

fikaton läßt sich also im festen Zustand nicht erzeugen, aber wohl in diesen Zustand einfrieren. Auch die feste Lösung behält ihre Farbe mindestens über mehrere Stunden, ohne daß sie merklich verblaßt.

### 5. Diskussion

Aus den Messungen folgt zunächst, daß die photochrome Form paramagnetisch ist. Das ist ein weiterer Beweis dafür, daß photochromer und thermochromer Zustand nicht identisch sind, da die thermochrome Form diamagnetisch ist<sup>8</sup>. Es bleibt die Frage offen, ob die photochrome Modifikation ein Triplettzustand des Moleküls oder ein Doppelradikal ist. Diese beiden Formen unterscheiden sich zwar auch durch ihre magnetischen Momente (2,83 bzw. 2,45 Bohrsche Magnetonen), aber für eine sichere Identifizierung ist dieser Unterschied zu klein.

Die Untersuchung am Tetramethyl-Derivat zeigt, daß die Lebensdauer des photochromen Zustands in flüssiger Lösung mindestens um den Faktor  $10^4$  größer ist als die bisher von der Phosphoreszenz organischer Stoffe bekannten Maximalwerte der Lebensdauer des Triplettzustandes (einige Sekunden). Daher ist es außerordentlich unwahrscheinlich, daß die Photochromie einem Triplettzustand des Moleküls zuzuordnen ist. Übrigens widersprüche dieser Vorstellung auch die Tatsache, daß sich Photochromie in fester Lösung nicht erzeugen läßt; sie müßte im Gegenteil dort in verstärktem Maße auftreten.

Es bleibt also nur die Möglichkeit, daß es sich beim photochromen Molekülzustand um ein Doppelradikal mit um  $90^\circ$  gegeneinander verdrehten, vollständig entkoppelten Molekülhälften handelt. Nur diese Deutung verträgt sich mit allen bisher gemachten Beobachtungen. So ist z. B. verständlich, daß in fester Lösung die Verdrehung der Molekülhälften beim Übergang vom normalen zum photochromen Zustand nicht möglich ist. Ist das Molekül aber durch Aufnahme optischer Energie zum Doppelradikal geworden, so läßt es sich natürlich auch in der verdrehten Form einfrieren und sollte in fester Lösung unbegrenzt haltbar sein. Zum Übergang von der doppelt gefalteten Normalform zum Doppelradikal und zurück wird man erst dann Genaues sagen können, wenn man die Abhängigkeit des Umwandlungsgrades von Temperatur und Bestrahlungsintensität aus optischen Messungen kennt.

Das unterschiedliche Verhalten des Paramagnetismus und der Färbung der beiden gesuchten Derivate ist vermutlich darauf zurückzuführen, daß nach Ende der Bestrahlung das Dibenz-Derivat bei der Untersuchungstemperatur rasch in den Normalzustand zurückkehrt, während für das Tetramethyl-Derivat die Doppelradikalform bei dieser Temperatur bereits beständig ist.

## Die diskontinuierliche Oxydulbedeckung von Kupfer

VON E. MENZEL, W. STÖSSEL UND CHR. MENZEL-KOPP

Aus dem Physikalischen Institut der Technischen Hochschule Darmstadt  
(Z. Naturforsch. 12 a, 404–409 [1957]; eingegangen am 18. Februar 1957)

Bei der thermischen Oxydation von ungestörten Kupferoberflächen entstehen bei geringem Sauerstoffdruck einzelne, relativ große Oxydulkristalle. Ihr Wachstum und ihre Formen können mit dem Lichtmikroskop beobachtet werden. Daraus ergeben sich Hinweise auf das Kristallwachstum beim Anlaufprozeß: Die am dichtesten mit Kupferatomen besetzten Gitterketten und ihre Abstände sind nicht nur für die Epitaxiegesetze, sondern auch für die Kinetik des Wachstums entscheidend. Sie verursachen bei kugelförmigen Kristallen eine kreisförmige Anordnung der Oxydulkristallite um bestimmte Kupferpole. Das polarisationsoptische Verhalten der diskontinuierlichen Anlaufschichten erlaubt, die Doppelbrechung von massivem Oxydul als Formdoppelbrechung zu deuten.

### 1. Die Feinstruktur von Anlaufschichten

Wenn ein Festkörper mit seinem umgebenden Medium chemisch reagiert, so bildet das Reaktionsprodukt in vielen Fällen eine Deckschicht. Ihr Wachstum hatte zunächst praktisches Interesse, denn es entscheidet über die Korrosionsbeständigkeit der

Unterlage. Experimentelle und theoretische Arbeiten beschäftigen sich mit dem Dickenwachstum von Anlaufschichten auf Metallen<sup>1</sup>, welche die Unterlage

<sup>1</sup> K. HAUFFE, Oxydation von Metallen und Legierungen, Springer-Verlag, Berlin 1956.



kontinuierlich bedecken; Diffusions- und Transportvorgänge durch die Schicht bestimmen das Geschehen.

Andererseits gibt die Kristallographie der Gitterverknüpfung von Deckschicht und Unterlage einen Einblick in das Kräftespiel zwischen den Gitterbausteinen. Aus dem experimentellen Material hat sich noch keine geschlossene Theorie entwickeln lassen. Zweifellos ist aber das Anfangsstadium des Wachstums für die Gitterverknüpfungen entscheidend. Es ist zu erwarten, daß die chemische Reaktion nicht an jedem Punkt der Oberfläche gleichzeitig beginnt, sondern daß zunächst vereinzelte Keime des Reaktionsprodukts an energetisch günstigen Stellen der Oberfläche, z. B. an Baufehlern, entstehen; diese bilden also zunächst eine diskontinuierliche Bedeckung. Erst nach weiterem Wachstum entsteht daraus eine kontinuierliche Anlaufschicht. Das Kristallwachstum in der diskontinuierlichen Schicht wird den wiederholbaren Schritt im Sinne von KOSSEL und STRANSKI erkennen lassen, der auch hier bei langsamem Wachstum entscheidend sein muß.

Eine diskontinuierliche Anlaufschicht und ihr Wachstum wird nur dann beobachtbar sein, wenn der Keimabstand weit oberhalb der mikroskopischen Auflösungsgrenze liegt und wenn die Wachstumsgeschwindigkeit nicht zu groß ist. Diese Bedingungen können bei der Oxydation des Kupfers eingehalten werden<sup>2, 3</sup>.

## 2. Die Schichttypen bei der Oxydation von Kupfer

Die Oxydulbedeckung, die sich bei der thermischen Oxydation des Kupfers ausbildet, hängt von der Reaktionstemperatur und dem Sauerstoffdruck ab. Definierte Zusammenhänge zeigen sich nur für die Bedingungen, bei denen die Reaktion ausreichend langsam verläuft. Nur so kann die Reaktionszeit groß gemacht werden gegenüber den Zeiten, die erforderlich sind, um Druck und Temperatur einzustellen. In allen anderen Fällen werden die Anlaufschichten Mischtypen sein, die nicht bestimmten Temperaturen und Drucken zuzuordnen sind. Die Reaktionsgeschwindigkeiten sind nur dann ausreichend klein, wenn entweder die Temperatur oder der Druck ausreichend klein gehalten werden.

Oxydiert man bei geringen Temperaturen (150 bis 300 °C) und hohen Sauerstoffdrucken (etwa 1 Atm.), so entstehen in einigen Minuten Anlaufschichten, die im Lichtmikroskop kontinuierlich erscheinen; ihre Dicke kann aus den Interferenzfarben erschlossen werden<sup>4</sup>. Verschiedene Kristallflächen des Kupfers sind verschieden stark angelaufen; kugelförmige Kristalle zeigen ein buntes Muster in der Symmetrie des Kupfergitters. Dieses Muster reproduziert sich nach Beobachtungen von YOUNG, CATHCART und GWATHMEY<sup>5</sup> in verschiedenen Versuchen nur dann, wenn bei der Präparation der Kupferoberfläche sehr sauber gearbeitet wurde. Wir haben Kupferkristalle, die mit sehr reiner Oberfläche auf Wolframband entstanden waren<sup>2</sup>, in dem gleichen Temperaturbereich an Atmosphärenluft oxydiert und trotz der anderen Präparation genau die gleichen Anlaufmuster erhalten. Dies ist ein starkes Argument für die Sauberkeit der nach beiden Verfahren hergestellten Kupferoberflächen und für die Indifferenz des Luftstickstoffs. Im Elektronenmikroskop wurden dünnste Schichten dieser Art in Einzelkristallite aufgelöst; es zeigte sich<sup>6</sup> eine Keimzahldichte von  $10^{12}$  je  $\text{cm}^2$ .

Die kristallographische Verknüpfung dieser kontinuierlichen Oxydulschichten mit der Kupferunterlage ist weniger störanfällig als das Anlaufmuster. Es wurden an den dünnen Schichten, die Interferenzfarben zeigen, die gleichen Verwachsungen beobachtet<sup>7</sup> wie an Schichten, die durch Weiterwachsen bei höheren Temperaturen und Luftdrucken Dicken von  $100 \mu$  erreicht hatten<sup>8</sup>. Stets laufen im Oxydul und im Kupfer mindestens ein Paar der am dichtesten mit Kupferatomen besetzten [110]-Ketten in gleicher Richtung. Auf den Oktaederpolen von kugelförmigen Kupferkristallen liegen — meist in Zwillingsstellung — Oktaederflächen des Oxyduls. Auf den Cu(113)-Polen liegen  $\text{Cu}_2\text{O}(110)$ -Flächen, und auf den Cu(001)-Polen liegen  $\text{Cu}_2\text{O}(111)$ -Flächen in vierzähliger Anordnung. Auf Cu(110) liegen  $\text{Cu}_2\text{O}(110)$ , beide Gitter sind hier also parallel. Bei der thermischen Reduktion von  $\text{Cu}_2\text{O}$  mit Wasserstoff entstehen die gleichen Verknüpfungen<sup>9</sup>.

Andere mögliche Bedingungen zur langsamen Oxydation des Kupfers liegen bei höheren Tempera-

<sup>2</sup> E. MENZEL, W. STÖSSEL u. M. OTTER, Z. Phys. **142**, 241 [1955].

<sup>3</sup> E. MENZEL u. W. STÖSSEL, Naturwiss. **41**, 302 [1954].

<sup>4</sup> A. T. GWATHMEY u. F. W. YOUNG, Rev. Metall. **48**, 434 [1951].

<sup>5</sup> F. W. YOUNG, J. V. CATHCART u. A. T. GWATHMEY, Acta Metallurg. **4**, 145 [1956]; F. W. YOUNG, J. Appl. Phys. **26**, 644 [1955].

<sup>6</sup> W. W. HARRIS u. F. L. BALL, J. Appl. Phys. **25**, 1459 [1954].

<sup>7</sup> K. R. LAWLESS u. A. T. GWATHMEY, Acta Metallurg. **4**, 153 [1956].

<sup>8</sup> E. MENZEL, Ann. Phys., Lpz. **5**, 163 [1949].

<sup>9</sup> G. JELLINEK, E. MENZEL u. CHR. MENZEL-KOPP, Z. Naturforsch. **10 a**, 802 [1955].

turen und kleinen Sauerstoffdrucken. Zwischen 400 und 600 °C und Luftdrucken von einigen  $10^{-3}$  Torr bilden sich in einigen Minuten auf der Kupferoberfläche Oxydulkristallite, die im Lichtmikroskop sichtbar sind und die in Stunden so weit wachsen, daß sie das Kupfer vollständig bedecken. Die Keimzahl-dichte auf reinen Oberflächen ist etwa  $10^5$  je  $\text{cm}^2$ . Hierüber und über die auffällige Anordnung der Kristallite wurde vor einiger Zeit kurz berichtet<sup>3</sup>. Diskontinuierliches Oxydul beobachteten auch GRONLUND und BÉNARD<sup>10</sup>; sie fanden, daß die Keimzahl-dichte mit wachsendem Sauerstoffdruck zunimmt.

Im nächsten Abschnitt dieser Arbeit werden diese diskontinuierlichen Schichten ausführlicher geschildert. Ihr Entstehen erlaubt Rückschlüsse auf das molekulare Geschehen beim Anlaufprozeß.

Beginnt man die Oxydation des Kupfers oberhalb 650 °C, so löst sich zunächst ein größerer Teil des Sauerstoffs im Kupfermetall; beim Abkühlen scheidet er sich zum Teil als Oxydul wieder an der Oberfläche aus<sup>3</sup>. Auf diese Erscheinung soll in anderem Zusammenhang eingegangen werden.

Völlig andere Verhältnisse stellen sich ein, wenn man nicht eine möglichst ungestörte Kristalloberfläche für die Anlaufversuche verwendet, sondern wenn man von mechanisch polierten Oberflächen ausgeht. Dann erhält das  $\text{Cu}_2\text{O}$  eine Faserstruktur, bei der die [110]- bzw. [111]-Richtungen senkrecht zur Oberfläche stehen<sup>11, 12, 13</sup>. Über eine Feinstruktur der  $\text{Cu}_2\text{O}$ -Keime im Anfangsstadium ist nichts bekannt. Wahrscheinlich ist die Keimzahl-dichte sehr hoch, weil das durch die Politur zerstörte Kristallgefüge des Kupfers eine große Anzahl energetisch günstiger Ausgangspunkte für die Reaktion liefert.

### 3. Das diskontinuierliche $\text{Cu}_2\text{O}$

Für die Ausbildung von möglichst großen  $\text{Cu}_2\text{O}$ -Kristalliten soll die Oberfläche des Kupfers möglichst frei von Störungen sein, damit die Keimzahl-dichte klein bleibt. Diese Bedingung wird am besten von Kristallen erfüllt, die im Hochvakuum durch asymmetrische Abkühlung aus der Schmelze entstanden sind<sup>2</sup>. Sie sind nicht merklich mit Oxydul bedeckt, denn bei der Beugung streifender Elektronen zeigen sich keine Oxydulreflexe, sie müßten sich we-

gen der glatten Oberfläche schon bei Schichten von wenigen Netzebenen bemerkbar machen. Mit einer Adsorption von Sauerstoff an Kupfer ist dagegen bei nicht extremem Vakuum zu rechnen. Die Kugelgestalt der Kristalle zeigt das Geschehen auf allen Kristallflächen in einem Versuch. Ein weiterer Vorteil dieser Präparate ist ihre geringe Wärmekapazität: Ein elektrischer Strom durch das Wolframblech bringt sie in wenigen Sekunden auf die gewünschte Temperatur.

Kupferkristalle auf Wolfram- oder Molybdänband oder auf Quarzglas-Unterlage zeigen in gleicher Weise diskontinuierliches  $\text{Cu}_2\text{O}$ . Auch  $\text{HNO}_3$ -geätzte Kristallkugeln lassen sich mit ähnlichem Ergebnis für solche Versuche verwenden, nur stört hier die größere Keimzahl-dichte und der schwer reproduzierbare Ausfall der Ätzungen die Deutlichkeit der Erscheinungen<sup>14</sup>. Wegen technischer Vorteile wurde meist mit Wolframband gearbeitet.

Die Kristalle wurden auf ihrem Träger nach der Entstehung und Abkühlung aus dem Vakuum entnommen und mit einer 0,6-mm-Bohrung für das Thermoelement versehen. Die Ni-CrNi-Thermoelemente waren für diese Verwendung ohne Schutzhülle gesondert geeicht worden. Dann wurden die Kristalle in das Vakuum gebracht. Beim Aufenthalt an Luft kann sich, wie die Elektronenbeugung zeigte, eine dünne Deckschicht bilden; diese verschwindet bei einer nachfolgenden Vakuumtemperung. Es zeigte sich, daß eine solche Deckschicht die Bildung des diskontinuierlichen Oxyduls nicht beeinflusst, denn dieses entsteht in der gleichen Form, wenn der Kristall — sicher deckschichtfrei — unmittelbar nach seinem Entstehen oxydiert wurde; seine Temperatur wurde dabei visuell aus der thermischen Strahlung beurteilt.

Stromfluß durch das Wolframband heizte den Kristall auf die Oxydationstemperatur zwischen 400 und 600 °C. Der Luftdruck zwischen 3 und  $30 \cdot 10^{-3}$  Torr wurde mit einem Nadelventil eingestellt und mit einem thermoelektrischen Vakuummeter gemessen. Die Quecksilber-Diffusionspumpe lief während der ganzen Reaktion. Es konnte auch zunächst der Druck und dann die Temperatur eingestellt werden, ohne daß sich das Ergebnis änderte. In dem angegebenen Temperatur- und Druckbereich variiert das Erscheinungsbild nicht wesentlich.

Abb. 1 \* zeigt eine Übersichtsaufnahme von Oxydulkristalliten auf einem Teil eines kugelförmigen Kupferkristalls. Der dunkle Fleck in der Bildmitte rührt von der photographischen Aufnahmetechnik her. Der Kristall war drei Minuten lang bei etwa 550 °C und  $1 \cdot 10^{-2}$  Torr oxydiert worden. Einige

<sup>10</sup> F. GRONLUND u. J. BÉNARD, C. R. Acad. Sci., Paris **240**, 624 [1955].

<sup>11</sup> G. D. PRESTON u. L. L. BIRCUMSHAW, Phil. Mag. **20**, 706 [1935].

<sup>12</sup> S. MIYAKE, Sci. Pap. Inst. Phys. Chem. Res., Tokyo **29**, 167 [1936].

<sup>13</sup> K. R. DIXIT u. V. V. AGASHE, Z. Naturforschg. **11 a**, 41 [1956].

<sup>14</sup> W. D. HANNIBAL, Tübinger Diplomarbeit 1956.

\* Abb. 1 und 3—8 auf Tafel S. 406 a, b.



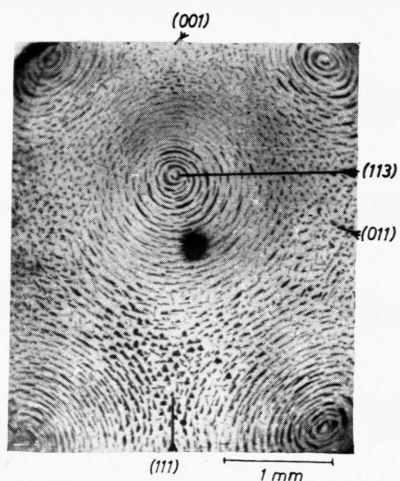


Abb. 1. Diskontinuierliches  $\text{Cu}_2\text{O}$  auf kugelförmigem Kupferkristall.

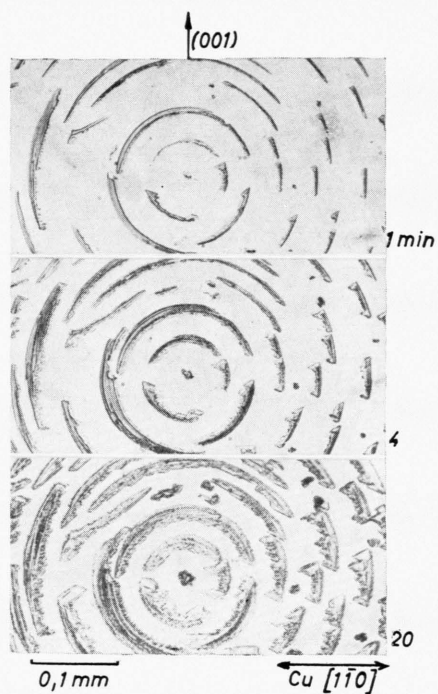


Abb. 3. Das Entstehen der  $\text{Cu}_2\text{O}$ -Kristallite auf Cu(113).

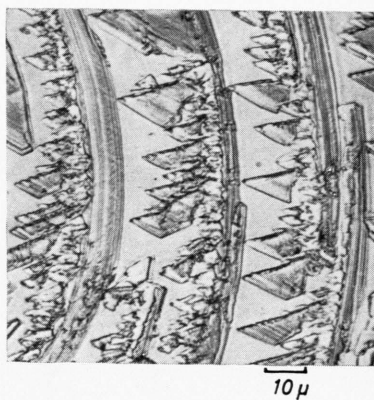


Abb. 4.  $\text{Cu}_2\text{O}$ -Bögen mit Fiederung nahe Cu(113).

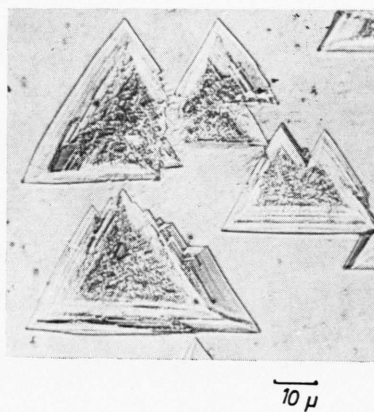


Abb. 5.  $\text{Cu}_2\text{O}$ -Kristallite auf Cu(111).

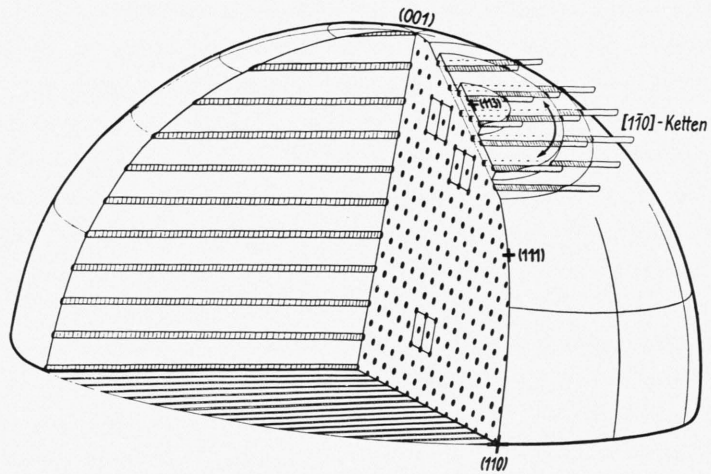


Abb. 7. Zum Entstehen der  $\text{Cu}_2\text{O}$ -Bögen auf  $\text{Cu}(113)$ -Terrassen.

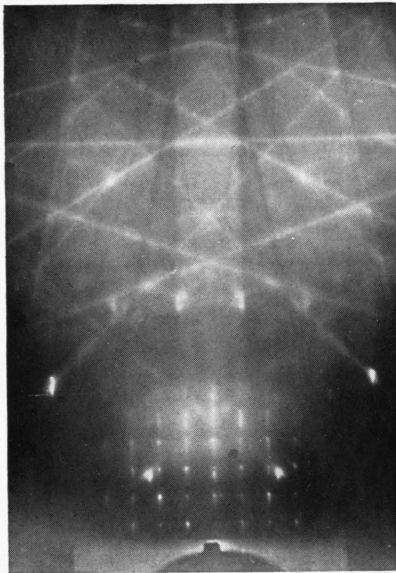


Abb. 6. Elektronen-Beugungsbild von Kupfer, bedeckt mit diskontinuierlichem Oxydul. Streifender Einschluß auf  $\text{Cu}(113)$  und  $\text{Cu}_2\text{O}(110)$ , senkrecht zu den  $[110]$ -Ketten der Oberfläche.

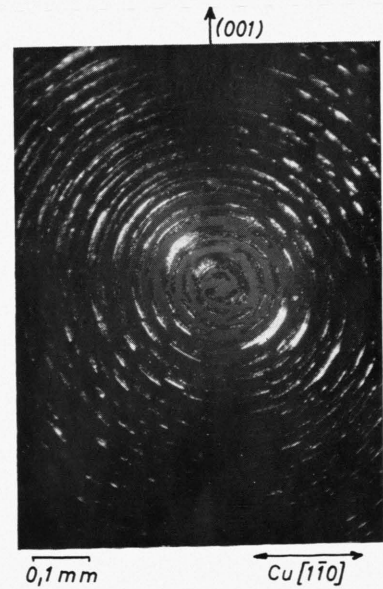


Abb. 8. Diskontinuierliches  $\text{Cu}_2\text{O}$  auf  $\text{Cu}(113)$  bei gekreuzten Polarisatoren.

Pole der Kupferkugel sind am Bildrand indiziert. Die Oxydulkristallite haben charakteristische Formen und eine Anordnung, die der Symmetrie des Kupferkristalls entspricht. Am auffälligsten ist ihre Lage auf konzentrischen Kreisen um die Cu(113)-Pole<sup>3</sup>. Auf den Cu(111)-Polen haben die Kristallite Dreieckform. Auf den Cu(001)-Polen ist ihre Dichte und Größe am geringsten; dies steht in auffälligem Gegensatz zu den farbigen, kontinuierlichen Schichten, die hier am dicksten sind<sup>5</sup>. Das diskontinuierliche Cu<sub>2</sub>O auf Cu(001) besteht aus kleinen Dreiecken, sie deuten auf die in Abschnitt 2 angegebene Kristallverknüpfung hin. Auf Cu(110) besitzen die Kristallite nur unregelmäßige Formen. Abb. 2 stellt die Anordnung der Kristallite in stereographischer Projektion schematisch dar, die Feinstruktur der Kristallite ist stark hervorgehoben.

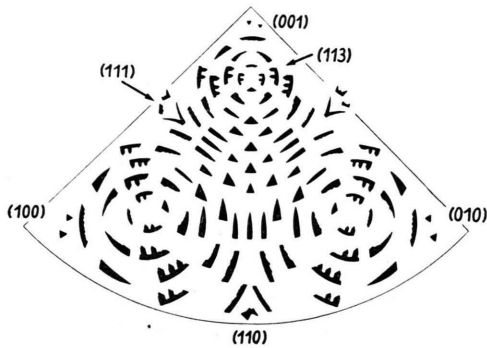


Abb. 2. Die Feinstruktur in stereographischer Projektion.

Durch die Cu<sub>2</sub>O-Kreissysteme wird Licht in charakteristischer Weise gebeugt. Verwendet man eine Beleuchtung von kleiner Apertur, so sieht man auf einem oxydierten Kristall helle Bänder; sie laufen durch das virtuelle Bild der Lichtquelle und durch die benachbarten Cu(113)-Pole; sie bewegen sich wie Speichen um diese Pole, wenn man den Kristall dreht. Diese Erscheinung war schon früher bei einer anderen Ursache aufgetreten, nämlich bei der Hochtemperatur-Modellierung des reinen Kupfers<sup>8, 15</sup>.

In Abb. 3 sind verschiedene Wachstumsstadien der Cu<sub>2</sub>O-Kristallite in der Umgebung von Cu(113) wiedergegeben. Die Oxydation erfolgte bei 600 °C und  $5 \cdot 10^{-3}$  Torr Luft. Nach den in der Abbildung angegebenen Zeiten wurde die Heizung abgeschaltet und der Kristall nach dem Abkühlen zur Mikroskopaufnahme an Atmosphärenluft gebracht. Diese Unterbrechungen der Reaktion führten zu keiner neuarti-

gen Erscheinung, denn nach stetig durchlaufenen Reaktionen verschiedener Dauer zeigten sich etwa die gleichen Strukturen. Nach Beginn einer Reaktion erscheinen zunächst punktartige Oxydulkeime, diese wachsen in kurzer Zeit um Cu(113) zu schmalen Kreisbögen aus; um die anderen Pole entstehen die Formen, wie sie Abb. 1 zeigt. Gelegentlich bilden die Kreisbögen auch Spiralen. Das Längenwachstum der Bögen ist bald abgeschlossen – vielleicht durch Baufehler des Kupfers. Bei längerer Reaktion unter den gleichen Bedingungen werden keine neuen Kristallkeime gebildet; jedoch verbreitern sich die Kreisbögen, indem an ihrer konvexen Seite schichtweise neue Bögen angelagert werden. Außerdem erhalten sie eine Fiederung, diese verläuft in Richtung der [110]-Ketten des Kupfergitters. Die Elemente der Fiederung bestehen aus Rechtecken verschiedener Breite; sie tragen in der Wachstumsrichtung Dreieckspitzen mit Winkeln zwischen 30 und 60°. Abb. 4 zeigt einige Bögen mit ihrer Fiederung in stärkerer Vergrößerung; die Spitzen treten in diesem Falle besonders deutlich hervor. Die Fiederung liegt bei Kupferkristallen, die auf Wolfram oder Molybdän entstanden sind, stets auf der konkaven Seite der Kreisbögen; bei Kristallen auf Quarzglas erscheint sie auf beiden Seiten. Die Cu<sub>2</sub>O-Nadeln in größerer Entfernung von Cu(113) wachsen nach längerer Reaktion nur noch in die Breite. Die Dreiecke nahe Cu(111) vergrößern sich nach allen Seiten; Linien parallel zu den Dreiecksseiten rühren von den verschiedenen Schritten des Wachstums her (Abb. 5).

Inmitten der Dreiecke und der bogenförmigen Oxydulkristallite zeigt sich nach längerer Reaktion eine Granulation, von der Einzelheiten im Lichtmikroskop nur schwer zu erkennen sind. In diesen ältesten Bereichen der Kristallite scheint das Oxydul wieder zu verschwinden; wahrscheinlich löst es sich auch unterhalb 650 °C langsam in dem extrem sauerstofffreien Kupfer auf. Ausscheidungen des Oxyduls<sup>3</sup> wurden bei diesen Temperaturen nicht beobachtet. Dagegen entstehen in unmittelbarer Umgebung der Kristallite feine Stufen im Kupfer. Ihr Glanz läßt erkennen, daß es sich hier um Stücke von Kreisterrassen um die Oktaeder- und Würfelpole des Kupfers handelt, wie sie unter Einwirkung von Sauerstoff durch die Oberflächendiffusion entstehen<sup>8, 15</sup>.

Die Cu<sub>2</sub>O-Kristallite zeigen rote und gelbe – gelegentlich auch grüne – Interferenzfarben, wie man

<sup>15</sup> E. MENZEL, Z. Phys. **132**, 508 [1952].

sie von den kontinuierlichen Schichten her kennt. Aus diesen Farben<sup>4</sup> läßt sich die Dicke der Kristallite zu etwa 500 Å schätzen. Die Kristallite sind flache Plättchen, ihre Dicke ändert sich nicht wesentlich, solange noch ein Teil der Kupferoberfläche unbedeckt ist. Ätzt man das  $\text{Cu}_2\text{O}$  mit KCN ab, so sind noch die Konturen der Kristallite zu erkennen; zur Untersuchung dieses Reliefs sind interferometrische Messungen geplant.

Die kristallographischen Verknüpfungen des diskontinuierlichen Oxyduls mit dem Kupfergitter wurden mit Elektroneninterferenzen in Reflexion untersucht. In den Beugungsbildern tritt das Oxydul erst dann in Erscheinung, wenn die Kristallite im Lichtmikroskop schon eine beträchtliche Ausdehnung zeigen. Das Beugungsbild wird auch dann noch beherrscht von den Reflexpunkten und dem KIKUCHI-System des reinen Kupfers. Daraus folgt, daß die Kupferoberfläche zwischen den Oxydulkristalliten kaum von Oxyd bedeckt ist. Die meist in die Länge gezogenen Reflexe des Kupfers und auch des Oxyduls deuten auf durchschnittlich sehr glatte Oberflächen hin<sup>16</sup>. Über den  $\text{Cu}(110)$ -Polen hat das Oxydul keine definierte Orientierung. An allen anderen Polen zeigen sich die gleichen Gesetzmäßigkeiten, wie sie an dickeren Schichten gefunden worden waren (Abschnitt 2). Insbesondere liegt auch hier das Oxydul um die  $\text{Cu}(113)$ -Pole, das die auffallenden gefiederten Kreisbögen bildet, mit der  $\text{Cu}_2\text{O}(110)$ -Fläche parallel zur  $\text{Cu}(113)$ -Fläche. Abb. 6 zeigt ein typisches Elektronenbeugungsbild. Der kugelförmige Kristall wird durch die Streustrahlung der Blenden auf den Film projiziert. Eine Schneide hält die Streustrahlung vom Diagramm fern. Der Primärfleck ist zwischen Kristall und Film abgedeckt. In der Umgebung des Primärflecks erscheint das regelmäßige Punktmuster des Oxyduls. Die wenigen Punkte, die nicht in dieses Muster passen, gehören zum Kupfer; ebenso auch die Punkte in größerer Entfernung vom Primärfleck und das KIKUCHI-System.

Auch mit RÖNTGEN-Interferenzen nach dem Drehkristallverfahren wurden Orientierungsbestimmungen gemacht. Um die notwendigen Schichtdicken herzustellen, wurden diskontinuierliche Schichten bei 600 °C und langsam bis zu einigen Torr ansteigendem Luftdruck weiteroxydiert<sup>14</sup>. Dieses Verfahren ist, wie in Abschnitt 2 ausgeführt wurde, nicht unbe-

denklich; es zeigten sich aber die gleichen Verknüpfungen wie bei den Elektroneninterferenzen; auch hier war das  $\text{Cu}_2\text{O}$  über  $\text{Cu}(110)$  polykristallin.

#### 4. Deutung der Kreissysteme

Als Ursache der Kreisordnung des Oxyduls um  $\text{Cu}(113)$  sind kreisförmige Stufen auf der reinen Kupferoberfläche denkbar, an deren Kanten sich das Oxydul bilden könnte. Solche Stufen um  $\text{Cu}(113)$  wurden mit dem Lichtmikroskop niemals beobachtet. Auch andere Versuche sprechen gegen eine solche Ursache: Bei der Temperung von Kupferkristallen, die etwas Sauerstoff gelöst haben, bilden sich Kreisstufen des reinen Kupfers um die  $(111)$ - und  $(001)$ -Pole<sup>8, 15</sup>. Die Kristallite einer anschließend erzeugten diskontinuierlichen Oxydulschicht haben keine Lagebeziehung zu diesen Kupferstufen, solange die Stufen nicht außergewöhnlich grob sind. Die angewendeten Oxydationsbedingungen führen also nicht zu einer „Dekorierung“ von Stufenkanten.

Dagegen steht der auffällige Einfluß der  $\text{Cu}(113)$ -Pole wahrscheinlich im Zusammenhang mit der schon früher beschriebenen orientierenden Wirkung der  $\text{Cu}(113)$ -Flächen<sup>8</sup>. Wenn sich auf einer solchen Fläche eine  $\text{Cu}_2\text{O}(110)$ -Fläche bildet, so differieren die Abstände der am dichtesten mit Kupferatomen besetzten  $[110]$ -Ketten, die parallel zur Oberfläche liegen, in beiden Gittern nur um 0,9%. Diese Gitterverknüpfung tritt immer wieder auf. Folgende Deutung liegt für das Wachstum der  $\text{Cu}_2\text{O}$ -Kristallite nahe: Zu Beginn der Reaktion bilden sich Oxydulkeime irgendwo an Baufehlern der Kupferoberfläche. Weiterer Sauerstoff diffundiert aus dem Gasraum und auf der Metalloberfläche heran, er wird an den Seiten des Keims gebunden, wo die Gittermetrik am günstigsten ist. Eine  $\text{Cu}(113)$ -Netzebene steht nur in den  $(113)$ -Polen als Fläche zur Verfügung; in der Nachbarschaft der Pole schneiden die Netzebenen die Oberfläche unter spitzem Winkel. Es bilden sich atomare Kreisterrassen mit der günstigen Metrik der  $(113)$ -Netzebenen (Abb. 7). Längs dieser Kreise wächst der Oxydulkristallit durch ein Fortschreiten von einer Atomkette der Unterlage zur nächsten. Da die Größe dieses Schritts in beiden Gittern etwa die gleiche ist, werden die Kupferatome durch den Einbau des Sauerstoffs in der Vorwachsrichtung der Kristallite kaum verschoben. Diese Art des Wachstums von Anlaufschichten ist analog zum wiederholbaren Schritt. In Richtung der  $[110]$ -Ketten wird

<sup>16</sup> H. RAETHER, Erg. exakt. Naturw. 24, 54 [1951].



das Kupfergitter durch die Oxydation im Verhältnis der Gitterkonstanten von Cu und  $\text{Cu}_2\text{O}$ , nämlich um 18% gedehnt. Es ist zu vermuten, daß es dabei über den konvexen Rand der Kreisterrasse ausweicht, da hier Platz zur Verfügung steht; auf der nächsten Terrassenstufe wird dadurch das Wachstum von Oxydul induziert. So wird das beobachtete Breitenwachstum der Oxydulbögen nach der konvexen Seite hin deutbar.

Man kann erwarten, daß weitere der bisher bekannten Epitaxie-Versuche zu bogenförmigen Gastkristallen führen, wenn man mit kugelförmigem Wirtkristall arbeitet. Versuche mit NaCl-Kugeln und Alizarin verliefen negativ. Dagegen zeigten sich bei der Sulfidierung von kugelförmigen Silberkristallen  $\text{Ag}_2\text{S}$ -Stäbchen, die auf Kreisen lagen<sup>17</sup>.

### 5. Das polarisationsoptische Verhalten des $\text{Cu}_2\text{O}$

Kupferoxydul kristallisiert im kubischen System, es hat demnach als optisch isotrop zu gelten; dennoch wird über eine Anisotropie von  $\text{Cu}_2\text{O}$ -Anschliffen berichtet<sup>18</sup>. Auch die Stäbchen und Bögen des diskontinuierlichen Oxyduls zeigen im polarisierten Licht Anisotropie-Erscheinungen, diese sind mit Formdoppelbrechung identisch. Die Schichten wurden mit dem Auflicht-Mikroskop zwischen gekreuzten Polarisatoren untersucht. Die Stäbchen sind in Diagonalstellung gelb oder rötlich aufgehellt, dieses Licht stammt also zum Teil aus Innenreflexen. Die bogenförmigen Kristallite um Cu(113), die nach kurzer Reaktion noch keine Fiederung besitzen, verhalten sich wie Sphärolite: Ein dunkles Kreuz parallel zu den Polarisationsrichtungen bleibt stehen, wenn man das Objekt um die Mikroskopachse dreht. Ist nach längerer Oxydation die Fiederung stärker geworden, so ist das dunkle Kreuz nur dann von gleichmäßig hellen Quadranten umgeben, wenn einer der Polarisatoren parallel zur [110]-Richtung in der Oberfläche des Kupferkristalls liegt (Abb. 8); die Fiederung liegt in der gleichen Richtung. Der Kreuzbalken, der die Fiederung enthält, ist etwas weniger dunkel. Liegt die [110]-Richtung diagonal zu den Polarisatoren, so ist das ganze Gesichtsfeld aufgehellt, jedoch bleiben die Bereiche, welche die Fiederung enthalten, etwas dunkler (vgl. Abb. 2); die dreieckigen Spitzen der Fiederung verringern die Doppelbrechung. Auf den (111)-, (110)- und (001)-

Polen fehlt eine deutliche Anisotropie, hier bildet das Oxydul keine Stäbchen. Durch Oxydation bei höherem Druck entstehen mehr Oxydulkristallite; sie sind schließlich im Lichtmikroskop nicht mehr aufzulösen, die polarisationsoptischen Erscheinungen aber bleiben bestehen und erweisen den diskontinuierlichen Charakter der Anlaufschicht.

Oxydulschichten mit Dicken über  $10\ \mu$  haben große einkristalline Bereiche. Sie werden hergestellt durch zwei aufeinanderfolgende Oxydationen bei 400 und 800 °C und Luftdrucken zwischen 10 und 700 Torr<sup>8</sup>. Auch diese Schichten sind anisotrop; sie zeigen leuchtend rote Innenreflexe fast überall dort, wo die  $\text{Cu}_2\text{O}$ [110]-Ketten, die in der Kugeloberfläche verlaufen, diagonal zu den Polarisatoren stehen. Diese Erscheinungen sind nicht verursacht durch eine Modellierung der Kupferoberflächen unter dem Oxydul, denn sie verschwinden, wenn das Oxydul durch KCN abgeätzt ist; bei dieser Ätzung wird das metallische Kupfer nicht angegriffen.

Auch die dicken Oxydulschichten, die Einkristallcharakter haben, sind demnach aus Einzelkristalliten aufgebaut, die durch Kleinwinkelgrenzen oder ähnliches voneinander getrennt sind; an diesen Grenzen wird das Licht gestreut. Nimmt man in Analogie zu den diskontinuierlichen Schichten Stäbchen an, so kann etwa die Doppelbrechung der dicken Schichten über den Cu(113)-Polen aus der Fiederung der diskontinuierlichen Kristallite an dieser Stelle gedeutet werden. Die Verhältnisse über den Cu(110)-Polen lassen sich nicht auf diese Art erklären, denn hier besitzt das dicke Oxydul eine starke Anisotropie und Einkristallcharakter, während die diskontinuierlichen Kristallite an dieser Stelle ungeordnet sind. Es ist also damit zu rechnen, daß sich die Feinstruktur der Oxydulschichten bei erhöhtem Oxydationsdruck ändert entsprechend der zusätzlichen Fiederung der Bögen um Cu(113). Es ist geplant, diese Strukturen mit dem Elektronenmikroskop zu untersuchen.

Die dünnen kontinuierlichen Anlaufschichten, die bei Atmosphärendruck zwischen 100 und 250 °C entstehen, zeigen keine optische Anisotropie. Die Kristallitgröße bleibt bei 150 °C unter  $100\ \text{\AA}$ <sup>6</sup>. Diese Länge reicht wahrscheinlich nicht aus, um Formdoppelbrechung zu bewirken.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für mannigfache Unterstützung.

<sup>17</sup> G. HEIM, Tübinger Diplomarbeit 1957.

<sup>18</sup> P. RAMDOHR, Die Erzminerale und ihre Verwachsungen, Akademieverlag, Berlin 1955, S. 689.