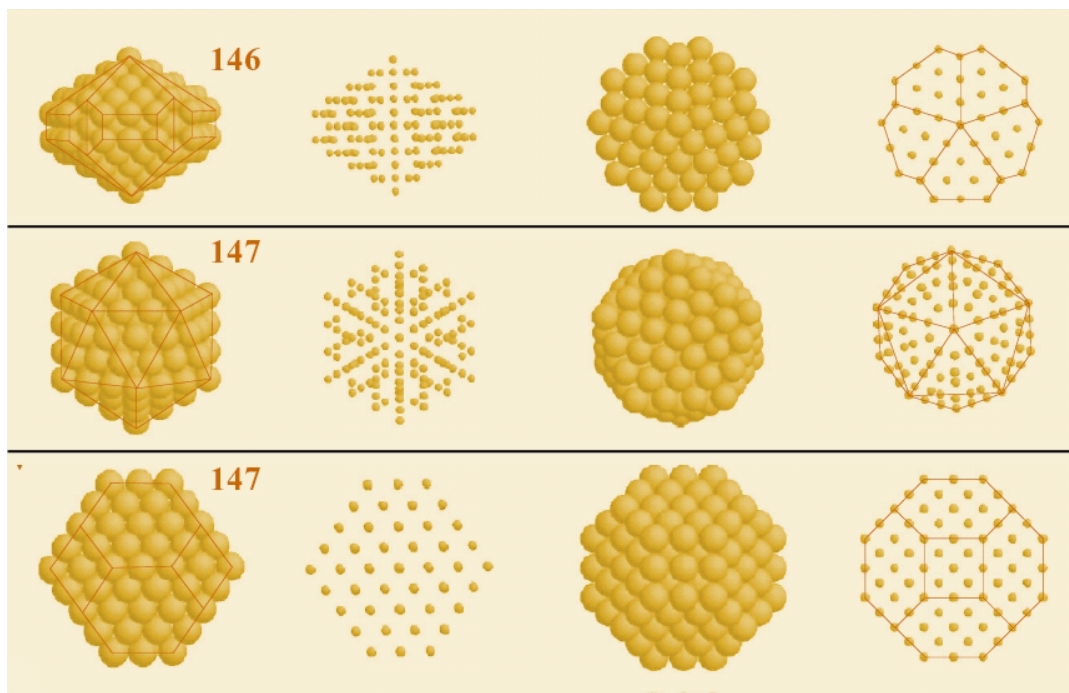


Abb. 4: Clustergestalt (Seitenansicht und Draufsicht) für kubisch-flächenzentrierte Atomanordnung (von oben nach unten: MARKS-Dekaeder, MACKAY-Ikosaeder und abgestumpfter Oktaeder).

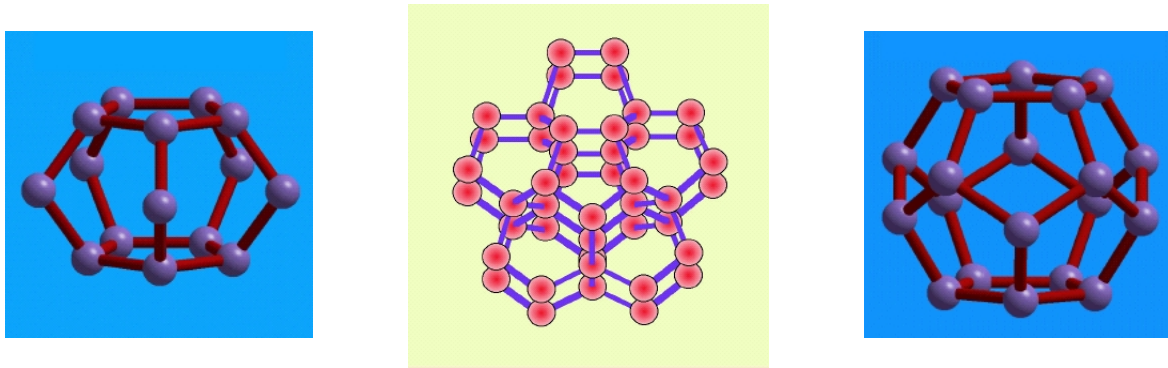


Abb. 5a: Käfigcluster-Modelle für diamant-kubische Atomanordnung mit Dekaaeder-Symmetrie (Si|15|-Cluster, links, Si|45|-Cluster, Mitte) und Ikosaeder-Symmetrie (Si|20|-Cluster, rechts).

In Materialien mit diamant-kubischer Atomanordnung führt Keimbildung mit fünfzähliger Symmetrie wegen der gegenüber kubisch-flächenzentrierten Materialien geänderten Bindungsverhältnisse zu Käfigclustern: der aus 15 Atomen bestehenden, beidseitig abgestumpften pentagonalen Bipyramide (Abb. 5a, links) bzw. dem aus 20 Atomen bestehenden pentagonalen Dodekaeder (Abb. 5a, rechts), analog zu Dekaaeder bzw. Ikosaeder. Auch diese Cluster können durch gestaltsbewahrendes lagenartiges Wachstum vergrößert werden, ohne die nicht-kristallographische Fünf-fach-Symmetrie zu verlieren. Für den 15-atomigen Cluster mit nur einer fünfzähligen Achse ist ein erster Wachstumsschritt zum 45-atomigen Cluster in Abb. 5a (Mitte) gezeigt. Für den 20-atomigen Cluster mit sechs fünfzähligen Achsen kann durch Dekoration der 12 fünfeckigen Flächen mit ein-achsigen Käfig-Clustern (abgestumpfte Bipyramide) ein lagenartiges Wachstum eingeleitet werden. Der sich im ersten Schritt ergebende 100-atomige Cluster ist in Abb. 5b (links) dargestellt. Jeweils 3 der angefügten Cluster haben ein gemeinsames Atom, mit dem im Verlauf weiteren lagenartigen Wachstums die Bildung einer Tetraeder-Subeinheit mit diamant-kubischem Gitter beginnt. In den

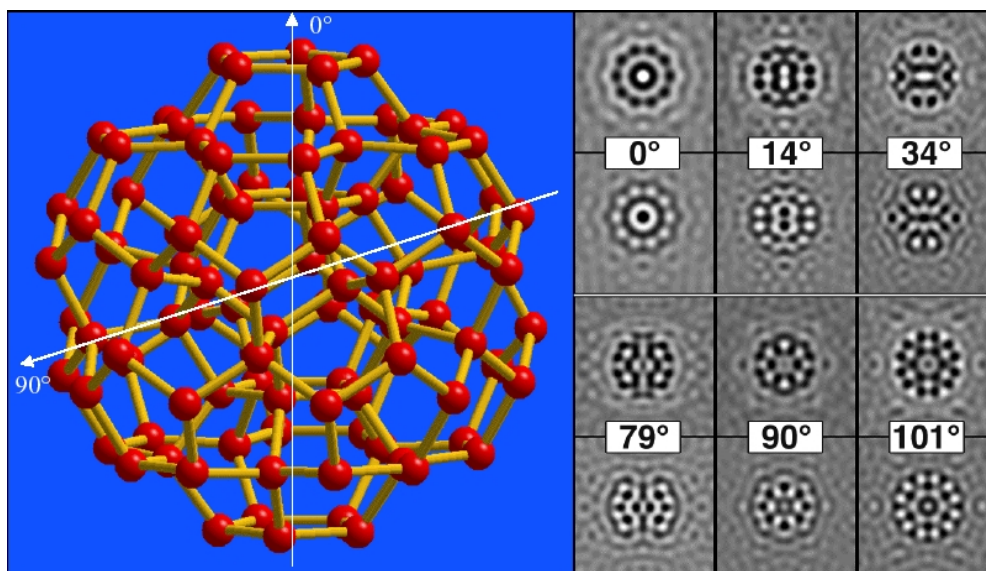


Abb. 5b: Käfigcluster-Model für diamant-kubische Atomanordnung mit Ikosaeder-Symmetrie (Si|100|-Cluster, links) sowie entsprechende Bildkontrast-Serie für 2 typische Defokuswerte und mehrere Orientierungen (rechts).

vorgestellten Clustern ist die tetraedrische Bindung mit nur geringfügig abweichenden Bindungswinkeln und –abständen erhalten. Die noch freien Bindungen der äusseren Atome können durch Wasserstoff abgesättigt werden. So gibt es z.B. Kohlenwasserstoff-Moleküle, die aus hydrogenierten Kohlenstoff-Käfigen mit 15 bzw. 20 Atomen (Hexazyklopentadekan bzw. Dodekahedron) bestehen, von denen eine wesentliche Rolle bei der Bildung vielfach verzwillingter Diamant-Nanopartikel angenommen wird. Bildkontrastberechnungen, wie sie in Abb. 5b (rechts) für den 100-atomigen Cluster in mehreren Orientierungen zum Elektronenstrahl bei Annahme von typischen Abbildungsbedingungen (Defokuswert) gezeigt sind, führen häufig zu ringartigen Kontrastmustern.

3. Fünffachzwillinge als Vorordnung & Keimbildungsmuster

Fünffachzwillings-Strukturen in Nanopartikeln und dünnen Schichten treten nicht separat auf, sondern meist in Koexistenz, oder sogar Konkurrenz, mit anderen Strukturen, die ein reguläres Kristallgitter ohne Zwillinge aufweisen. Bei kolloidalen Syntheserouten von Übergangsmetall-Nanopartikeln lässt sich diese Strukturvielfalt gut beobachten. Als Beispiel dafür sind in Abb. 6 nicht-verzwillingte, einfach verzwillingte und fünffach verzwillingte Ag-Nanopartikel aus einer Sol-Gel Synthese gezeigt. Die mit einem hochauflösendem Elektronenmikroskop erhaltenen experimentellen Abbildungen von Gitterebenen sind durch schematische Darstellungen der Partikelgestalt ergänzt. Atomistische Untersuchungen zur Bestimmung von stabilen Formen und Grössenlimits haben ergeben, dass es für eine Vielzahl von strukturellen Motiven und Cluster-Konfigurationen kein globales Minimum der potentiellen Energie gibt, sondern nur geringe Energieunterschiede. So gibt es auch keinen eindeutigen Phasenübergang, z.B. von vorwiegend ikosaedrischen zu dekaedrischen und weiter zu einkristallinen, kubisch-flächenzentrierten Partikelformen mit zunehmender Grösse,

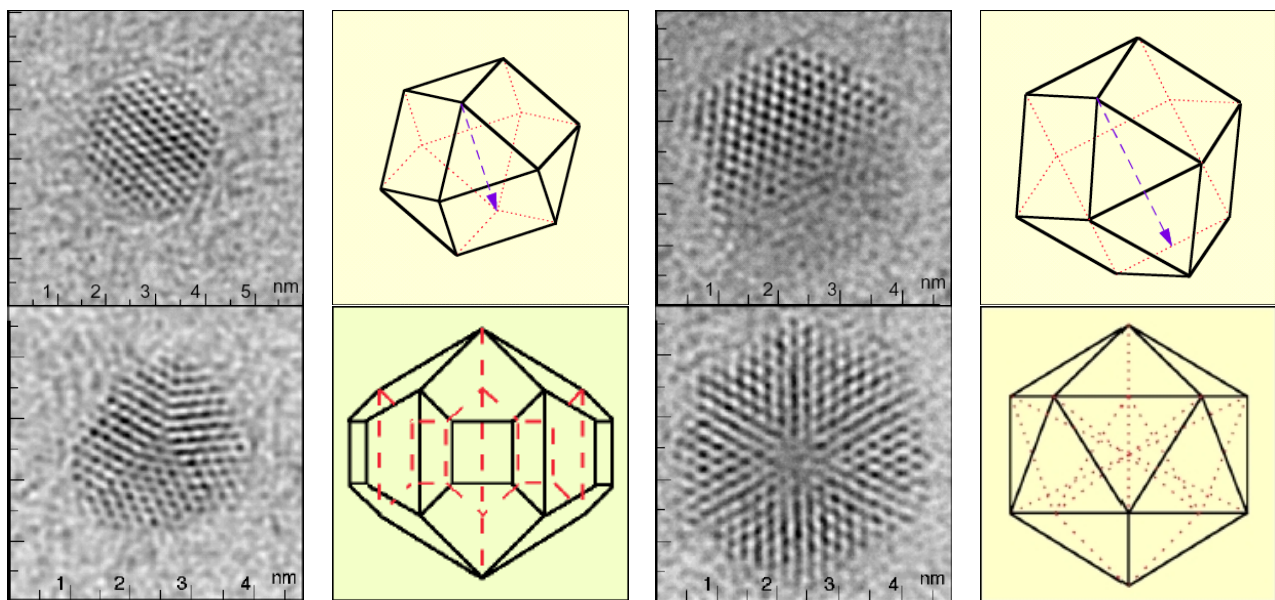


Abb. 6: Strukturvielfalt bei Ag-Nanopartikeln (kubisch-flächenzentriert) aus kolloidaler Syntheseroute: nicht verzwillingter und einfach verzwillingter Kuboktaeder, oben, links & rechts, sowie MARKS-Dekaeder (fünf verzwillingte, abgestumpfte Oktaeder) und MACKAY-Ikosaeder (20 verzwillingte Tetraeder), unten, links & rechts.

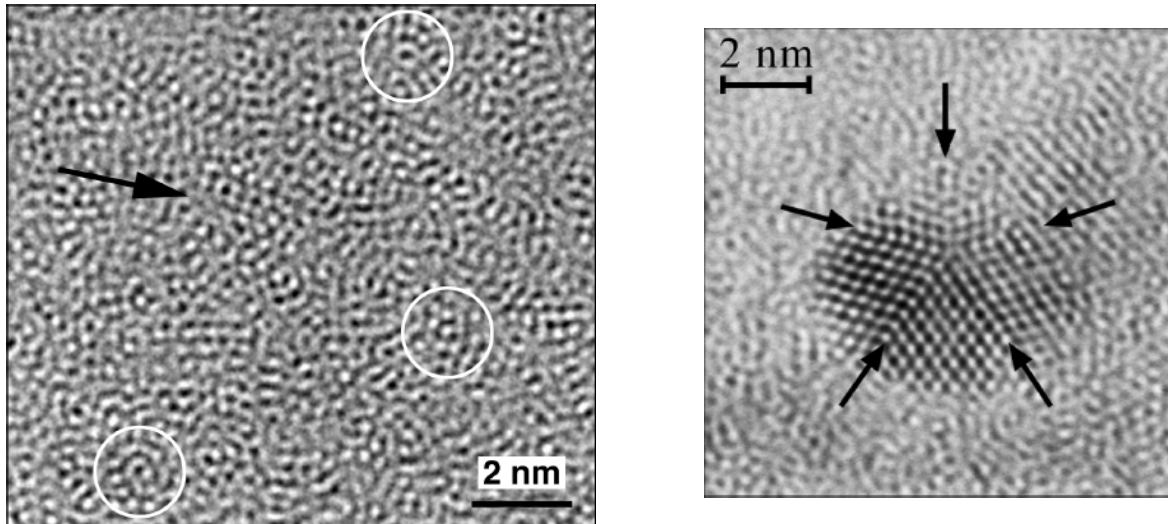


Abb. 7: *partiell geordnete Bereiche in amorphem Si-Nanopartikel nach Temperung bei 300 °C (links) und Silicium-Fünffachzwilling in SiO_x-Schicht nach Temperung bei 900 °C (rechts).*

sondern mitunter eine Umkehr dieser Reihenfolge bzw. allmähliche statt scharfer Übergänge.

Bei der Kristallisation von Nanopartikeln und dünnen Schichten amorphes Silicium und Germanium können mittels hochauflösender Elektronenmikroskopie schon in der Anfangsphase der Kristallisation ganz charakteristische Bildkontraste, (Ringmuster innerhalb der ansonsten weitgehend ungeordneten Kontrastmuster) erhalten werden, die das Vorhandensein von partiell geordneten Bereichen vermuten lassen [5] (siehe Abb. 7, links). Untersuchungen solcher Materialien mittels Raman-Spektroskopie haben ergeben, dass selbst im Ausgangszustand molekulartige bzw. clusterartige Konfigurationen mit einer gewissen Vorordnung existieren. Nach Temperung von amorphen Si-Nanopartikeln bei etwa 700 °C waren sowohl mittels Raman-Spektroskopie als auch Transmissions-Elektronenmikroskopie erste kristallin geordnete Bereiche von nur wenigen Nanometern Abmessung nachweisbar. Gleichzeitig wurden fünffach verzwilligte Kristallite gefunden, die es naheliegend erscheinen lassen, die bei der Synthese gebildeten Cluster als Kristallisationskeime mit nichtkristallographischer Symmetrie zu betrachten. Ganz ähnliche Beobachtungen (siehe Abb. 7, rechts) konnten bei der thermisch induzierten Phasenseparation und nachfolgenden Kristallisation von Silicium in amorphen SiO_x-Materialien (dünne Schichten, Nanopartikel, Nano-drähte) sowie auch bei der Festphasenkristallisation von amorphen Germanium-Schichten gemacht werden.

4. Fünffachzwillinge als Wachstumsmotiv & Wachstums-Promotor

Die wachstumsvermittelte Bildung von Fünffachzwillings-Strukturen beruht auf der Wirkung von Zwillingsgrenzen, Zwillingsdrehachsen und Zwillingsdurchdringungen in kubischen, bzw. diamantkubischen Materialien, merkliche Wachstumsraten bei niedriger Übersättigung zu ermöglichen. Wiederholte fehlerhafte Anordnung von Gitterbausteinen in Zwillingsorientierung auf nichtparallelen, aber koplanaren, dichtgepackten Gitterebenen, d.h. also zyklische Zwillingsbildung, bewirkt annähernd isotropes Wachstum in zwei Dimensionen, was besonders effektiv für dünne Schichten

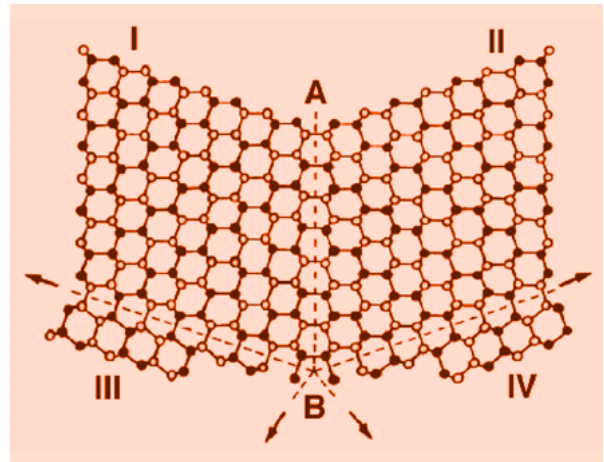
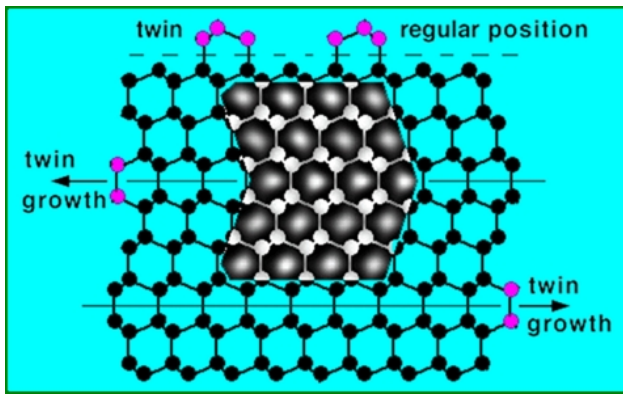


Abb. 8: <re-entrant edge> Mechanismus für beschleunigtes Zwillingswachstum (links) und mehrzählige Drehachsen durch Kontaktzwillingsbildung mit koplanaren Zwillings Ebenen (rechts).

ist. Die ersten Schritte dieses Prozesses sind in Abb. 8, links, dargestellt: Fehlstapelung von Atomen in Zwillingsposition und beschleunigtes Wachstum entlang der auf diese Weise gebildeten Zwillingsgrenzen (in Pfeilrichtung). Ausschlaggebend ist dabei, dass wegen der sogenannten ‘re-entrant edge’-Konfiguration direkt an der Zwillingsgrenze vereinfachte Keimbildung mit nur 2 Atomen und damit erleichtertes Wachstum in diese Richtung möglich ist. Mehrzählige Zwillingsdrehachsen (drei bis fünf) entstehen, wenn auf koplanaren Ebenen Zwillingswachstum erfolgt, wobei, wie in Abb. 8 (rechts) schematisch dargestellt, der Übergang vom Dreifachzwillingsknoten zur Fünffachzwillings-Drehachse (in B) zu einer Vermehrung bevorzugter Wachstumsrichtungen führt.

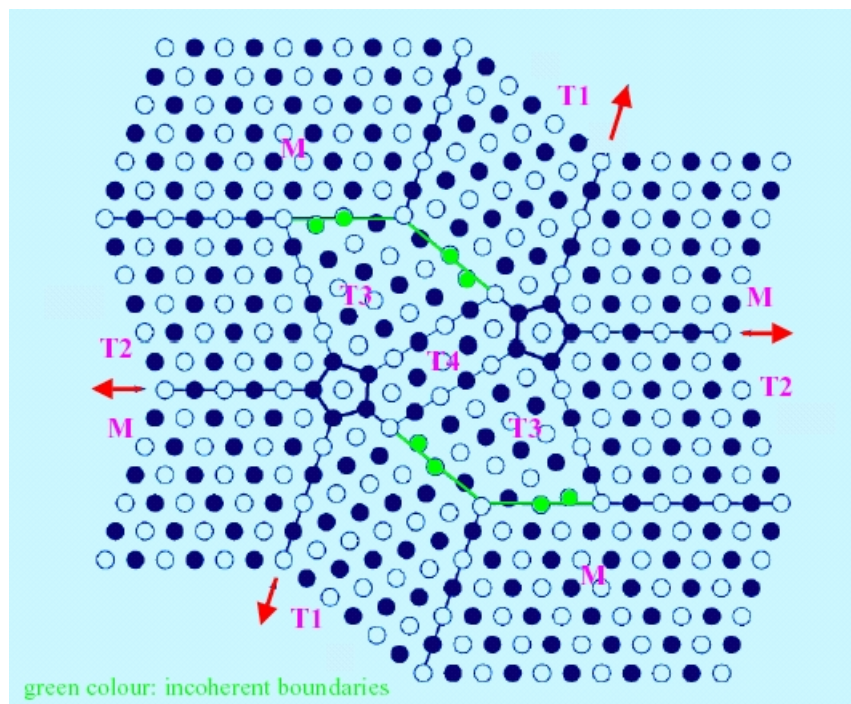


Abb. 9: Zwillingsdurchdringung beim Wachstum (T1 und T2 in Matrix M) führt zu mehreren Fünffach-Drehachsen in einem Zwillingsnetzwerk (M, T1 – T4); nach Abb. 6 in [6].

Ähnliche Strukturen ergeben sich auch beim Durchdringen (Kreuzen) von Zwillingslamellen während des Wachstums auf Grund von mechanischen Spannungen, wie sie z.B. beim Schichtbildungsprozess auf artfremder Unterlage entstehen können. Eine derartige Situation ist in Abb. 9 (nach Abb. 6 in [6]) schematisch dargestellt. Die Durchdringung von Zwillingslamellen kann durch sukzessive Penetration von Stapelfehlern durch eine Zwillingslamelle zustande kommen. Solche Zwillingsnetzwerke mit mehreren, untereinander verknüpften, Zwillingsdrehachsen sind experimentell beim Dünnschichtwachstum von Si und Ge, aber auch von Diamant und Ni beobachtet worden. Die dabei auftretenden Fünffachzwillings-Strukturen können auch als Ausgangspunkt für das bevorzugte Wachstum von VAN DER WAALS-Kristallen mit kubisch-flächenzentrierter Atomanordnung betrachtet werden [6].

5. Strukturelle Fluktuationen & Variationen

Ein wichtiges Charakteristikum der betrachteten Fünffachzwillings-Strukturen ist bei Abmessungen von nur wenigen Nanometern ihre Fähigkeit zu strukturellen Fluktuationen zwischen einkristallinen, einfach verzwilligten und vielfach verzwilligten Konfigurationen [7], wenn die Wechselwirkung mit einer Unterlage oder einer Matrix hinreichend schwach ist. Ein Beispiel für diese Konfigurations-Instabilität und die dadurch bedingten Struktur-Fluktuationen ist in Abb. 10 gezeigt. Ein durch physikalische Dampfabscheidung im Vakuum auf Isolator-Substrat gebildetes Au-Nanopartikel (am Rande einer einkristallinen dünnen Schicht) zeigt während der Untersuchung im Elektronenmikroskop wiederholte Änderungen von Gestalt und Struktur, die hier anhand der Abbildung von Gitterebenen deutlich werden. Einige dieser Fluktuations-Stadien konnten photographisch erfasst werden. Die mittlere Aufnahme lässt deutlich eine Dekaeders-Struktur erkennen.

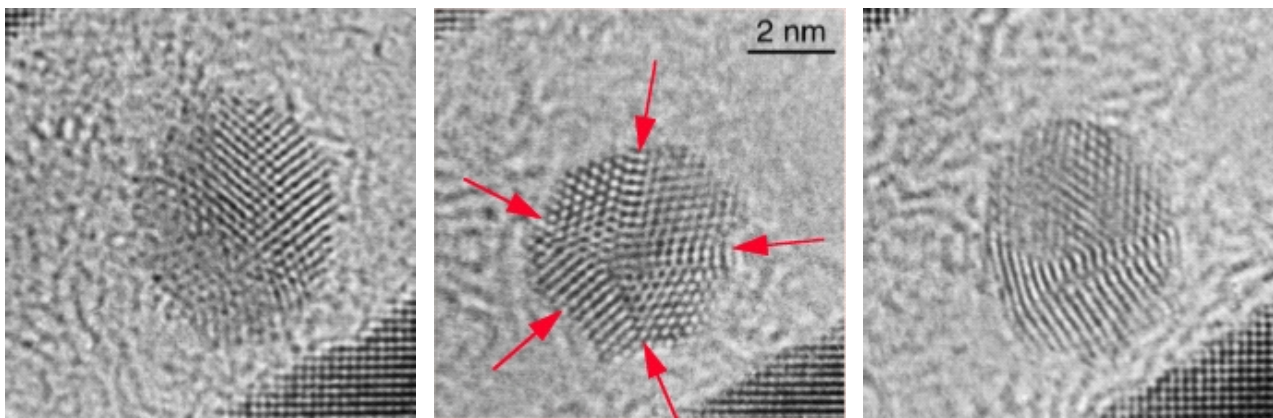


Abb. 10: Strukturelle Fluktuationen von dekaedrischem Au-Nanopartikel auf Kohlenstoffträger im Elektronenstrahl (Zeitdauer zwischen den Aufnahmen* jeweils etwa 1 min).

Prinzipiell sollten Vielfachzwillinge mit fünfzähligen Drehachsen schon bei einigen Nanometer Grösse energetisch deutlich benachteiligt sein. Auf Grund von kinetischen Hemmnissen bleiben jedoch solche Konfigurationen oftmals auch bei deutlich grösseren Abmessungen noch erhalten. In Einzelfällen kann ihre Stabilität durch Gittertransformation in den Tetraeder-Subeinheiten bzw.

* Präparation und HREM-Aufnahmen von R. Scholz

durch den Einbau von Kristallbaufehlern soweit erhöht werden, dass sie über die Größe von einigen Nanometern hinaus bis hin zu einigen Millimetern anwachsen. Gittertransformationen können zum Ausgleich des Winkeldefizites beitragen, das aus der Differenz zwischen $70,53^\circ$, d.h. dem Winkel zwischen zwei Zwillingsebenen in kubisch-flächenzentrierten Gittern, und dem für Raumfüllung bei Fünffachzwillings-Strukturen erforderlichen $2\pi/5$ resultiert. Dies kann bei Dekaedern durch eine geringfügige Transformation von kubisch-flächenzentriert zu orthorhombisch-raumzentriert erreicht werden und bei Ikosaedern durch eine leichte Abweichung hin zur rhomboedrischen Punktgruppen-Symmetrie. Darüberhinaus gibt es auch experimentelle Beispiele für dekaedrische Nanopartikel (In bzw. Pb), bei denen sowohl unverzerrte (kubisch-flächenzentriert) als auch tetragonal verzerrte Tetraeder-Subeinheiten in einem Partikel vorliegen.

Abschliessend lässt sich konstatieren, dass fünfzählige Vielfachzwillinge ein erhebliches Mass an struktureller Flexibilität aufweisen, wodurch sich wenigstens teilweise der Erfolg dieses Strukturprinzips bei Keimbildung, Kristallisation und Wachstum erklären lässt. Das hängt ganz offensichtlich mit der Möglichkeit für kubisch-flächenzentrierte und diamant-kubische Materialien zusammen, beim Übergang von lokaler Ordnung zu langreichweitiger Translationsordnung zur Minimierung der freien Energie des Systems gewisse Konfigurationen der Vorordnung mit fünfzähliger Symmetrie zu bewahren, wenn auch auf diese Weise nur ein relatives, beziehungsweise metastabiles, Minimum erreicht werden kann.

Literatur

- [1] B.G. BAGLEY, 'A dense packing of hard spheres with five-fold symmetry', Nature 208 (1965) 674 - 675.
- [2] A. MACKAY, 'A dense non-crystallographic packing of equal spheres', Acta Cryst. 15 (1962) 916 - 918.
- [3] H. HOFMEISTER, 'Forty years study of fivefold twinned structures in small particles and thin films', Cryst. Res. Technol. 33 (1998) 3 -25.
- [4] H. HOFMEISTER, 'Fivefold twinned nanoparticles', in Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology, ed. H.S. NALWA, American Scientific Publishers, Los Angeles (2003), vol. X, pp. 1 - 22.
- [5] H. HOFMEISTER, 'Nanoskalige Siliziumteilchen – Cluster als strukturbestimmende Bestandteile', Phys. Bl. 53 (1997) 37 – 39.
- [6] B.W. VAN DE WAAL, 'Cross-twinning model of fcc crystal growth', J. Cryst. Growth 158 (1996) 153 - 156.
- [7] L.D. MARKS, 'Experimental studies of small particle structures', Rep. Prog. Phys. 57 (1994) 603 - 649.

Alle angeführten Literaturstellen mit zum Teil sehr ausführlicher Bibliographie können beim Autor (hof@mpi-halle.mpg.de) angefordert werden.