

DK 666.1.056:539.234:669.218.4:539.211

Dekorationseffekte auf Glasoberflächen

Von KLAUS PETER, Mosbach

(Mitteilung aus dem Physikalischen Laboratorium Mosbach*)

(Eingegangen am 2. Juli 1971)

Auf der Oberfläche von Silicatgläsern sind nach Goldbedampfung Dekorationseffekte möglich, die sehr empfindlich auf Neigungen von Flächenelementen ansprechen. Die damit verbundene unterschiedliche Belegungsdichte wirkt sich in verschiedenen mittleren Durchmessern der Gold-

kristallite aus und erzeugt so einen topografischen Kontrast. Auf ihn lassen sich die meisten der bisher bekannten reproduzierbaren Dekorationsphänomene zurückführen. Daneben wird bei kristallinen Einlagerungen in Glas auch Materialkontrast beobachtet.

Decoration effects on glass surfaces

Decoration effects can be produced on silicate glass surfaces by evaporation of gold and these are very sensitive to surface condition. The resultant different coating thicknesses are related to different average diameters of the gold

crystals and show a topographic contrast. Most of the already known and reproducible decoration phenomena are due to this. By such means crystalline coatings can reveal material contrast in glass.

Effets décoratifs sur des surfaces de verre

Le dépôt par évaporation d'une couche d'or à la surface des verres silicatés permet d'obtenir des effets décoratifs qui correspondent de manière très sensible à l'inclinaison des éléments de la surface. La densité variable de recouvrement obtenue par ce procédé provoque des variations du diamètre

moyen des cristaux d'or, qui produisent le contraste topographique qui est à la base de la plupart des effets décoratifs reproductibles connus jusqu'ici. En outre, on observe, dans le cas d'inclusions cristallines, un effet de contraste produit par le matériau verre lui-même.

Bevorzugte Objekte für Bedampfungsexperimente sind aus naheliegenden Gründen seit jeher die Halogenidkristalle gewesen, wobei Gold als Bedampfungsmaterial wegen seiner hohen atmosphärischen Resistenz eine besondere Rolle spielte [1]. Bedampft man dagegen amorphe Substanzen, so kann man natürlich keine der üblichen epitaktischen Erscheinungen erwarten; denn in herkömmlichen Silicatgläsern sind kristalline Struktureinheiten allenfalls in der Größenordnung $< 10 \text{ \AA}$ vorhanden, während die kristallinen Keime einer Edelmetallbedampfungsschicht wesentlich größer sind [2], von den Auflösungs- und Deutungsschwierigkeiten einer elektronenmikroskopischen Abbildung unterhalb 10 \AA gar nicht zu reden. Wohl aber liegen Untersuchungen über Golddekoration an Gläsern vor. Es wird berichtet über: Aggregation in der Nähe von Eindrücken (was auf Spannungssensitivität hindeuten würde) und Etikettierung von Rissen [3], über perlschnurähnliche Dekoration von Polierspuren [4] und Unterscheidung von kristallinem und amorphem Gebiet durch von der Umgebung sich abhebende Dekoration kristalliner Zonen [5].

Die vorliegende Untersuchung beschäftigt sich mit der Klärung dieser und anderer Bedampfungseffekte auf Silicatgläsern mit einem Alkaligehalt von 0 bis 25%.

1. Präparation und Beschreibung der Aufdampfschicht

Die Forderung an eine Dekorationsbedampfung muß dahin gehen, möglichst viele kleine, aber noch mikroskopisch auflösbare Kristallite zu liefern, um eine hohe Informationsdichte über Strukturen der Unterlage zu erhalten. Zunächst bleibt offen, welche Art von Strukturen im speziellen Fall überhaupt erfaßbar werden (topografische, materialabhängige, elektrische [6] usw.). In Übereinstimmung mit [5] und [7] ergab eine Senkrecht-Simultanbedampfung von Gold und Kohle (letz-

tere zur mechanischen Stabilisierung) bei 10^{-5} Torr eine brauchbare Inselfschicht, die möglichst nur mit destilliertem Wasser abgeschwemmt wurde. Die weiteren Parameter der Bedampfung waren in der Regel:

Temperatur des Glassubstrats: maximal auf 120°C durch Wärmestrahlung der Bedampfungsquelle ansteigend;

Bedampfungsgeschwindigkeit: 20 \AA/s ;

Bedampfungszeit: 2 bis 4 s;

resultierende Schichtdicke: 40 bis 80 \AA .

Die nach [7] unter diesen Umständen zu erwartende sehr geringe Textur der Schicht war für die Untersuchung ohne Belang. Die Auswertung der elektronenmikroskopischen Aufnahmen in einer lichtoptischen Beugungsapparatur [8] ergab einen mittleren Abstand der Goldpartikel von 50 \AA ($\pm 5\%$). Der Mittelwert der Durchmesser liegt bei 33 \AA ($\pm 1,5\%$). Damit sind etwa 29% der Oberfläche von Partikeln bedeckt. Abgesehen von beabsichtigten Ausnahmen können diese Werte als repräsentativ für die hier verwendete Normalbedampfung angesehen werden. Hält man durch Erhöhung des Abstandes Bedampfungsquelle–Probe die Aufdampftemperatur niedrig, so lassen sich auch Schichten bis zu 150 \AA verwenden. Dabei wachsen Kristallitdurchmesser und -dicke. Der Anteil der bedeckten Oberfläche ändert sich weniger stark.

2. Reguläre Verteilung auf Vakuumbrechflächen

Die Reproduzierbarkeit der Schichten verlangt eine möglichst saubere, d. h. zumindest definierte Oberfläche des Substrats. Bei Gläsern erfüllt man diese Bedingung relativ einfach durch Bedampfung auf eine im Vakuum erzeugte Bruchfläche. Nach Schaffung eines geeigneten Anrisses in Luft läßt sich die Probe mechanisch im

*) In Verbindung mit der Universität Karlsruhe (V 151/71).

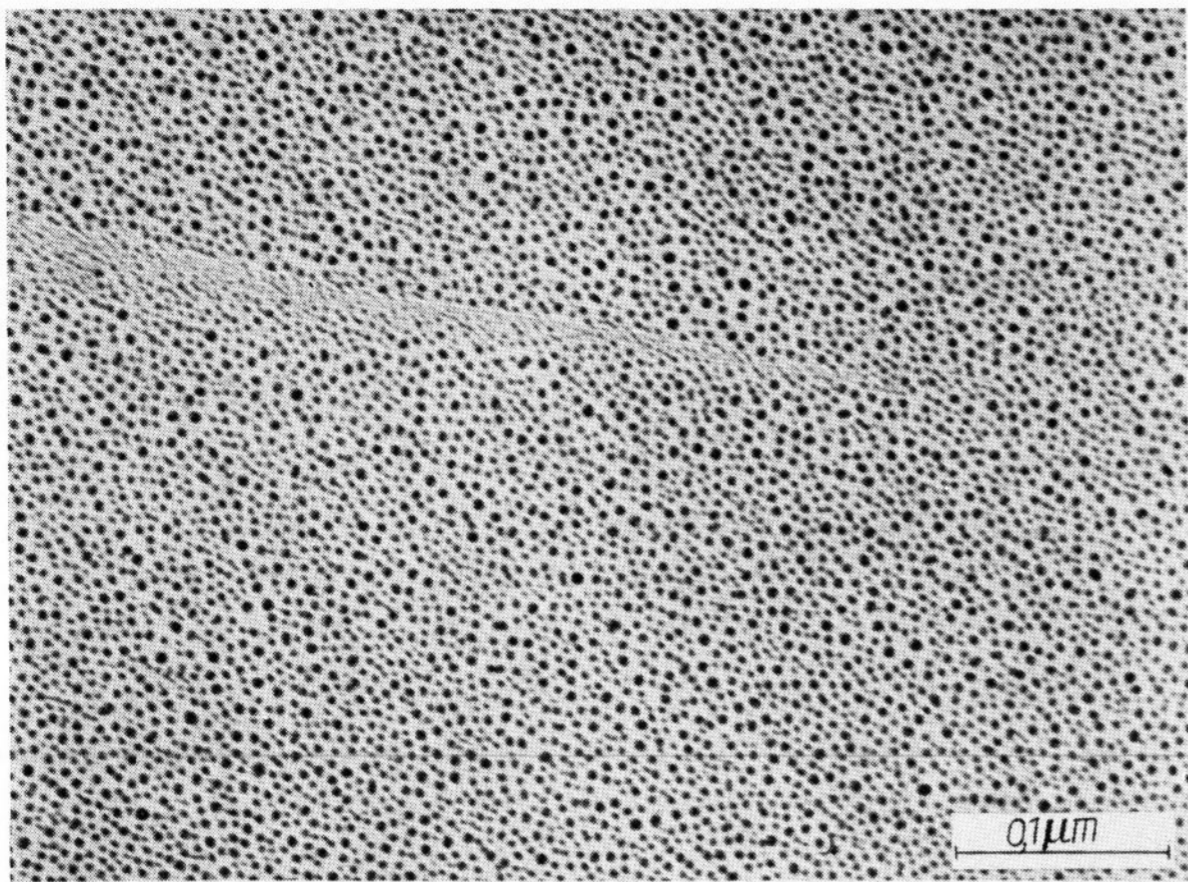


Bild 1. Goldbedampfte Vakuumbruchfläche von Fensterglas im Bereich eines auslaufenden Lanzettbruchs (von links nach rechts).

Rezipienten brechen. Die Bedampfung erfolgte wenige Sekunden danach. Bekanntlich muß bei 10^{-5} Torr noch damit gerechnet werden, daß durch Restgase bzw. Kontamination eine vom Materialinneren verschiedene Oberflächenschicht auftritt. Diese Schwierigkeit trat bei allen Proben gleichermaßen auf. Der bei Gläsern besonders einflußreiche Wasserdampf konnte jedoch durch gründliche P_2O_5 -Trocknung des Rezipienten weitgehend ausgeschaltet werden. Eine prinzipiell Abhilfe schaffende Bedampfung im Ultrahochvakuum hätte den Rahmen dieser Untersuchung überstiegen.

Bild 1 zeigt eine Goldschicht, wie sie sowohl auf Fensterglas, als auch auf einem binären Alkalisilicatglas (85% SiO_2 ; 15% Na_2O) und auf Kieselglas (Homosil) unter den genannten Bedingungen erhalten wurde. Die Verteilung der Kristalle ist sehr gleichmäßig und unterscheidet sich von einer statistischen Verteilung, die viel stärker zu Clusterbildung neigt [9]. Dafür ist der Vorgang der Kristallitbildung aus dem kondensierten Dampfstrahl verantwortlich. Kohäsion der Partikel und Oberflächenadhäsion treten bei diesem Keimbildungs- und Wachstumsprozeß in Konkurrenz. Die Formation der Goldtröpfchen ist nicht als eine Folge unabhängiger Ereignisse im Sinne der Wahrscheinlichkeitsrechnung zu betrachten, auch wenn der Einfluß der Unterlage vernachlässigbar sein sollte. Die hier beobachtete Verteilung wird vielmehr gelegentlich als „überstatistisch“ bezeichnet. Sie soll in dieser Arbeit „reguläre“ Verteilung genannt werden.

In Bild 1 findet man ohne Schwierigkeit Punkt-reihen, d. h. viele Partikel scheinen sich in mehr oder weniger gekrümmten Linien zu ordnen. Als Zugehörigkeitsmerkmal verwendet man unwillkürlich ein Kriterium z. B. von der Art: Von einem Punkt ausgehend ist der nächste Nachbar immer im selben oder in einem monoton sich ändernden Winkelbereich anzutreffen. Dabei überspringt das Auge auch Abweichungen dieses Merkmals, um eine einmal gefundene Folge fortzusetzen. Wie die Wahrscheinlichkeitsrechnung in diesen und ähnlichen Fällen lehrt, sind derartige Zufälle nicht sehr aussagekräftig. Das zeigen auch die Quecksilbertröpfchen auf der Innenseite einer gläsernen Leuchtröhre (Bild 2), die eher noch einer statistischen Verteilung unterliegen und mit denen ebenfalls leicht Punkt-reihen

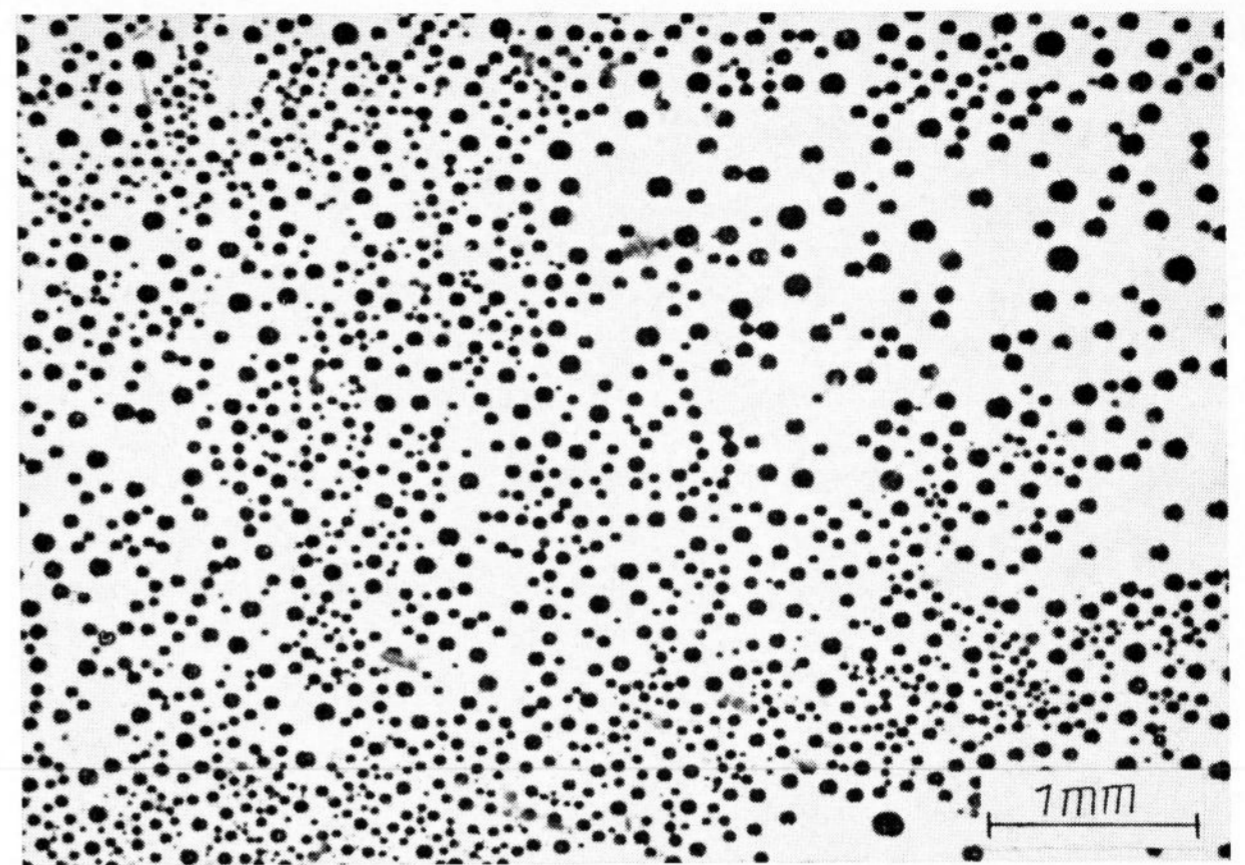


Bild 2. Quecksilbertröpfchen auf der Innenseite einer noch nicht im Betrieb befindlichen Bleiglas-Leuchtröhre.

gesehen werden können. Berücksichtigt man den enormen Vergrößerungsunterschied von 1:15000 im Vergleich zu den Goldtröpfchen (Bild 1), so erübrigen sich irgendwelche Zuordnungsversuche zu Strukturen der Unterlage, ausgenommen topografische Strukturen (siehe Abschnitt 3.1.)

3. Nichtreguläre Verteilungen auf Vakuumbruchflächen

3.1. Homogenes Material

Die Untersuchungen an verschiedenen topografischen Gebilden ergaben, daß die Partikelverteilung schon auf geringe Neigungen ($< 1^\circ$) von Flächenelementen der Proben anspricht. Etwas summarisch kann man hier vom geometrischen Effekt sprechen. Aus lichtinterferometrischen Messungen ist bei bruchfreien Ritzspuren und Ultraschall-Linien [10] auf Neigungen von Flächenelementen bis maximal $\varphi = 2^\circ$ zu schließen. Damit wäre eine Änderung der Belegungsdichte der Bedampfung gemäß $\cos \varphi \approx 1 - \varphi^2/2$ von höchstens 0,50/100 verbunden, was allein nicht für die beobachteten Kontraste aufkommen kann. Verstärkte Adhäsion der Goldteilchen in Mulden und ihre Beweglichkeit auf schiefer Ebene müssen mitberücksichtigt werden. Das ist selbst dann der Fall, wenn die zu bedampfende Probe in größerer Entfernung von der so weit wie möglich noch abgeschirmten Bedampfungsquelle angebracht wurde, so daß die Glasoberfläche praktisch auf Zimmertemperatur gehalten werden konnte.

Markante topografische Strukturen sind Gräben und Stufen. Sie lassen sich beim Glas durch Risse und Lanzettsprünge realisieren. In Bild 1 ist u. a. das Ende einer Lanzettstufung zu sehen. Mit größerer Schichtdicke zeigt Bild 3 in ähnlicher Weise eine Vielzahl auslaufender Lanzettbrüche. Auf den zum Niveau der Oberfläche stark geneigten Zwischenflächen ist eine geringere Belegungsdichte und damit auch eine kleinere mittlere Teilchengröße zu erwarten, was einen typischen Dekorationseffekt ergibt, der bis zu einer keine Partikel mehr enthaltenden „Leerreihe“ entarten kann. Im Grenzfall ist damit auch die eingangs zitierte „Rißetikettierung“ auf einen topografisch zu verstehenden Effekt zurückgeführt. In Bild 1 scheint sich die Lanzette, die ja die Bruchrichtung markiert, über ihre unmittelbar zu erkennende Spitze hinaus noch durch Punkt-reihen bis zu

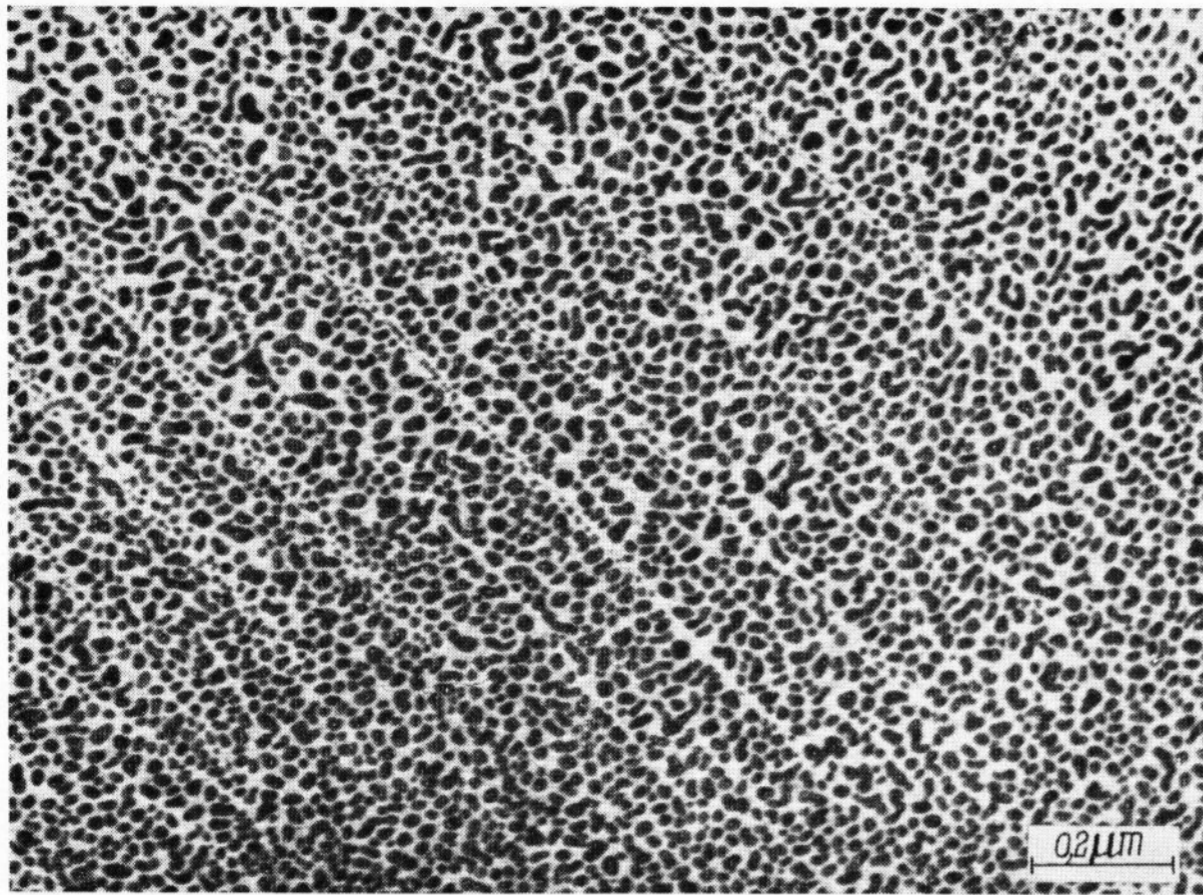


Bild 3. Lanzettbruchgebiet nach stärkerer Bedampfung (Dicke $\approx 150 \text{ \AA}$). Dekorationseffekt auf den Lanzett-Zwischenflächen durch topografischen Kontrast.

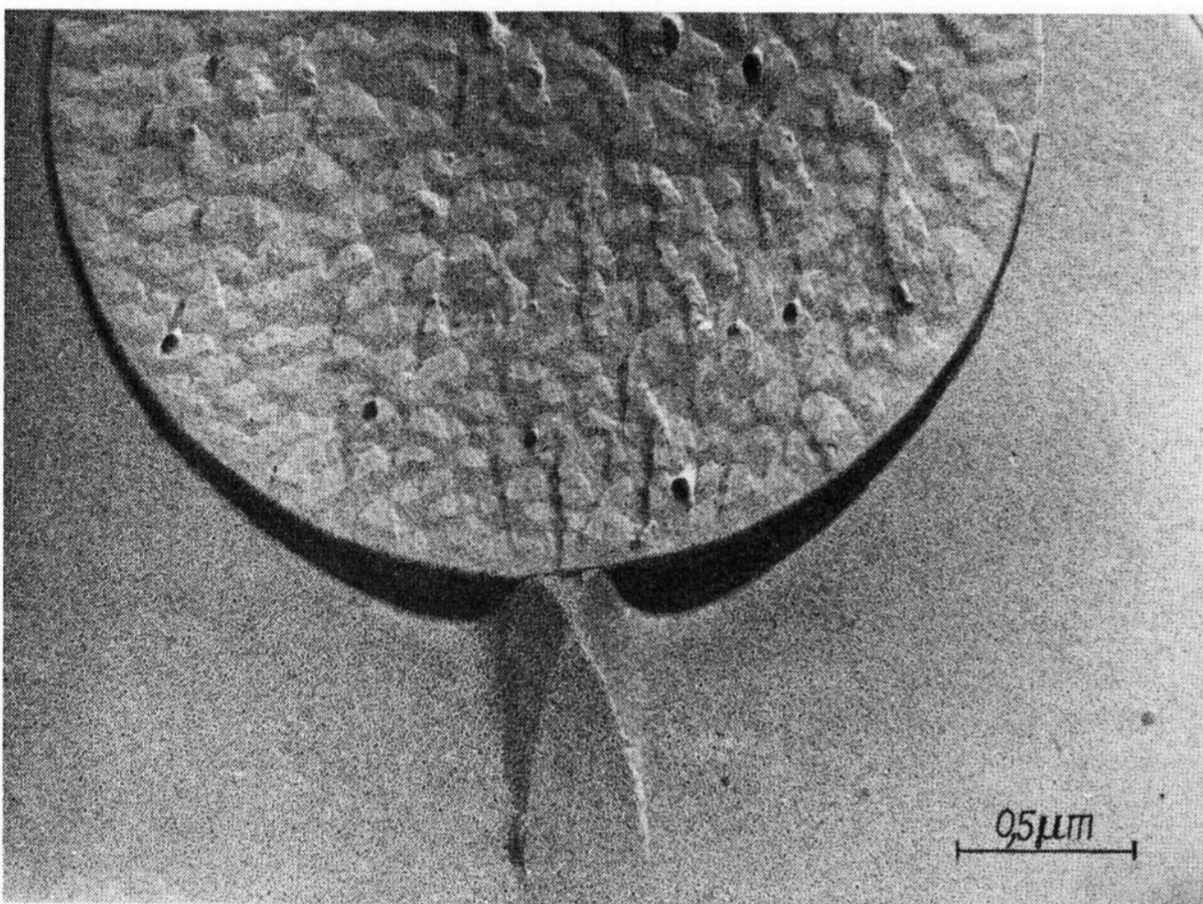


Bild 4. Fluoridkristalle in Opalglas; topografischer Kontrast überwiegt.

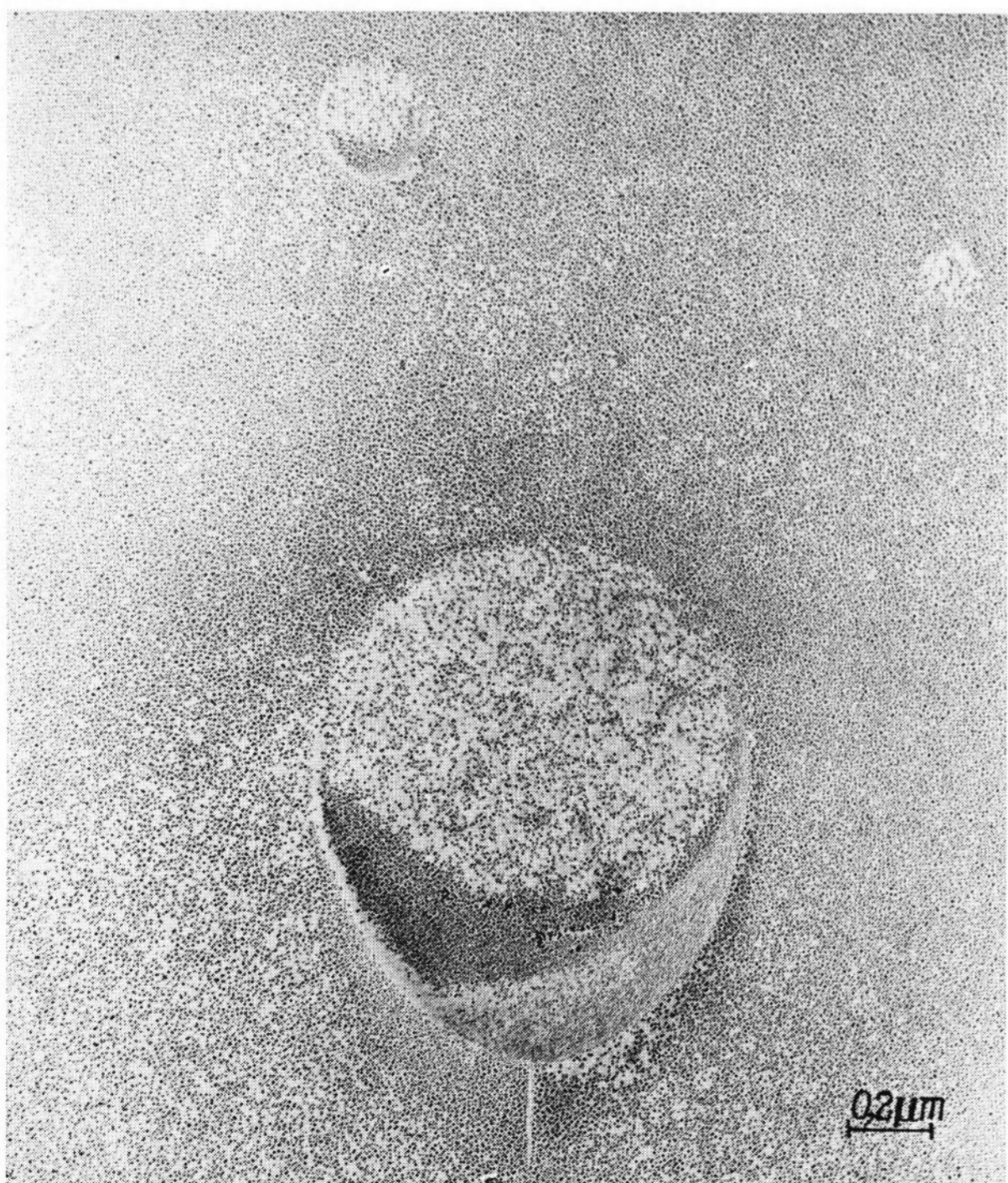


Bild 5. Glatt durchbrochene Fluoridteilchen zeigen Materialkontrast.

30 Partikeln fortzusetzen. Ein Vergleich mit entsprechenden Aufnahmen wie Bild 1 und 3 in konventioneller Schrägbedampfung läßt den Schluß zu, daß eine Dekorationsbedampfung in diesem Fall weiterführende Aussagen erlaubt.

3.2. Inhomogenes Material

In Glas eingelagerte Fremdkörper beeinflussen den präparativen Bruch in charakteristischer Weise [11], schaffen dadurch variierende Neigungen der Oberfläche und sind somit auf Bildern leicht auszumachen. In Bild 4 sind die kristallinen kugelförmigen Einschlüsse CaF_2 -Teilchen in einem Opalglas. Sie werden vom Bruch nicht glatt geschnitten. Vielmehr sorgt die Anisotropie der Bindungen im Kristall häufig für die Bildung von Facetten, die wiederum einen topografischen Kontrast geben. Auf dieselbe Weise verraten sich auch Kieselglasteilchen, in Fensterglas eingeschmolzen, durch bruchmechanisch bedingte Neigungen von Flächenelementen. Es werden jedoch zusätzlich Fälle beobachtet, bei denen sehr glatt durchbrochene Kristalle sich durch einen geringeren Bedeckungsgrad von der Matrix abheben (Bild 5). Zum Verständnis dieser Erscheinung müßte die Kinematik der Schichtbildung von Anfang an verfolgt werden, was aus hauptsächlich präparativen Gründen bisher noch nicht gelungen ist. Sicherlich ist eine unterschiedliche Beweglichkeit der Goldpartikel auf CaF_2 und der Matrix anzunehmen. Über die Art der selektierend wirkenden Kräfte könnten Versuche mit systematischer Temperaturveränderung des Substrates während der Bedampfung Aufschluß geben.

Die geschilderten Ergebnisse zeigen die Unzuverlässigkeit einer Unterscheidung von benachbarten kristallinen und amorphen Gebieten mittels Goldbedampfung [5], denn allein der topografische Kontrast — und um ihn handelt es sich fast immer — kann bei entsprechenden Bruchformen und angepaßter Schichtdicke im amorphen Material zu Dekorationseffekten führen. Umgekehrt wird schon in [5] darauf hingewiesen, daß kristalline Flächen nicht immer dekoriert werden. Praktisch wird man jedoch aus der Summe aller Vorkenntnisse und Bilddetails in einigen Fällen mit der Dekorationsmethode bei Glas weitergehende Schlüsse ziehen können als mit der konventionellen Bedampfungsmethode.

4. Nichtreguläre Verteilungen auf luftgebrochenen und geätzten Oberflächen

Werden Glasbruchflächen unter Normalbedingungen in einer Atmosphäre mit etwa 70% Luftfeuchtigkeit erzeugt, so erschwert die bekannte rasche Belegung mit Wasser die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse. Bei längere Zeit in verdünnter Flußsäure geätzten Glasoberflächen sind jedoch diese Störungen, die sich in einer regellos in Bereichen um $0,1$ bis $0,3 \mu\text{m}$ Durchmesser agglomerierten Bedampfung äußern, nicht mehr bemerkbar. Die Vakuumpräparation ist danach kein unbedingtes Erfordernis für die Golddekoration.

Von besonderem Interesse war das Verhalten der Goldbedampfung im Fall der gerade durch Ätzung freilegbaren Linien plastischer Deformationen in Glas, die den Gleitlinien der Kristalle ähneln [12]. Man hat sich hierbei Verschiebungen entlang innerer Flächen vorzustellen, die als Linien auf einer geätzten Oberfläche erscheinen. Im Gegensatz zu echten Rissen sind dabei

Überschneidungen von Linien möglich (Bild 6). Diese Vorgänge treten bei den meisten Eindruckversuchen auf, die eine Hochdruckerzeugung im Mikrogebiet darstellen. Zur Zeit wird die Viskositätsniedrigung durch Schubspannungen als Erklärung dieses Phänomens diskutiert. Das beinhaltet ständiges Lösen und Wiederanknüpfen atomarer Bindungen. Ein derartig beanspruchtes Gebiet sollte prädestiniert sein, auf ein Dekorationsverfahren anzusprechen. Die Bilder 6 und 7 zeigen, daß die hier verwendete Methode sicherlich wieder einen topografischen Kontrast liefert, wenngleich in Bild 7 auch eine Partikelreihe auftritt, die nicht mit abweichender Belegungsdichte erklärt werden kann. Daraus müßte zu entnehmen sein, daß der Verschiebungsmechanismus beim Wiederanknüpfen von Bindungen nicht sehr viele freie Bindungen übrig läßt; wahrscheinlich aber haben diese im vorangegangenen präparativ nötigen Ätzprozeß ihre Partner bereits gefunden, so daß die der Bedampfung ausgesetzte Oberfläche, abgesehen von Gebieten besonders heftiger Beanspruchung, strukturell schon wieder ziemlich homogen ist.

5. Zusammenfassung

Die Bedampfung von Glasbruchflächen mit Gold in Schichtdicken von 40 bis 150 Å führt bei vollständiger Präparation in einem Vakuum von 10^{-5} Torr zu reproduzierbaren Ergebnissen. Auf Silicatgläsern mit einem Alkalianteil von 0 bis 25% (entsprechend Kieselglas und Fensterglas) wird stets eine reguläre Verteilung der inselartigen Goldpartikel beobachtet, die gleichmäßiger ist als eine statistische Verteilung. Abweichungen von der regulären Verteilung sind überwiegend durch topografischen Kontrast bedingt. Zu seiner Beschreibung genügt nicht allein die Änderung der Massenbelegungsdichte, die wegen der Neigung eines Flächenelementes zur Bedampfungsrichtung zu erwarten ist. In Spezialfällen ist dieser Kontrast empfindlicher als der im normalen Abdruckverfahren mit einer Pt-Ir-Feinschicht.

Auf sehr glatt vom präparativen Bruch durchquerten CaF_2 -Kristallen eines Opalglases wurde eine von der Matrix abweichende Belegungsdichte gefunden (Materialkontrast). In feuchter Luft erzeugte Bruchflächen

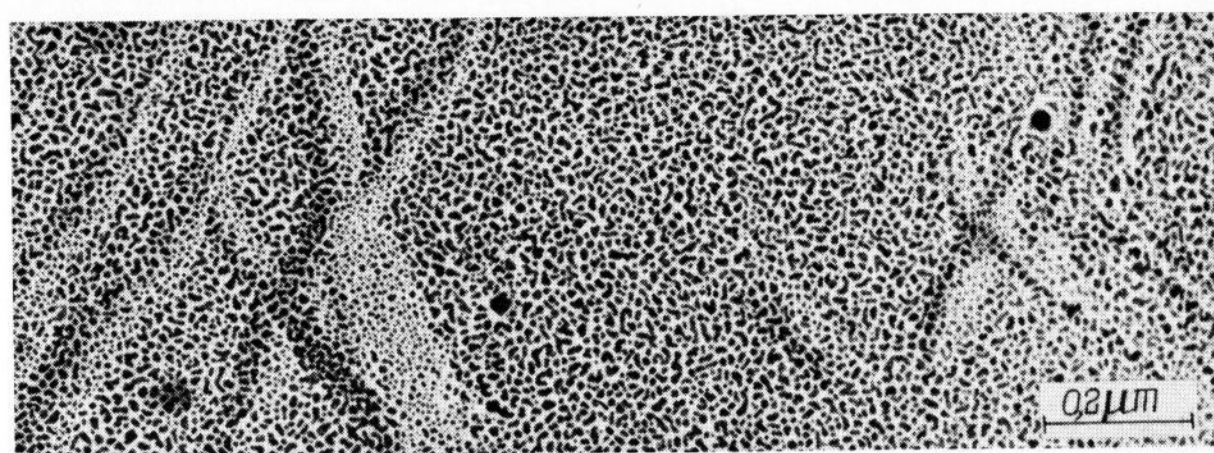


Bild 6. Fließlinien auf der abgeätzten Oberfläche eines Fensterglases unterhalb eines Kugeleindrucks.

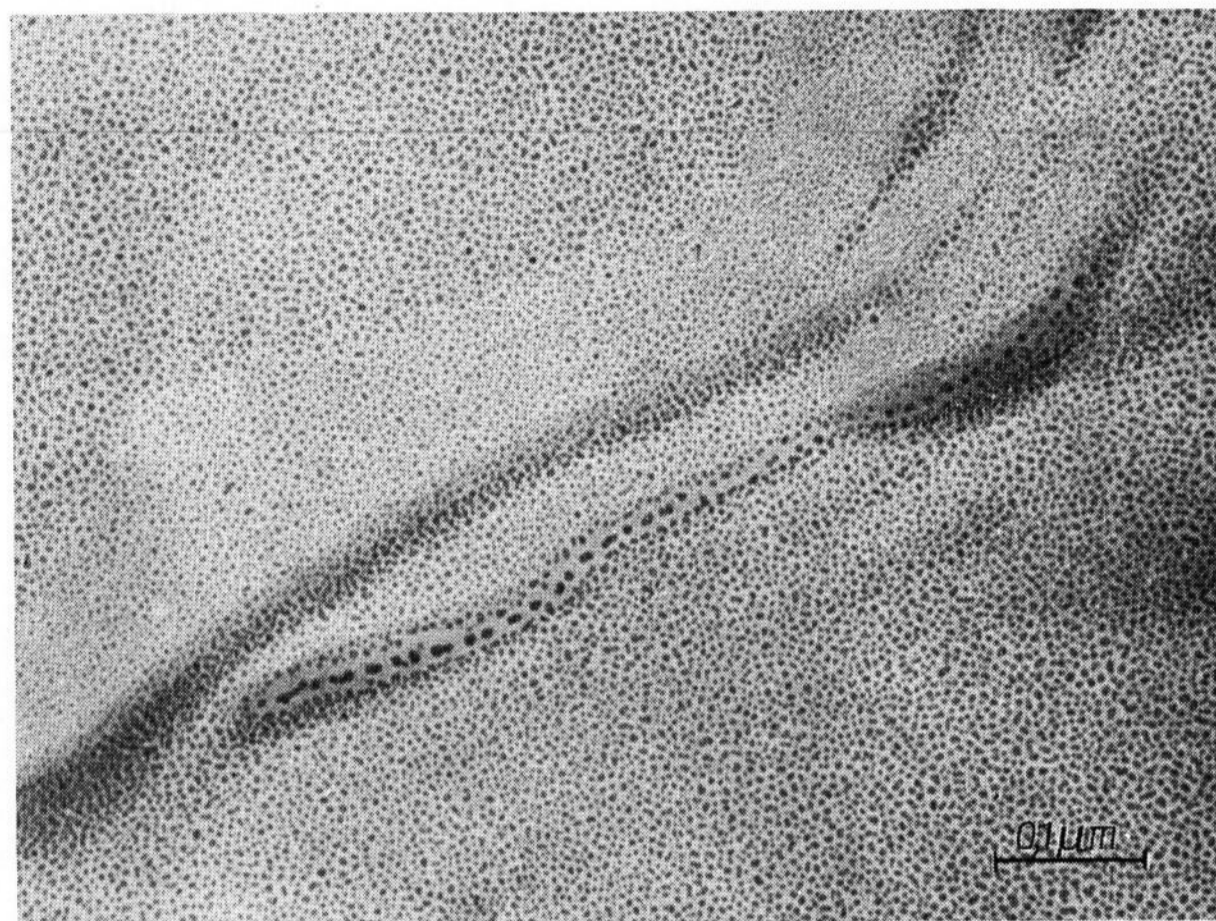


Bild 7. Wie Bild 6, Gebiet besonders starker Beanspruchung.

sind oft mit Artefakten behaftet. Die nach Flußsäureätzung erhältlichen Aufdampfschichten sind dagegen von den im Vakuum präparierten Schichten nicht zu unterscheiden. Durch Ätzung freilegbare Fließlinien nach vorangegangener starker mechanischer Beanspruchung des Glases (Eindrücke) lassen sich zwar durch Goldbedampfung sehr gut sichtbar machen, ein perlchnurartiger Dekorationseffekt trat jedoch nur ausnahmsweise auf.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Bonn, wird für die Bereitstellung von Mitteln zur Durchführung dieser Untersuchungen gedankt.

6. Literatur

- [1] BETHGE, H. und KELLER, W.: Elementares Kristallwachstum im elektronenmikroskopischen Bild. In: Europäische Regionaltagung für Elektronenmikroskopie, Delft 1960. Vol. 1. S. 266 – 269.
- [2] POPPA, H.: In-situ studies of epitaxial thin-film growth. Z. Naturforsch. **19a** (1964) S. 835 – 843.
- [3] ASUNMAA, S.: Electron microscopy and microheterogeneity of glasses. In: Advances in Glass Technology. Vol. 2. New York: Plenum Press 1963. S. 11 – 13.
- [4] PULKER, H.: Sichtbarmachung von Inhomogenitätsstellen auf der Oberfläche von poliertem Natronkalkglas. Mh. Chem. **95** (1964) S. 739 – 741. [Ref. Glastechn. Ber. **38** (1965) S. 114.]
- [5] SKATULLA, W.: Über Dekorationsverfahren zur Unterscheidung glasiger und kristalliner Medien. Silikattechn. **13** (1962) S. 19 – 24. [Ref. Glastechn. Ber. **35** (1962) S. 406.]
- [6] DISTLER, G. J. und VLASOV, V. P.: Elektronenmikroskopische Untersuchungen des elektrischen Reliefs der Oberfläche von Kristallen. Jenaer Rdsch. **15** (1970) S. 239 – 243.
- [7] REIMER, L. und FREKING, K.: Versuch einer quantitativen Erfassung der Textur von Gold-Aufdampfschichten. Z. Phys. **184** (1965) S. 119 – 129.
- [8] THON, F.: Probleme der Hochauflösungs-Elektronenmikroskopie. Phys. Bl. **23** (1967) S. 450 – 458.
- [9] LAVES, F.: Kristallographie der Legierungen. Naturwiss. **27** (1939) S. 65 – 73.
- [10] PETER, K.: Zur Schallfraktographie kleiner Bruchgeschwindigkeiten in Glas. Z. Naturforsch. **20a** (1965) S. 168.
- [11] PETER, K.: Die Beeinflussung des spröden Bruches durch Materialinhomogenitäten. Z. angew. Phys. **25** (1968) S. 309 – 313.
- [12] PETER, K.: Densification and flow phenomena of glass in indentation experiments. J. Non-Crystalline Solids **5** (1970/71) Nr. 2, S. 103 – 115.