

# Das Aufwachsen von Nickeloxyd auf Nickeleinkristallkugeln mit glatter, unberührter Oberfläche

Von M. OTTER

Aus dem Physikalischen Institut der Technischen Hochschule Darmstadt  
(Z. Naturforsch. 14 a, 355—361 [1959]; eingegangen am 22. Januar 1959)

Nickeleinkristallkugeln, die im Hochvakuum durch Erstarren eines Nickeltropfens gewonnen werden, zeichnen sich durch gute Kristallqualität und durch eine besonders reine Oberfläche aus. Die Oxydation solcher Präparate bei 1 Atm. Sauerstoff und 500 bis 800 °C ergaben Anlaufsichten, die in Aussehen und Epitaxie gut reproduzierbar waren. Die leicht körnige Oxydschicht wächst auf verschiedenen Flächen mit sehr unterschiedlichen Geschwindigkeiten, am schnellsten auf den Großkreisen der Würfelfkantenzonen; hier stoßen verschiedene Orientierungen des Oxyds aneinander. Die Gitterverwachsungen zwischen Oxyd und Metall sind im wesentlichen „antiparallel“. Sie entsprechen damit und auch mit den systematischen Verkippungen des Oxyds dem Verhalten von  $\text{Cu}_2\text{O}$  auf Cu. Auf bestimmten, wenig ausgedehnten Bereichen der Nickelskugeln wurden noch andere Gitterverwachsungen gefunden. Auch hier erscheint die Epitaxie bedingt durch gleichartige Abstände zwischen den dichtest mit Metallatomen besetzten Gitterketten von Metall und Oxyd.

Für vielerlei Untersuchungen an Einkristalloberflächen von Metallen ist es vorteilhaft, wenn die Metallkristalle annähernd Kugelgestalt haben, weil dann Netzebenen aller möglichen Orientierungen an verschiedenen Stellen des Kristalls als Tangentialebenen vorliegen. Man kann beliebig geformte Kristalle durch Abdrehen und Ätzen zu Kugeln formen, doch bedürfen deren Oberflächen einer sehr sorgfältigen Reinigung durch chemische Behandlungen. LAWLESS und Mitarb. haben an solchen Nickelpräparaten Oxydationsversuche durchgeführt<sup>1</sup>. Es war schwierig, die Einflüsse der chemischen und thermischen Vorbehandlung auf das Oxydationsverhalten auszuschalten und reproduzierbare Ergebnisse zu erreichen.

Für die vorliegenden Oxydationsversuche sollten Nickeleinkristalle in ähnlicher Weise präpariert werden, wie schon früher Einkristallkugeln von Cu, Ag, Au und auch Pb aus im Vakuum geschmolzenen Tropfen der Metalle hergestellt worden waren<sup>2</sup>, da deren mechanisch und chemisch unberührte Oberfläche einer idealen Oberfläche am ehesten nahekommt. Doch ist es nicht möglich, ein Stück Nickel einfach auf einem strombeheizten Wolframband im Vakuum zu schmelzen, da die beiden Metalle sofort legieren. Es wurde daher nach geeigneten Zwischenschichten gesucht, die den hohen Temperaturen (Schmp. von Ni 1452 °C) standhalten und dabei mit beiden Metallen möglichst wenig reagieren<sup>3</sup>. Außerdem ist es erforderlich, das im Wolframband vorhandene Temperaturgefälle auf die Nickelschmelze zu übertragen, damit es zu einer geordneten Erstarrung kommt.

## 1. Herstellung der Kristalle

a) *Präparation auf Kieselglas.* Die Züchtung erfolgte stets in einer Vakuumapparatur mit einer Hg-Diffusionspumpe unter Ausfrieren der Dämpfe mit flüssiger Luft. Der Druck stieg während des Schmelzens nicht über  $2 \cdot 10^{-5}$  Torr. Das verwendete Nickel, das ich den Vereinigten Deutschen Nickelwerken verdanke, war Mondnickel mit einem Reinheitsgrad von 99,9% Ni + Co. Es liegt schon in kleinen Kugeln von passender Größe vor, welche nur durch leichtes Abätzen gereinigt wurden. Das Schmelzen des Metalls erfolgte in einer Schmelzschale aus Kieselglas: Auf dem Wolframband liegt zunächst lose eine Scherbe aus Kieselglas von etwa 0,3 mm Dicke, die durch Ausblasen und Zerschlagen einer dünnwandigen Kugel hergestellt wurde. Darauf liegt ein kleiner Ring von 5 mm Durchmesser, der aus einem Kieselglasstäbchen gebogen wurde. Beim Erhitzen verschmelzen die beiden zu einer Schale, die das geschmolzene Metall enthält.

Es war möglich, das Schmelzen und Erstarren des Metalls mit einem schwachen Mikroskop zu beobachten. Auf der Oberfläche des Metalltropfens wirbeln anfangs feste, dann flüssige Schlacken. Diese Flüssigkeit bildet auf dem flüssigen Metall entweder kleine Tropfen oder dünne farbige Schichten. Bei den festen Schlacken handelt es sich sicher um NiO; denn das Mondnickel hat einen schalenartigen Aufbau und damit innere Oberflächen und Gaseinschlüsse. Nach PFEIFFER<sup>4</sup> beträgt der Zersetzungsdruck von NiO bei 1450 °C  $2 \cdot 10^{-2}$  Torr. Bei den herrschenden Bedingungen hat man also mit einer Zersetzung des NiO zu rechnen. Die flüssige Phase, die nach einiger Zeit auf der Schmelze erscheint und die nicht zu vertreiben ist, dürfte eine Lösung von wenig NiO in  $\text{SiO}_2$  sein. Aus einer Untersuchung des Systems

<sup>1</sup> K. R. LAWLESS, F. W. YOUNG u. A. T. GWATHMEY, J. Chim. Phys. 53, 667 [1956].

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

<sup>3</sup> E. MENZEL u. M. OTTER, Naturwiss. 46, 66 [1959].

<sup>4</sup> I. PFEIFFER, Z. Metallkde. 49, 455 [1958].



$\text{FeO} - \text{SiO}_2$  durch GREIG<sup>5</sup>, die auch einige Versuche mit  $\text{NiO} - \text{SiO}_2$  enthält, kennt man eine bei diesen Temperaturen hochviskose Schmelze, die zu etwa 95% aus  $\text{SiO}_2$  besteht.

Eine geordnete Erstarrung des Metalls, bei der die Phasengrenze langsam über den Tropfen wandert und bei der man sicher einen Einkristall erhält, wird erschwert durch die schlechte Wärmeleitfähigkeit der Unterlage, in welcher dann kein ausreichender Temperaturgradient auftritt. Außerdem zeigt diese Nickelschmelze eine Unterkühlung um weit mehr als 100 °C, so daß es leicht zu plötzlicher ungeordneter Erstarrung kommt. Unterkühlung ist bei viel kleineren Metalltropfen wohl bekannt<sup>6</sup>. Durch vorsichtiges Wiederaufschmelzen bis auf einen kleinen Rest, der beim nachfolgenden Erstarren als Keim wirkt, gelingt es aber stets, einen Einkristall zu erzeugen. Die Oberflächen dieser Kristalle sind meist vollkommen glatt und blank, doch wurden zahlreiche isolierte Kriställchen auf ihnen beobachtet. Sie erscheinen beim Abkühlen, wenn die Temperatur von etwa 1100 °C unterschritten wird. Sie wachsen im allgemeinen entlang Kreisen um die Pole (100) und (111) des Nickels. Ihre Zahl und Größe war um so geringer, je kürzere Zeit das Nickel geschmolzen war, und sie fehlten fast völlig, wenn man so rasch arbeitete, daß noch keine flüssigen Schlacken auftraten. Bei diesen Kristallen handelt es sich zweifellos um das oben erwähnte Mischoxyd  $\text{NiO} - \text{SiO}_2$ . Abb. 1\* zeigt einen Ni-Kristall mit besonders ausgeprägten Kriställchen des Mischoxyds; Die Lage des Ni-Kristalls ist die gleiche wie in Abb. 3. Die Oxydationsversuche wurden indessen durch das Vorhandensein dieser Kriställchen nicht gestört. Außerdem wurden — wie auch bei anderen auf diese Weise präparierten Metallen<sup>2</sup> — kleine Abplattungen der Oberfläche an den Polen (100) und (111) beobachtet, die sich unmittelbar beim Erstarren ausbilden. Eine solche ebene Stelle mit ihrer typischen zweieckigen Form ist in Abb. 2 wiedergegeben. Der größte Durchmesser der Abplattungen variiert zwischen 0,2 und 0,6 mm bei Kristallkugeln von 4 mm Durchmesser und er hat stets die Richtung der fortschreitenden Erstarrung. In der Umgebung findet man häufig ein System von Terrassen. Diese Modellierung der Flächen parallel (100) und (111) wird begünstigt durch längeres Schmelzen des Metalls. Dann kann sich die ganze Kugel mit Stufen bedecken, die aus diesen beiden Ebenen bestehen. Dadurch entsteht makroskopisch ein deutliches Speichenphänomen. Diese Modellierung läßt sich jedoch durch gute Vakuumbedingungen vermeiden.

b) *Präparation auf Sinterkörpern.* Als Schmelzunterlage bieten sich auch hochtemperaturbeständige Sinterkörper an. Man muß sie aber in möglichst dünner Schicht verwenden, da die Wärmeleitfähigkeit dieser Stoffe meist klein ist und mit steigender Temperatur noch abnimmt. In dicht gesinterte, 0,8 mm dicke Plätt-

chen aus reinem  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , welche ich der Degussa verdanke, wurde eine kleine Vertiefung eingeschliffen; dadurch wird gleichzeitig eine Schmelzschale geschaffen und der Wärmetransport erleichtert. Auch hier zeigt die Schmelze meist starke Unterkühlung. Die Schlacken verschwinden rasch von der Oberfläche; flüssige Schlacken treten nicht auf. Die Oberflächen der gewonnenen Kristalle sind völlig glatt, frei von Kriställchen eines Mischoxyds und zeigen keinerlei Struktur. Die Proben haften fest auf der Unterlage und lassen sich auf ihr leicht noch mehrere Male umschmelzen.

c) *Präparation auf aufgesinterten Schichten.* Gut geeignete Sinterschichten erhält man auch, wenn man feinstes  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - oder  $\text{BeO}$ -Pulver feucht auf das Wolframband aufstreicht und im Vakuum durch Glühen des Bandes sintert. Anstrich und Sinterung müssen einmal wiederholt werden. Diese Schichten sind dünn und dicht und sie haften auf dem Wolfram.

Für diese Arbeit wurden Kristalle nach allen diesen Methoden präpariert. Ein unterschiedliches Verhalten wurde nicht beobachtet. Die Größe der Kristalle lag zwischen 3 und 5 mm.

## 2. Wachstumsgeschwindigkeit des NiO

Zur Oxydation mußten die Einkristalle aus der Vakuumapparatur entnommen werden, wobei sie mit der Zimmerluft in Berührung kamen. Oxydiert wurde bei 1 atm. strömendem techn. Sauerstoff, entweder in einem Röhrenofen, wobei der Kristall auf einer Kieselglasunterlage lag, oder mit Hochfrequenzheizung, wobei der Kristall in einem Nickelbehälter indirekt geheizt wurde. Beide Verfahren liefern gleiche Ergebnisse. Die Oxydationstemperaturen wurden zwischen 500 und 800 °C gewählt. Ausnahmsweise wurde auch mit Luft von 1 atm. und mit Sauerstoff bis zu 80 atm. gearbeitet. Der Anlaufvorgang läuft bei höherer Temperatur schneller ab, doch werden unter all diesen Bedingungen dieselben Stadien in derselben Reihenfolge durchlaufen.

Die Wachstumsgeschwindigkeit erwies sich als sehr verschieden auf den einzelnen Polen der Kugeloberfläche. In Abb. 3 b, c und d sind drei Oxydationsstadien eines Kristalls wiedergegeben. Der schwarze Fleck in der Mitte der Kristallbilder ist durch die Aufnahmetechnik bedingt<sup>7</sup>. Je nach der Temperatur erkennt man bei visueller Beobachtung den Beginn der Oxydation nach 1 oder 2 min am (001)-Pol und auf den Flächen der Zone [100], jedoch bleibt meist die Umgebung von (101) frei. Das Anlaufmuster zeigt demnach zuerst einen vierstrahligen Stern auf (001), der etwas dunkler ist als die übrige Nickeloberfläche. Etwa gleichzeitig oder etwas später beginnt die Oxydation auf (111) sichtbar zu werden. Etwa dieses Stadium zeigt Abb. 3 b. Auf (101) wächst das Oxyd wesentlich langsamer. Später treten dann deutliche Interferenzfar-

<sup>5</sup> F. W. GREIG, Amer. J. Sci. 5, 13, 133 [1927].

<sup>6</sup> D. TURNBULL u. R. E. CECIL, J. Appl. Phys. 21, 804 [1950]; vgl. auch H. KÖNIG, Umschau 51, 275 [1951].

\* Abb. 1 bis 5 auf Tafel S. 356 a, b.

<sup>7</sup> E. MENZEL u. M. OTTER, in Vorbereitung.

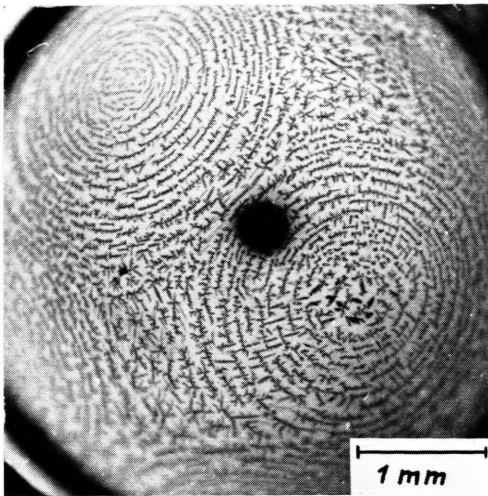


Abb. 1. Ni-Einkristallkugel mit stark ausgebildeten Kristalliten eines  $\text{NiO}-\text{SiO}_2$ -Mischoxys.

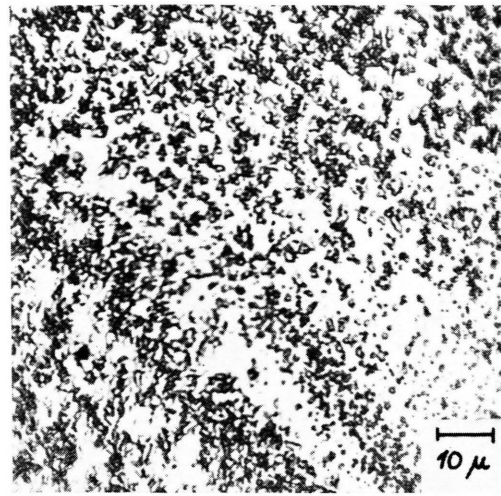


Abb. 4. Körniges Nickeloxyd auf Ni-(001).

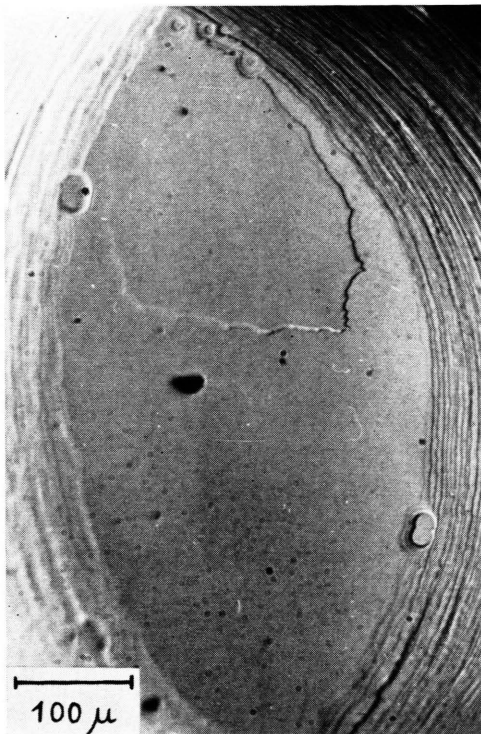


Abb. 2. Ebener Bereich auf dem Oktaederpol einer aus der Schmelze erstarrten Ni-Einkristallkugel.

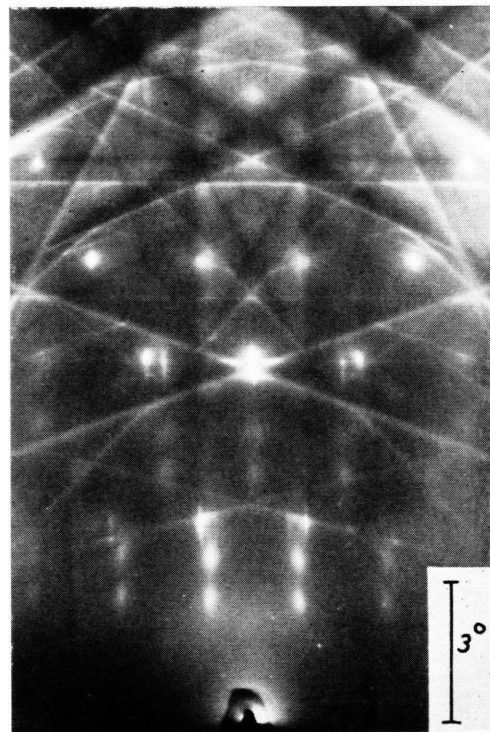
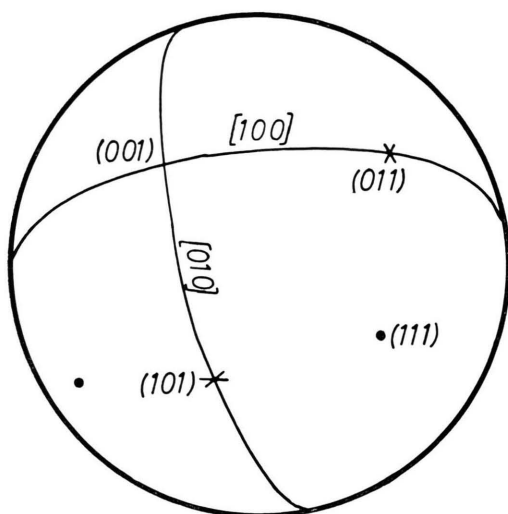
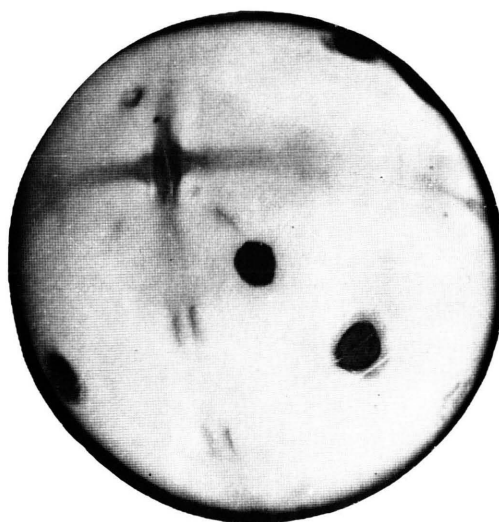


Abb. 5. Elektronenbeugungsaufnahme an einem schwach oxydierten Ni-Einkristall. Nähe des (111)-Pols. Einschußrichtung  $[11\bar{2}]$ .





a

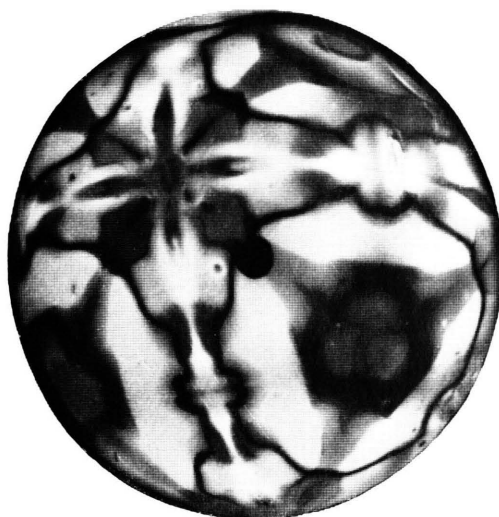


b

1 mm



c



d

Abb. 3. Oxydation einer Ni-Einkristallkugel bei 800 °C und 1 Atm.  $O_2$ .  
a) Lageskizze, b) nach 2 min Oxydationszeit, c) nach 5 min, d) nach 15 min.



ben in größeren Flächen auf, aus welchen man die Dickenverteilung der Schicht erkennen kann. Solche späteren Stadien zeigen Abb. 3 c und d. In der weiteren Umgebung von (111) bleibt die Nickeloberfläche selbst bei einer Oxydation von 30 min bei 800 °C frei von einer visuell erkennbaren Schicht [s. die hellen länglichen Bereiche zwischen (111) und (101)]. Dieses Anlaufverhalten zeigen übereinstimmend die Kristalle aus allen Herstellungsverfahren, es wird auch durch die etwa vorhandenen NiO – SiO<sub>2</sub>-Mischkristalle nicht gestört. In etwa 60 Versuchen wurde dieses Anlaufmuster in den wesentlichen Zügen reproduziert. Verschiedene Proben können sich jedoch in Ausdehnung und Begrenzung der farbigen Felder geringfügig unterscheiden. Für jeden Versuch wurde ein frischer Ni-Kristall verwendet.

Lichtmikroskopische Beobachtungen ergaben stets folgendes Bild: Auf Ni-(001) erkennt man nach etwa 1 min eine etwas dunklere Schicht, die aber nicht strukturlos ist, sondern aus vielen winzigen Körnern besteht (Abb. 4). Sie sind zunächst isoliert und bilden später eine zusammenhängende körnige Schicht. Es ist aber sicher, daß hiermit das eigentliche Anfangsstadium der Oxydation nicht erfaßt ist. Durch Elektronenbeugung in Reflexion wurde NiO an allen Stellen der Oberfläche schon nachgewiesen, nachdem der Kristall nur 10 min lang bei 20 °C dem Einfluß der Zimmerluft ausgesetzt war. Die Oxydkörner haben Größen von etwa 1  $\mu$ , sie lassen keine charakteristischen Formen oder Anordnungen erkennen, ihre Zahl wächst mit fortschreitender Oxydationszeit. Man beobachtet also ein völlig anderes Verhalten als bei der diskontinuierlichen Oxydation von Cu<sup>8</sup> und Ag<sup>9</sup>. Die körnige Struktur der ersten sichtbaren Oxydbedeckung wurde auch von LAWLESS und MITARBB.<sup>1</sup> und nach anderen Oxydationsbedingungen ähnlich auch von MARTIUS<sup>10</sup> beobachtet.

### 3. Die Orientierung des NiO

Die NiO-Bedeckung wurde mit Elektronenbeugung in Reflexion untersucht (Strahlspannung 60 kV). Um die Orientierung des NiO-Gitters gegen das Ni-Gitter möglichst genau zu vermessen, wurden die Kristalle meist nur so schwach oxydiert, daß außer dem Punktmuster des Oxyds auch noch das KIKUCHI-System des Nickelgitters erscheint. Aus diesem läßt sich der vom Elektronenstrahl getroffene Pol mit guter Genauigkeit bestimmen. Der Kristall konnte

um zwei zum Strahl senkrechte Achsen gedreht werden. Dadurch war es möglich, den Strahl nacheinander auf beliebige Flächen einer bestimmten Zone, etwa der  $[1\bar{1}0]$ -Zone, zu richten. Entweder stand die  $[110]$ -Richtung senkrecht zum Strahl, dann wurde um diese Richtung gedreht. Oder die  $[110]$ -Richtung stand parallel zum Strahl, dann wurde der Strahl bei feststehendem Kristall durch Verkippen einer magnetischen Linse über die Kugel geführt. Für die Untersuchungen wurde vor allem die zweite Methode benutzt. In den Aufnahmen wurde an das Schattenbild der Kugel im Primärfleck die Tangente gelegt. Durch Messung der Winkel von KIKUCHI-Linien und von Reflexketten des Oxyds gegenüber dieser Tangente kann man den angeschossenen Pol und die Lage des Oxydkristalls auf der Oberfläche mit einer Genauigkeit von etwa 1° ermitteln. Abb. 5 zeigt ein Beugungsdiagramm von dem (111)-Pol eines schwach oxydierten Kristalls; der Primärfleck ist mit einer Spitze abgedeckt. Das Bild enthält das KIKUCHI-System des Nickels, welches die gute Kristallqualität erkennen läßt, und es enthält Reflexpunkte von Nickel und Nickeloxyd. Ferner werden NiO-Reflexe durch Umweganregung über starke Nickelreflexe erzeugt. Irgendwelche Besonderheiten in der Anordnung oder der Form der Reflexe, verursacht durch den Ferromagnetismus des Nickels, wurden nicht beobachtet.

Sämtliche gefundenen Orientierungen sind in Tab. 1 zusammengefaßt. Abb. 6 gibt eine schräge Parallelprojektion der Nickeleinkristallkugel. Der zentrale Würfel veranschaulicht die Lage des Nickelgitters. Auf der Kugeloberfläche sind einige Würfel eingezeichnet, deren Stellung die Orientierung des Oxyds an den betreffenden Orten angibt. Auf Ni(111) liegt stets NiO(111). Entweder sind die Richtungen Ni $[1\bar{1}0]$  und NiO $[110]$  parallel zueinander oder die Richtungen Ni $[1\bar{1}0]$  und NiO $[1\bar{1}0]$ . Der erste Fall ergibt die parallele Verwachsung der beiden Gitter (Verwachsung B). Diese Orientierung trat nur zu einem sehr geringen Teil auf. Zum größten Teil hat das Oxyd auf Ni(111) die zweite sogenannte antiparallele Orientierung, in der sich die beiden Gitter in einer Art Zwillingsstellung befinden (Verwachsung A). Diese Orientierung bleibt nun

<sup>8</sup> E. MENZEL, W. STÖSSEL u. CHR. MENZEL-KOPP, Z. Naturforschg. **12 a**, 404 [1957].

<sup>9</sup> E. MENZEL u. CHR. MENZEL-KOPP, Z. Naturforschg. **13 a**, 985 [1958].

<sup>10</sup> U. M. MARTIUS, Can. J. Phys. **33**, 466 [1955].

fast in dem ganzen Bereich zwischen Ni(001) und Ni(110) erhalten, jedoch mit systematischen Verkipnungen des Oxyds. Dementsprechend liegt auf Ni(113) NiO(110). Mit zunehmender Entfernung nach beiden Seiten vom Oktaederpol des Nickels nimmt die Verkippfung innerhalb des Oxyds zu. Abb. 7 zeigt die Verkippfung  $\delta$  dieses antiparallelen NiO auf einem  $[1\bar{1}0]$ -Zonenkreis in Abhängigkeit von dem Winkelabstand  $\beta$  vom Ni(111)-Pol. Die unterbrochene Linie veranschaulicht die systematische Verkippfung bei Cu<sub>2</sub>O auf Cu. Auch in nächster Nähe von Ni(110) findet man noch diese Orientierung A und ebenso bei Ni(001). Auf dem Würfelpol ist aber die Schärfe der Orientierung des NiO geringer; die Reflexpunkte sind zu Bögen auf DEBYE-SCHERRER-Kreisen ausgezogen. Hier stoßen die vier verschiedenen antiparallelen Orientierungen des Oxyds, die auf den umliegenden Oktaederpolen und im wesentlichen auf den ganzen Kugeloktanten herrschen, zusammen.

Auf Ni(001) selbst besteht außerdem noch eine parallele Orientierung des Oxyds (Verwachsung B). Die zugehörigen Reflexe sind ebenfalls zu Bögen verlängert. Sie sind intensiver als die Reflexe der Verwachsung A.

Wegen des Anlaufmusters erscheinen insbesondere die Flächen der Ni[001]-Drehzone interessant, auf welchen das Oxyd die größte Wachstumsgeschwindigkeit hat. Auf dieser Drehzone erhält man die parallele Verwachsung bis zu einer Poldistanz vom Würfelpol des Ni von etwa 15°. Daran schließt sich ein Bereich von unorientiertem Oxyd. Elektronenbeugung auf Ni(110) mit dem Elektronenstrahl senkrecht zur [001]-Richtung ergab zunächst die beiden zum Zonenkreis symmetrischen Orientierungen vom Typ A, die auf den beiden hier angrenzenden Kugeloktan-

ten herrschen. Bei sorgfältiger Justierung auf den Dodekaederpol erhält man außerdem noch ein drittes Reflexdiagramm. Hier liegt NiO(001) auf Ni(110) mit NiO $[\bar{1}10]$  parallel zu Ni $[\bar{1}10]$  (Verwachsung D). Bemerkenswert ist hierbei, daß alle drei in der Umgebung von Ni(110) existierenden Verwachsungen einen sehr hohen Orientierungsgrad

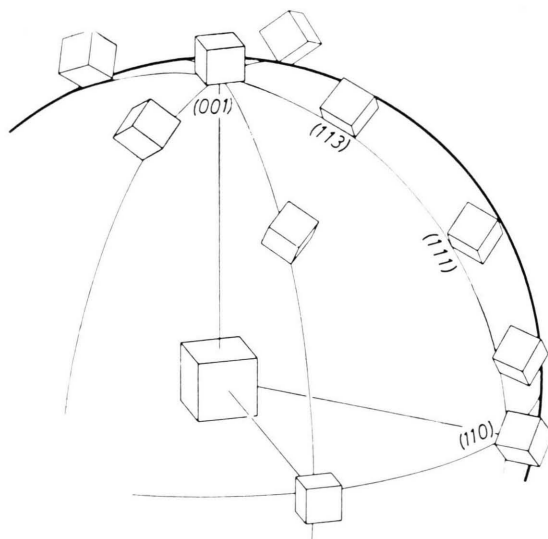


Abb. 6. Schematische Darstellung einer oxydierten Ni-Einkristallkugel. Der zentrale Würfel hat die Lage der Ni-Elementarzelle. Die Lagen der auf der Oberfläche eingezeichneten Würfel entsprechen den dort beobachteten Orientierungen des Oxyds.

besitzen. Das Beugungsdiagramm enthält meist sehr scharfe Reflexe, und bei manchen Präparaten ist sogar das KIKUCHI-System des NiO erkennbar. Die bisher beschriebenen Orientierungen sind alle in Abb. 6 eingezeichnet. Außerdem wurden bei dickeren Oxydschichten auf dem Oktaederpol des Nickels noch einige weitere Orientierungen gefunden, die

Ni-Pol	Verw.	NiO-Pol	parallele Ketten		Bemerkungen
(001)	A	(111)	Ni $[\bar{1}10]$	NiO $[\bar{1}10]$	Reflexe schwach, Bögen
	B	(001)	Ni $[\bar{1}10]$	NiO $[\bar{1}10]$	Reflexe stark, Bögen
(111)	A	(111)	Ni $[\bar{1}10]$	NiO $[\bar{1}10]$	Reflexe stark
	B		Ni $[\bar{1}10]$	NiO $[\bar{1}10]$	Reflexe schwach
	C	(115)	Ni $[\bar{1}10]$	NiO $[\bar{1}10]$	Zwilling zu A
	E	(111)	Ni $[\bar{1}10]$	NiO $[211]$	sehr schwache Reflexe
(110)	D	(001)	Ni $[\bar{1}10]$	NiO $[\bar{1}10]$	Besonders gute Orientierung
(113)	A	(110)	Ni $[\bar{1}10]$	NiO $[\bar{1}10]$	
(441)	A	(113)	Ni $[\bar{1}10]$	NiO $[\bar{1}10]$	

Tab. 1. Verw. A: Antiparallele Orientierung bezüglich (111). Verw. B: Parallele Orientierung.

Ni-Pol	Verw.	NiO-Pol	parallele Ketten		Autor, Bemerkungen
(001)	A	(111)	Ni [110]	NiO [110]	LAWLESS, YOUNG, GWATHMEY <sup>1</sup> Besondere chemische und physikalische Präparation des Ni-Kristalls
	A		Ni [110]	NiO [110]	
(111)	B	(111)	Ni [110]	NiO [110]	
	A		Ni [110]	NiO [110]	
(110)	B	(110)	Ni [110]	NiO [110]	
(001)	B	(001)	Ni [100]	NiO [100]	COLLINS, HEAVENS <sup>14</sup> Aufdampfschichten
	A	(111)	Ni [110]	NiO [110]	
(111)	B	(111)	Ni [110]	NiO [110]	
(110)	B	(110)	Ni [100]	NiO [100]	
	A	(001)	Ni [110]	NiO [110]	
(001)	B	(001)	Ni [110]	NiO [110]	SCHRANK <sup>15</sup> Chemische Ätzung des Nickels mit HNO <sub>3</sub> + HCl, darauf mit Mischung aus Salpetersäure und Essigsäure
	A	(111)	Ni [110]	NiO [110]	
(111)	B	(111)	Ni [110]	NiO [110]	
(110)	B	(110)	Ni [110]	NiO [110]	

Tab. 2.

auch in Tab. 1 eingetragen sind. Es handelt sich um Zwillingsbildung innerhalb des NiO (Verwachsung C) und um eine Verwachsung E, die man am besten beschreibt als eine Drehung der Elementarzelle des antiparallelen Oxyds um die Raumdiagonale der Elementarzelle um 30°. Hierauf wird unten noch einmal eingegangen werden.

#### 4. Diskussion des Anlaufmusters

Auf den acht Oktanten der Nickelkugel, die jeweils einen Oktaederpol als Mittelpunkt haben, ist das Oxyd jeweils antiparallel mit dem Nickel verwachsen. Innerhalb dieser einheitlichen Bereiche ist das NiO systematisch verkippt, es verhält sich also ähnlich wie Cu<sub>2</sub>O und W<sub>2</sub>C auf Kupfereinkristallkugeln<sup>11, 12</sup>. Andere Orientierungen finden sich in der Umgebung von Ni(001) und Ni(110). Außerdem gibt es unmittelbar auf Ni(111) mehrere Orientierungen nebeneinander. Längs der [100]-Zonenkreise stoßen verschiedene Orientierungen aneinander. In der Umgebung der Nickelpole (001), (111) und (110) existiert ebenfalls ein Gemisch verschiedener Orientierungen. Alle diese Grenzbereiche zeigen im Anlaufmuster (Abb. 3) ein rascheres Oxydwachstum als die Bereiche einheitlicher Orientierung. Das Weiterwachstum einer Oxydschicht hängt vor allem von der Diffusion der Ni-Atome durch die

Schicht ab. Nach Untersuchungen von ACHTER und SMOLUCHOWSKI<sup>13</sup> über die Korngrenzendiffusion von Metallatomen durch Kupfer muß man mit einer im Vergleich zur Volumdiffusion stärkeren Korngrenzendiffusion rechnen, wenn größere Verkipnungen zwischen den einzelnen Kristalliten der Schicht auftreten.

#### 5. Diskussion der Orientierung

Die Epitaxie von NiO auf einkristallinem Nickel wurde schon früher von LAWLESS und Mitarbb.<sup>1</sup> an einer größeren Einkristallkugel und von COLLINS und HEAVENS<sup>14</sup> an auf Steinsalz aufgedampften Nickelschichten untersucht. Ferner hat SCHRANK<sup>15</sup> an Nickeleinkristallkugeln, die im TAMMANN-Ofen hergestellt und dann chemisch geätzt worden waren, die Orientierung des Oxyds untersucht. Die Ergebnisse dieser Arbeiten sind zum Vergleich in Tab. 2 zusammengestellt. In der zweiten Spalte sind die Verwachsungen zum Vergleich mit der Tab. 1 mit den dort eingeführten Bezeichnungen versehen. In diesen drei Arbeiten wurden stets nur die genannten Pole untersucht, während in den hier berichteten Versuchen an vielen Stellen eines Zonenkreises die Verwachsung bestimmt wurde. Die Verwachsung A herrscht dabei vor. Die parallele Verwachsung B tritt in nennenswertem Maße nur auf Ni(001) auf, auf Ni(110) wurde sie gar nicht beobachtet. Wurde dagegen ein Kristall der chemischen Ätzbehandlung unterworfen, so ergab sich auf Ni(111) nur die Verwachsung B.

Zum Schluß sei die Frage gestellt, ob die beobachteten Orientierungen des Oxyds von den hierbei vor-

<sup>11</sup> E. MENZEL, Ann. Phys., Lpz. **6**, 5, 163 [1949].

<sup>12</sup> CHR. MENZEL-KOPP, Z. Naturforschg. **12 a**, 1003 [1957].

<sup>13</sup> M. R. ACHTER u. R. SMOLUCHOWSKI, J. Appl. Phys. **22**, 1260 [1951].

<sup>14</sup> L. E. COLLINS u. O. S. HEAVENS, Proc. Phys. Soc., Lond. B **70**, 265 [1957].

<sup>15</sup> M. SCHRANK, Diplomarbeit, Darmstadt 1958.



liegenden Gitterverknüpfungen her verstanden werden können. Das Verhältnis der Gitterkonstanten von NiO ( $a = 4,19 \text{ \AA}$ ) und Ni ( $a = 3,52 \text{ \AA}$ ) beträgt 1,19. Nach Untersuchungen von FARNSWORTH und Mitarb.<sup>16, 17</sup> über den Anfang der Oxydation an

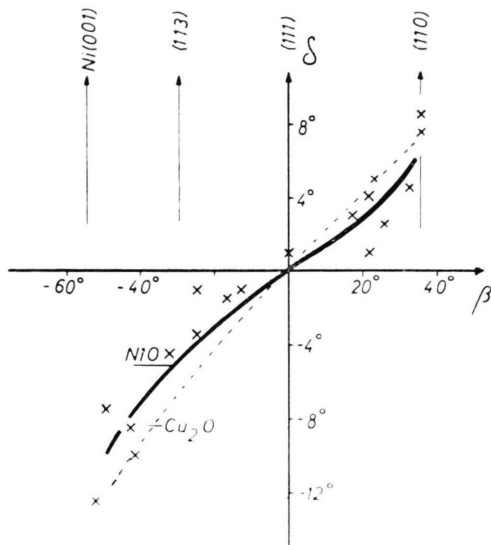


Abb. 7. Systematische Verkipfung innerhalb der antiparallelen NiO-Bedeckung auf dem  $[110]$ -Zonenkreis der Ni-Einkristallkugel.

Würfelflächen von Kupfer und Nickel beginnt der Anlaufvorgang bei  $2 \cdot 10^{-3}$  Torr  $O_2$  mit einer einatomaren Sauerstoffbelegung, deren Struktur gleich der der Unterlage ist. Bei höheren Drucken wächst diese Belegung amorph weiter. Diffundieren nun Metallatome durch die monoatomare Schicht hindurch, so kann neuer Sauerstoff aus dem Gasraum oder aus der amorphen Sauerstoffbelegung angelagert werden, nun aber in das Gitter des Oxydkristalls. Seine Orientierung wird wesentlich von der Verschiebbarkeit der Atome in der zugrunde liegenden monoatomaren Sauerstoffschicht bestimmt sein. Eine Verschiebung parallel zu den dichtest besetzten Ketten ist offenbar bevorzugt. Bei allen gefundenen Orientierungen, außer dem Typ E, sind die dichtest besetzten Ketten, die  $[1\bar{1}0]$ -Ketten, beider Gitter zueinander parallel. Diese Tatsache allein reicht noch nicht aus zu einer bestimmten Orientierung, es muß noch eine zweite Bedingung hinzukommen. Auf dem Würfelpol tangieren z. B. zwei Scharen dichtest besetzter Ketten die Oberfläche. Sie können die par-

allele Lage der beiden Gitter erzwingen. Ähnlich liegen die Verhältnisse auf dem Oktaederpol, wo sogar drei dichtest besetzte Ketten tangieren. Sie können die parallele oder die antiparallele Lage bewirken. Der Fehlpaß in den Kettenabständen beträgt in beiden Fällen 19%. Die geringere Flächendichte der Sauerstoffatome im Oxydgitter gegenüber dem anfänglichen monoatomaren Flächengitter mag zu den Verkipfungen Anlaß geben. Auf Ni(113) wirkt offenbar der geringe Fehlpaß von 1,8% zwischen den dichtest besetzten Ketten in beiden Gittern orientierend. Die Verwachsung E fällt insofern aus der Reihe aller anderen Orientierungen heraus, als

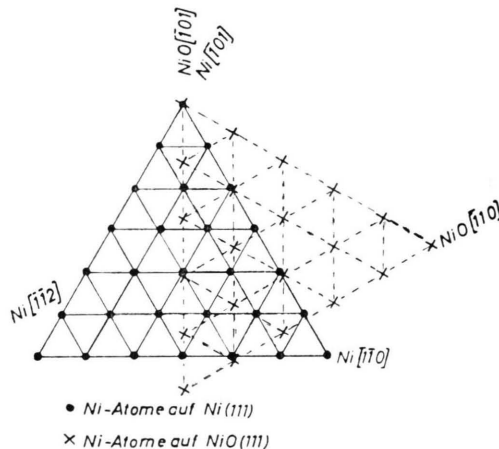


Abb. 8. Gegenseitige Lage der Ni-Atome in den Oktaedernetzebenen des Ni-Gitters und des NiO-Gitters bei der Verwachsung E auf Ni (111).

bei ihr nicht die dichtest besetzten Ketten beider Gitter parallel sind, sondern die Ketten  $Ni[\bar{1}12]$  und  $NiO[\bar{1}10]$ . Die Abstände dieser Ketten unterscheiden sich nur um 3%. Abb. 8 zeigt die gegenseitige Lage der Nickelatome in den Oktaederebenen des Ni-Gitters und des NiO-Gitters bei der Verwachsung E. Es sei erwähnt, daß nach Epitaxieuntersuchungen von ROYER<sup>18</sup> und LISGARTEN<sup>19</sup> auch bei einigen Alkalihalogeniden mit NaCl-Gitter auf Glimmerunterlage neben der Orientierung, die der Verwachsung A entspricht, die dagegen um  $30^\circ$  um die Grenzflächennormale gedrehte Verwachsung E auftreten kann. Hierbei ist anscheinend die Toleranzgrenze für die Kettenabstände enger als bei der Verwachsung A.

<sup>16</sup> H. E. FARNSWORTH u. E. TUUL, briefliche Mitteilung.

<sup>17</sup> R. E. SCHLIER u. H. E. FARNSWORTH, J. Appl. Phys. **25**, 1333 [1954].

<sup>18</sup> L. ROYER, Bull. Soc. Franc. Mineral **51**, 7 [1928].

<sup>19</sup> N. D. LISGARTEN, Trans. Faraday Soc. **50**, 684 [1954].

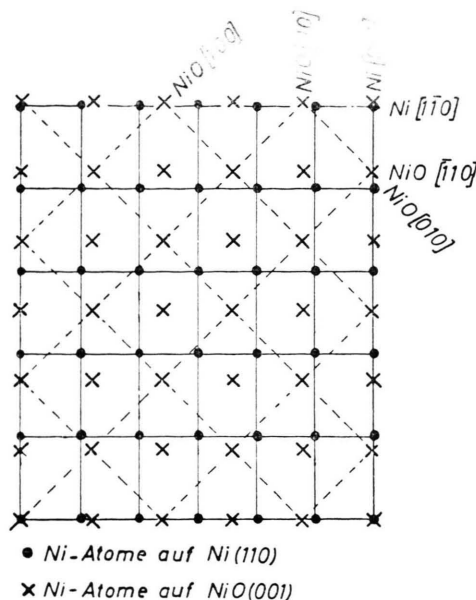


Abb. 9. Gegenseitige Lage der Ni-Atome in den zueinander parallelen Netzebenen von Ni und NiO bei der Verwachsung D auf Ni(110).

Auf dem Dodekaederpol sind die Ketten  $Ni[110]$  und  $NiO[110]$  parallel. Das Verhältnis der Ketten-

abstände beträgt 1,19. Außerdem ist  $NiO[110]$  parallel zu  $Ni[001]$  mit einem Verhältnis der Kettenabstände von 1 : 1,19. Abb. 9 zeigt die Anordnung der Ni-Atome in den beiden aufeinanderliegenden Netzebenen von Ni und NiO. Die Zahl der Ni-Atome ist in beiden Netzebenen gleich groß, und die Dichte der ersten monoatomaren Sauerstoffbelegung ist daher genau so groß wie die Sauerstoffdichte in der (001)-Netzebene des Oxyds. Vielleicht ist dies die Ursache für die besonders gute Qualität des Oxydkristalls in dieser Orientierung. Auf den orientierenden Einfluß der dichtest besetzten Ketten und den geringen Fehlpaß zwischen ihnen wurde schon im Zusammenhang mit der Epitaxie von  $Cu_2O$  (s. Anm. <sup>11</sup>),  $Ag_2O$  (s. Anm. <sup>9</sup>) und  $W_2C$  (s. Anm. <sup>12</sup>) hingewiesen.

Herrn Prof. Dr. H. KÖNIG danke ich für die Arbeitsmöglichkeit in seinem Institut. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sei für apparative Leihgaben gedankt. Die Elektronenbeugung erfolgte an der Apparatur von Frau Dr. CHR. MENZEL-KOPP; ihr danke ich für die Einführung in diese Arbeitsmethode. Das Thema dieser Untersuchung und fördernde Diskussion verdanke ich Herrn Prof. Dr. E. MENZEL.

## Untersuchungen über Gitterfehlstellen in kaltverformtem Wolfram mit Hilfe von Restwiderstandsmessungen

Von HERMANN SCHULTZ

Aus der Osram-Studiengesellschaft, Augsburg

(Z. Naturforsch. 14 a, 361—373 [1959]; eingegangen am 11. Dezember 1958)

Die Entstehung von Gitterfehlstellen in Wolfram durch plastische Deformation bei Zimmertemperatur und das Verschwinden von Gitterfehlstellen bei erhöhter Temperatur wurde durch Restwiderstandsmessungen bei der Temperatur des flüssigen Wasserstoffes untersucht.

Die Restwiderstandserhöhung infolge plastischer Deformation ist bei Wolfram sehr viel größer als bei allen anderen bisher untersuchten Metallen. Es gelingt, den Einfluß verschiedenartiger Gitterfehler auf den Restwiderstand voneinander zu trennen.

Eine ausgeprägte Erholungsstufe im Temperaturbereich von 300 bis 400 °C mit einer Aktivierungsenergie von 1,73 eV/Atom oder 40 Kcal/Mol ist wahrscheinlich der Wanderung von Leerstellen zuzuordnen. Im Temperaturbereich von 400 bis 1100 °C tritt eine starke Verminderung der Versetzungsdichte, darüber Rekristallisation ein.

Das Verschwinden der Leerstellen im Temperaturbereich von 300—400 °C wird eingehend untersucht. Es ergibt sich, daß auf Grund der Faserstruktur der W-Drähte die Erholungsgeschwindigkeit in erster Linie durch die Ausscheidung der Leerstellen an Korngrenzen bestimmt wird und daß Versetzungen als Senken für Leerstellen in diesem Falle nur eine untergeordnete Rolle spielen.

Aus der Aktivierungsenergie für die Leerstellenwanderung und der bekannten Temperaturabhängigkeit des Elastizitätsmoduls wird ein Näherungswert für die Wanderungsentropie  $S_w = 3,5$  cal/Mol · Grad abgeleitet. Weitere Versuche zur Aufklärung des Mechanismus der Selbstdiffusion in den kubisch-raumzentrierten Übergangsmetallen werden diskutiert.

Bei der plastischen Deformation eines Metalles werden Eigenschaftsänderungen beobachtet, die mit dem Auftreten bestimmter Gitterbaufehler (z. B.

Korngrenzen, Versetzungen, Leerstellen, Zwischen-gitteratome) verknüpft sind. Für das Studium dieser Gitterbaufehler ist die Messung des elektrischen