

Diese Relaxationszeit ist etwas zu groß herausgekommen. Beachtet man aber, daß die Berücksichtigung der vernachlässigten Oberflächenstöße in der Übergangswahrscheinlichkeit zu einer Verkleinerung des τ führen müssen, liegt das Ergebnis in der richtigen Größenordnung.

Die Proportionalität zu a^2 ist wegen der durch das Modell gegebenen oberen Grenze für a ungefährlich. Mit $\tau \sim T^{-1}$ ist auch $l = \tau v_F$ proportional T^{-1} . Formal finden wir so eine Ähnlichkeit unseres Modells mit der üblichen Leitfähigkeitstheorie bei hohen Temperaturen.

Übermäßige Bedeutung sollte dem hier herausgestellten Parameter τ , der in gewissen Teilen der Lösung an der Stelle einer Relaxationszeit steht, nicht beigemessen werden. Es ist aber aus den folgenden Gründen zu hoffen, daß das tatsächliche Verhalten der Elektronen näherungsweise beschrieben wird.

In unserem Modell fehlt wegen der Vernachlässigung der Oberfläche in der Übergangswahrscheinlichkeit ein Mechanismus, der Quasiimpuls in k_z -Richtung in solchen von k_x - oder k_y -Richtung verwandelt. Aus diesem Grunde werden die Elektronen mit großen k_z -Werten bei den Messungen besonders in Erscheinung treten. Und gerade diese wurden in der Annäherung der Differential-Differenzengleichung erfaßt. Die Annahme $\Omega = 0$ bedeutet ebenfalls eine Vernachlässigung des nur in k_x - und k_y -Richtung spürbaren Einflusses eines Magnetfeldes.

Die von CHAMBERS⁵ angestellten Überlegungen für die Zweckmäßigkeit der Messungen im Magnetfeld zur Bestimmung der Parameter σ_{komp} , l , v_F lassen sich analog auf die Wärmeleitung übertragen. Vergleich der nach beiden Messungen gewonnenen Werte dieser Parameter gestattet also eine Prüfung der hier entwickelten Modellvorstellungen und Näherungen.

Thermische Oxydation von Silberkristallen

Von E. MENZEL und Chr. MENZEL-KOPP

Aus dem Physikalischen Institut der Technischen Hochschule Darmstadt
(Z. Naturforschg. 13 a, 985—987 [1958]; eingegangen am 21. August 1958)

Kugelförmige Silberkristalle mit reiner, unberührter Oberfläche wurden zwischen 200 und 370° C bei Sauerstoffdrücken bis zu 100 Atm. oxydiert. Ag_2O bildet eine diskontinuierliche Bedeckung mit charakteristischen Kristallitformen. Diese und die kristallographischen Orientierungen werden mitgeteilt. Sie entsprechen weitgehend dem System $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}$.

Unter bestimmten Oxydationsbedingungen entstehen auf Kupferkristallen diskontinuierliche Oxydulkristalle^{1, 2, 3, 4}; ihre Formen und ihr Wachstum sind lichtoptisch leicht zu beobachten, sie erlauben Schlüsse auf den Elementarvorgang der Epitaxie⁴. Das Silber und sein Oxyd haben die gleichen Kristallgitter wie Cu und Cu_2O ; das Verhältnis der Gitterkonstanten von Metall und Oxyd ist in beiden Fällen fast das Gleiche ($a_{\text{Cu}_2\text{O}}/a_{\text{Cu}} = 1,18$; $a_{\text{Ag}_2\text{O}}/a_{\text{Ag}} = 1,16$). Deshalb erscheint der Vergleich von Oxydationsvorgängen an beiden Metallen wichtig.

1. Die Silberkristalle

Aus spektralreinem Silber wurden kugelförmige Kristalle mit Durchmessern von etwa 5 mm her-

gestellt. Sie entstanden im Hochvakuum durch asymmetrische Abkühlung der kugelförmigen Schmelztropfen auf strombeheizten Bändern aus Wolfram oder Spektralkohle⁵. Die Oberflächen der Kristalle blieben also unberührt von jeder mechanischen oder chemischen Präparation. Für jeden Versuch wurde ein neuer Kristall verwendet.

Im Gegensatz zu Kupfer sind die Silberkristalle nicht vollkommen kugelförmig. An ihren Oktaeder- und Würfelpolen entstehen beim Erstarren Abplattungen in einem Winkelbereich von etwa 12°; hier bilden die entsprechenden Netzebenen einen größeren Bereich der Oberfläche, sie schließen sich in Terrassenstufen der makroskopischen Kugelform an. Diese Stufen bilden nicht Kreise, sondern sie haben eine Vorzugsrichtung, die mit der Wachstumsrich-

¹ E. MENZEL u. W. STÖSSEL, Naturwiss. 41, 302 [1954].

² F. GRÖNLUND u. J. BÉNARD, C. R. Acad. Sci., Paris 240, 624 [1955].

³ F. GRÖNLUND, J. Chim. Physique 53, 660 [1956].

⁴ E. MENZEL, W. STÖSSEL u. Chr. MENZEL-KOPP, Z. Naturforsch. 12 a, 404 [1957].

⁵ E. MENZEL, W. STÖSSEL u. M. OTTER, Z. Phys. 142, 241 [1955].



tung des Kristalls zusammenfällt (vgl. Abb. 3). Die Stufen haben einen Steilabfall etwa in der Form eines Hufeisens, dessen vordere Seite weist zu dem Bereich des Kristalls, der am spätesten erstarre. An der offenen Seite des Hufeisens ist der Abfall sanfter, er wird gebildet durch flache Stufen in größerem Abstand. Diese „Hufeisen-Terrassen“ sind an den Oktaeder-Polen deutlicher ausgebildet als an den Würfelpolen; sie finden sich auch an Bleikristallen und wurden zuerst von OTTER beobachtet⁵.

2. Oxydationsbedingungen

Der Sauerstoffdruck im Gleichgewicht mit Ag_2O beträgt bei 300°C etwa 20 Atm.⁶. Die Oxydation erfolgte in einem Druckgefäß; darin konnte ein kleiner Behälter aus Silber induktiv beheizt werden, seine Temperatur wurde mit einem Thermoelement gemessen. Dieser Behälter nahm die Kristalle auf. Zur Oxydation wurde technischer Sauerstoff aus Druckbomben verwendet.

Temperungen unter 200°C in 100 Atm. O_2 lieferten innerhalb von 30 Min. kein merkliches Oxyd. Bei Oxydationen zwischen 200 und 370°C entstand diskontinuierliches Oxyd. Bei 240°C waren dazu 9 Atm. O_2 erforderlich. Das Oxyd wurde oberhalb von 300°C wieder spärlicher, nicht nur, weil der Gleichgewichtsdruck mit der Temperatur ansteigt, sondern auch, weil ein Teil des Sauerstoffs sich nunmehr im Silber löst. Er verursacht jetzt die Ausbildung von Oktaeder-⁷ und Würfelflächen des reinen Silbers, die die entsprechenden Pole auch noch in großer Entfernung als Kreisterrassen umgeben⁸. In diesem Temperaturbereich ist bei der Abkühlung der Probe mit Ausscheidungen von Oxyd zu rechnen; dabei sind nach den Erfahrungen an Kupfer andersartige Erscheinungen zu erwarten, diese liegen zunächst außerhalb des Interesses.

3. Die Gestalt des diskontinuierlichen Silberoxyds

Abb. 1 zeigt schematisch die Anordnung und Form der Oxydkristallite auf einem Kugeloktanten in stereographischer Projektion. Die Anzahl der Kristallite beträgt zwischen 10 und 30 Atm. O_2 $3 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-2}$, sie ist größer als bei Kupfer (dort konnte als Minimalwert $1 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-2}$ erreicht werden). Wegen der größeren Kristallitzahl eignet sich eine photographische Übersichtsaufnahme nicht für den Druck. Wie bei Kupfer^{2,3} steigt die Zahl der Kristallite mit dem Sauerstoffdruck, sie beträgt bei 100 Atm. $1 \cdot 10^6 \text{ cm}^{-2}$. Am auffälligsten sind, wie auch beim Kupfer, die kreisförmigen Oxydnadeln

um die $\text{Ag}(113)$ -Pole, sie tragen auf ihrer konkaven Seite eine Fiederung (Abb. 2*).

Die Bedeckung anderer Pole des Silberkristalls unterscheidet sich etwas von der bei Kupfer, wohl weil das Silber hier keine Kugelgestalt besitzt. Auf

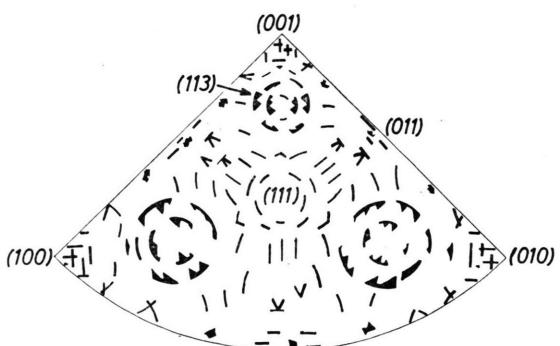


Abb. 1. Diskontinuierliches Ag_2O in stereographischer Projektion.

den Oktaederflächen ist zunächst kein Oxyd merklich. Erst nach starker Oxydation zeigen sich dreieckige und sechseckige Kristallite. Dagegen schmiegen sich Oxydkristallitchen an die Stufen der Hufeisenterrassen, sie „dekorieren“ diese Stufen (Abb. 3). In größerem Abstand von den Oktaederpolen bilden sie konzentrische Kreisbögen. Auf den Würfelpolen bilden die Oxydkristallite Stäbchen parallel zu den am dichtesten mit Metallatomen besetzten Gitterketten [110] (Abb. 4). Einzelne Stäbchen reichen über die Hufeisenterrassen hinweg, sie bilden hier eine Gabel oder einen Knick. Eine Dekoration der Terrassenstufen ist weniger ausgeprägt als an den Oktaederpolen.

Die Dodekaederpole tragen Oxydstäbchen parallel zu den [110]-Gitterketten (Abb. 5). Daneben finden sich, besonders in der weiteren Umgebung der Pole, unregelmäßig geformte Kristallite des Oxyds. In seltenen Fällen erscheinen auf den Dodekaederpolen konzentrische Kreisbögen des Oxyds; Abb. 5 zeigt eine Andeutung davon. Diese Kreisbögen sind wohl als eine Dekoration von Kreisterrassen des metallischen Silbers zu deuten. Kreisterrassen um die (110)-Pole entstehen nicht beim Erstarren des Silbers, sondern sie erscheinen erst nach kurzer Oxydation bei verhältnismäßig tiefer

⁶ G. N. LEWIS, Z. phys. Chem. **55**, 149 [1906].

⁷ B. CHALMERS, R. KING u. R. SHUTTLEWORTH, Proc. Roy. Soc., Lond. A **193**, 464 [1948].

⁸ R. BUHL, Tübinger Diplomarbeit 1952.

* Abb. 2 bis 5 auf Tafel S. 986 a.

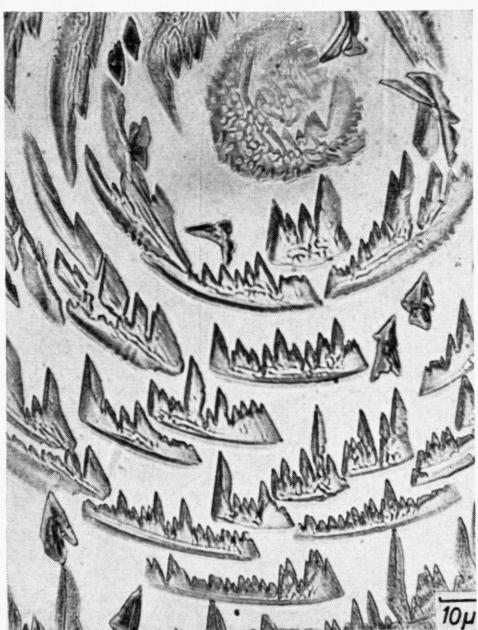


Abb. 2. Ag₂O-Kristallite auf Ag(113).

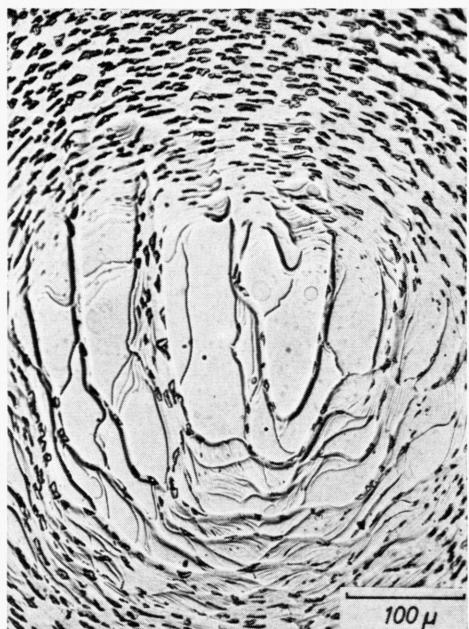


Abb. 3. Ag₂O-Kristallite auf Ag(111).

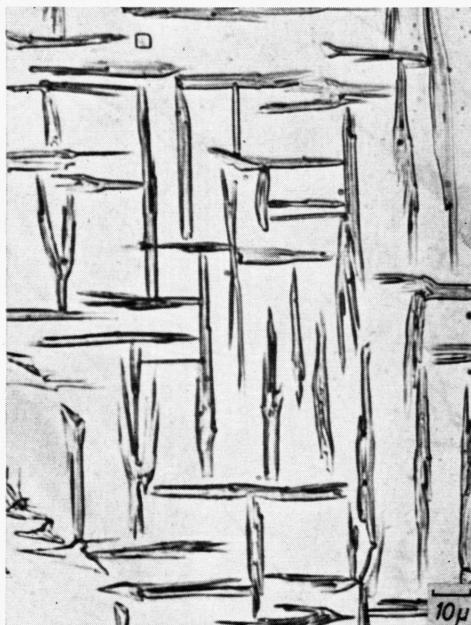


Abb. 4. Ag₂O-Kristallite auf Ag(001).

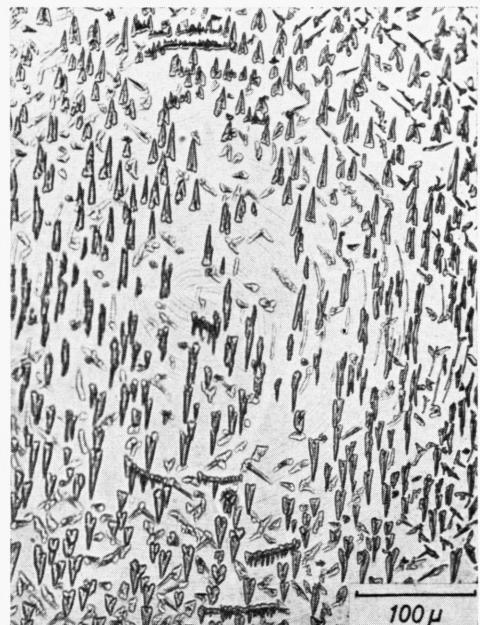
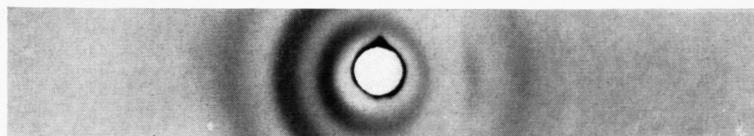


Abb. 5. Ag₂O-Kristallite auf Ag(110), dazwischen Kreisterrassen des Silbers.



a



b



c

Abb. 1. Aufnahmen von amorphem Germanium: a) Aufnahme mit CuK_α -Strahlung, b) Aufnahme mit MoK_α -Strahlung, c) Aufnahme mit gefilterter Ag-Strahlung (links: Durchstrahlung; rechts: Reflexion).

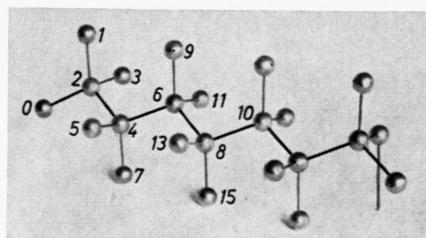


Abb. 7. Tetraeder-Kette im Ge-Gitter.

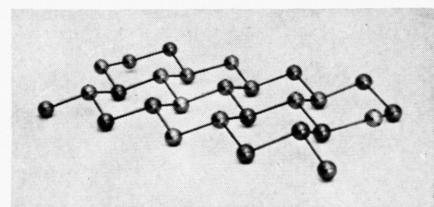


Abb. 8. Doppelschicht aus (111)-Ebenen im Ge-Gitter.

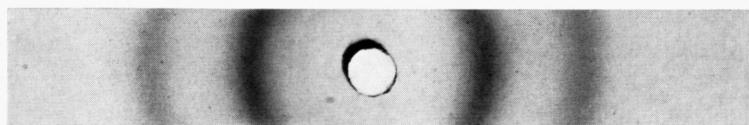


Abb. 11. CuK_α -Aufnahme von amorphem Silicium (links: Durchstrahlung; rechts: Reflexion).

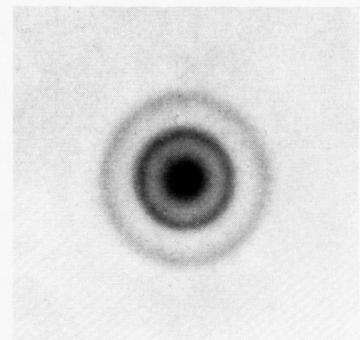


Abb. 12 a. Elektronenbeugungs-Aufnahme von amorphem Silicium.

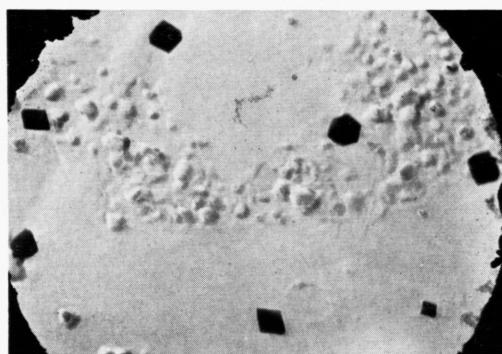


Abb. 12 b. Elektronenmikroskopisches Bild einer amorphen Si-Aufdampfschicht (Vergr. = 20 000).

Temperatur (etwa 230 °C). In Abb. 5 sind solche Silberterrassen zu erkennen, sie zeigten sich gelegentlich auch bei Kupfer⁹.

4. Kristallographische Verknüpfungen

Zur Ermittlung der Kristallverwachsungen des Silberoxyds mit dem Silberkristall wurden RÖNTGEN-Drehkristall-Aufnahmen gemacht. Hierfür wurden Silberkristalle bis zu 9 Std. bei 290 °C und 100 Atm. Sauerstoff oxydiert. Die so erzielten Schichten lieferten Ag₂O-Reflexe, die im Untergrund des Silberdiagramms bis zum 222-Reflex erkennbar waren; diese reichten gerade zu einer Orientierungsbestimmung aus. Neben einem polykristallinen Anteil, der auf den Ag(110)-Polen besonders deutlich war, zeigte sich einkristallines Ag₂O; hier sind wenigstens ein Paar von den am dichtesten mit Metallatomen besetzten [110]-Ketten im Metall und Oxyd einander parallel. Diese Ketten liegen stets parallel zur Oberfläche des Grundkristalls. Die vollständigen Verwachsungsregeln finden sich in Tab. 1, sie sind die gleichen wie zwischen Cu₂O und Cu.

Zur Elektronenbeugung wurden schwächer oxydierte Kristalle verwendet. Das unbedeckte Silber zwischen den Oxydkristalliten gibt in streifendem Einschuß das KIKUCHI-System der Unterlage. So kann die Lage des Grundkristalls leicht aus dem Elektronenbeugungsdiagramm entnommen werden. Die Elektronenbeugung gibt aber nur mittelbar Auskunft über das Silberoxyd: Es treten keine deutlichen Ag₂O-Reflexe auf. Da die Gesamtheit der Silberreflexe aber nicht zum KIKUCHI-System des Silbers paßt, muß ein Teil der Reflexe gedeutet werden als verursacht von Silber, das durch Reduktion des Silberoxyds entstanden war. Wie auch das diskontinuierliche Cu₂O bestehen die Ag₂O-Kristallite aus flachen Plättchen; sobald der Elektronenstrahl die oberste Schicht der Kristallite reduziert hat, erreicht er in streifendem Einfall nicht mehr das tiefergelegene Oxyd. Ringe zeigen an, daß ein manchmal nur geringer Teil des reduzierten Silbers polykristallin

ist. Daneben finden sich Silberkristallite, deren eine [110]-Richtung parallel zu einer gleichen Richtung in der Oberfläche des Grundkristalls liegt. Da aus der RÖNTGEN-Beugung die Orientierung des Oxyds bekannt ist, kann angegeben werden, wie Silber bei der Reduktion durch Elektronenstrahlen auf Silberoxyd aufwächst; die gleichen Verwachsungen wurden schon bei der thermischen Reduktion von Cu₂O mit Wasserstoff gefunden¹⁰. Freitragende Silberschichten, die bei 35 Atm. O₂ und 220 °C oxydiert worden waren, zeigten in Durchstrahlung neben Silberringen auch Ag₂O-Ringe. SUZUKI zerstäubte Silber in Luft, er beobachtete danach auch in Reflexion Ag₂O-Ringe; dies widerspricht unseren Erfahrungen nicht, wenn man annimmt, daß dort Zäcken des Oxyds durchstrahlt wurden¹¹.

Ag-Grundkristall	Ag ₂ O (nach RÖNTGEN-Beugung)	reduziertes Ag (nach Elektronenbeugung)
111	111	111 in Zwillingsstellung zum Grundkristall
001	111	111
110	110	
113	polykrist. 110	polykrist. 110 113

Tab. 1.

Tab. 1 enthält Angaben über die Orientierung der Deckschichten auf verschiedenen Polen (Flächen) des Silber-Grundkristalls; es ist die Netzebene der Deckschicht angegeben, die jeweils parallel zur Oberfläche des Grundkristalls liegt. Außerdem liegt in allen Fällen orientierter Verwachsung wenigstens ein Paar von [110]-Richtungen der Partner parallel.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für mannigfache Hilfen.

⁹ E. MENZEL, Z. Phys. **132**, 508 [1952].

¹⁰ G. JELLINEK, E. MENZEL u. CHR. MENZEL-KOPP, Z. Naturforsch. **10 a**, 802 [1955]. — G. JELLINEK, Z. Kristallogr. **110**, 335 [1958].

¹¹ T. SUZUKI, Z. Naturforschg. **12 a**, 497 [1957].