

dampfung von den Stufen ausgehenden Strukturen konnte gesichert werden, daß bei Lamellenstrukturen gemäß Abb. 4 die Stufenhöhe gleich  $a/2$  ist.

Der Wachstumsvorgang der angelösten Schicht beim Verdampfen des Lösungsmittels während der Evakuierung erfolgt offenbar unter den Bedingungen für ein ideales Kristallwachstum; d. h. vor allem genügend langsam. Quantitative Angaben hierzu wären zur Anwendung der Theorie notwendig, sind aber aus dem Experiment schwierig zu bestimmen. Aussagen über die — sicherlich nicht konstante — Wachstumsgeschwindigkeit können vorerst nicht gegeben werden.

Auf Abb. 4 ist die vom Zentrum der Spirale ausgehende Gleitlinie bemerkenswert. Da eine Wechsel-

wirkung der Gleitstufe mit den Stufen der Wachstumslamellen nicht zu beobachten ist, kann sich die Versetzung erst nach beendetem Wachstum bewegt haben. Diese Erscheinung wurde oftmals beobachtet. Es ist denkbar, daß durch das Aufwachsen des Spiralhügels — entsprechend der Verzerrung des Kristallgitters in einer Schraubenfläche — in dem Gitterbereich Spannungen entstehen, die eine Bewegung der Versetzung auslösen.

Das zahlreich vorliegende Bildmaterial zur elementaren Spaltstruktur und zum Wachstum aus der angelösten Oberflächenschicht wird mit ausführlicheren Betrachtungen zur Erklärung in einzelnen Arbeiten demnächst publiziert.

## Untersuchungen atomarer Fehlstellen in Kupfer, Silber und Gold mit Hilfe des elektrischen Widerstands

Von WOLFGANG SCHÜLE, ALFRED SEEGER, FALKO RAMSTEINER, DIETER SCHUMACHER und KENNETH KING

Max-Planck-Institut für Metallforschung, Stuttgart, und Institut für theoretische und angewandte Physik der Technischen Hochschule Stuttgart

(Z. Naturforsch. 16 a, 323—325 [1961]; eingegangen am 17. Februar 1961)

MOLENAAR und AARTS<sup>1</sup> haben am Beispiel verformten Kupfers und Silbers gezeigt, daß sich durch Messung des elektrischen Widerstands Erholungsvorgänge bei verhältnismäßig tiefen Temperaturen verfolgen lassen, die mit keiner meßbaren Erholung der Festigkeitseigenschaften, insbesondere der Fließspannung, verknüpft sind. Es wurde sehr rasch erkannt, daß man es hierbei mit dem Ausheilen von atomaren Fehlstellen zu tun hat und daß sich Widerstandsmessungen sehr gut zur Feststellung der Wanderungs-Aktivierungsenergien von Leerstellen, Zwischengitteratomen etc. eignen. (Siehe etwa die Diskussionen von SEITZ<sup>2</sup> und MOTT<sup>3</sup>. — Ähnliche ältere Erholungsbeobachtungen, z. B. von TAMMANN und DREYER an Nickel<sup>4</sup>, waren allerdings lange Zeit unbeachtet geblieben.)

Im letzten Jahrzehnt hat sich besonders bei Edelmetallen eine Fülle experimentellen Materials über die Erholungsvorgänge nach Verformen, Bestrahlen und Abschrecken zusammen mit zahlreichen Deutungsvorschlägen angesammelt (siehe etwa VAN BUEREN<sup>5</sup>). Dennoch sind die veröffentlichten experimentellen Daten

lückenhaft und hinsichtlich ihrer Genauigkeit nicht immer leicht zu beurteilen. Wir haben deshalb während der vergangenen vier Jahre systematische Untersuchungen über die Erholung des elektrischen Widerstands im Temperaturbereich oberhalb etwa  $-40^{\circ}\text{C}$  durchgeführt, und zwar an verformtem und abgeschrecktem Kupfer, Silber und Gold, letzteres mit verschiedenen Reinheitsgraden. (Leider hatten wir keine Möglichkeit, entsprechende Untersuchungen mit vergleichbarer Genauigkeit an bestrahlten Metallen vorzunehmen.)

Die Versuchsmethodik und die experimentellen Detailergebnisse werden an anderer Stelle mitgeteilt werden. Zur Versuchsführung sei lediglich gesagt, daß polykristalline Proben verschieden stark bei  $-80^{\circ}\text{C}$  verformt wurden, daß zum Abschrecken Blättchen von etwa 0,23 mm Dicke verwendet wurden und daß der elektrische Widerstand in der Regel bei der Temperatur des flüssigen Sauerstoffs, bei den letzten Untersuchungen auch bei der Temperatur des flüssigen Stickstoffs, gemessen wurde. Spezifische Widerstandsänderungen von  $3 \cdot 10^{-11} \text{ Ohm} \cdot \text{cm}$  konnten noch bestimmt werden.

In Tab. 1 haben wir die aus unseren Messungen ermittelten Wanderungsenergien zusammen mit den Meßwerten anderer Autoren eingetragen. Dabei wurde die sich nach unserer Auffassung ergebende Deutung in der ersten Spalte mit aufgenommen. Diese Deutung basiert selbstverständlich auf der Gesamtheit der hierher gehörigen Messungen, also auch auf Erholungsmessungen in anderen Temperaturbereichen und an anderen kubischen flächenzentrierten Metallen, z. B. Nickel<sup>6,7</sup>. Sie stimmt mit den von der Atomic-International-Gruppe<sup>8,9</sup> und der Stuttgarter Gruppe<sup>10,11</sup> früher vertretenen Ansicht überein. Wir werden im folgenden einige der Angaben

<sup>1</sup> J. MOLENAAR u. W. H. AARTS, Nature, Lond. 166, 690 [1950].

<sup>2</sup> F. SEITZ, Adv. Phys. 1, 43 [1952].

<sup>3</sup> N. F. MOTT, Phil. Mag. 43, 1151 [1952].

<sup>4</sup> G. TAMMANN u. K. L. DREYER, Ann. Phys., Lpz. 16, 667 [1933].

<sup>5</sup> H. G. VAN BUEREN, Imperfections in Crystals, North-Holland Publishing Company, Amsterdam 1960.

<sup>6</sup> H. KRONMÜLLER, A. SEEGER u. P. SCHILLER, Z. Naturforsch. 15 a, 740 [1960].

<sup>7</sup> A. SEEGER, P. SCHILLER u. H. KRONMÜLLER, Phil. Mag. 5, 853 [1960].

<sup>8</sup> J. A. BRINKMAN, L. E. DIXON u. C. J. MEECHAN, Acta Met. 2, 38 [1954].

<sup>9</sup> C. J. MEECHAN, A. SOSIN u. J. A. BRINKMAN, Phys. Rev. 120, 411 [1960].

<sup>10</sup> A. SEEGER, Z. Naturforsch. 10 a, 251 [1955].

<sup>11</sup> A. SEEGER, Proc. Second Intern. Conf. on the Peaceful Uses of Atomic Energy, Geneva 1958, Vol. 6, p. 250, Geneva 1958.



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

in der Tab. 1 näher besprechen, wobei wir die übliche Einteilung in Erholungsstufen (siehe z. B. VAN BUEREN<sup>5)</sup>) benutzen werden.

Wenn die Selbstdiffusion durch die Wanderung von Leerstellen zustande kommt (wie dies bei den Edelmetallen allgemein angenommen wird), so muß bekanntlich die Summe aus Bildungs- und Wanderungsenergie einzelner Leerstellen gleich der Aktivierungsenergie der Selbstdiffusion sein, die in Tab. 1 ebenfalls eingetragen ist. Außerdem sind in Tab. 1 die entweder aus Abschreckexperimenten oder Messungen bei hohen Temperaturen direkt ermittelten *Bildungsenergien* der Leerstellen aufgeführt. (Für Kupfer ist dabei nach persönlicher Mitteilung von Professor GERMAGNOLI als wahrscheinlichster Wert 0,95 eV an Stelle des in der Literatur<sup>12</sup> angegebenen Wertes von 1,0 eV eingetragen.)

Die *Wanderungsenergie* einzelner Leerstellen  $W_1$  kann zur Zeit am genauesten aus Anlaßversuchen nach dem Abschrecken von hohen Temperaturen bestimmt werden. Im Falle von Gold finden wir in Übereinstimmung mit BAUERLE und KOEHLER<sup>13</sup>  $W_1 = 0,83$  eV. Abweichend von BAUERLE und KOEHLER<sup>13</sup> wurde dieser Wert auch nach Abschrecken von mehr als 700 °C gefunden, sofern unsere (gemessene) Abschreckgeschwindigkeit mindestens 12 000 °C/sec betrug. Bei Proben, die unter diesen Umständen von 1000 °C abgeschreckt worden waren, fanden wir im Gegensatz zu den komplizierten Verhältnissen bei BAUERLE und KOEHLER<sup>13</sup> stets die Reaktionsordnung 2. Die einfachste Deutung hierfür ist, daß beim *Anlassen* Einzelleerstellen zu Doppelleerstellen zusammentreten, welche alsdann sehr schnell ausheilen. Wenn von 1000 °C langsamer als mit 12 000 °C/sec abgeschreckt wird, werden schon während des Abschreckens Doppelleerstellen gebildet. Aus dem Anlaßverhalten unter diesen Bedingungen haben wir als *obere Grenze* der Wanderungsenergie  $W_2$  der Doppelleerstellen in Gold 0,60 eV gefunden. An verformtem Gold beobachten wir unabhängig vom Verformungs- und Verunreinigungsgrad eine sehr ausgeprägte und wohldefinierte Erholungsstufe mit einer Wanderungsenergie von  $(0,71 \pm 0,01)$  eV. Sie tritt beim Abschrecken *nicht* auf und wird von uns der Wanderung von Zwischengitteratomen zugeschrieben. Der größte Teil dieser Erholungsstufe (Stufe III) heilt mit der Reaktionsordnung 2 aus. Dieses Verhalten deuten wir durch die Annahme, daß bei der plastischen Verformung von Gold etwa gleich viele Leerstellen und Zwischengitteratome entstehen und daß die Mehrheit der Zwischengitteratome durch Rekombination mit einzelnen Leerstellen

ausheilt und nur wenige oder praktisch gar keine Leerstellen übrig läßt. Da sich ferner die Wanderungsenergien von Zwischengitteratomen und von Leerstellen in Gold nur um etwa 15% unterscheiden, wird die Beobachtung verständlich, daß wir die Wanderungsenergie der Einzelleerstellen nach Verformung nicht in reproduzierbarer Weise messen konnten. Zwischen dem eben besprochenen Erholungsbereich und der Rekristallisation (Stufe V) tritt bei verformtem Gold ein weiterer Erholungsbereich auf, in dem recht komplizierte Vorgänge abzulaufen scheinen und auf den wir erst in der ausführlichen Arbeit eingehen werden.

Einfacher als bei Gold liegen die Verhältnisse bei Kupfer und Silber, wo nach dem Abschrecken unabhängig von Abschrecktemperatur und Abschreckgeschwindigkeit stets die *Wanderungsenergien von Einzelleerstellen* beobachtet wurden, und zwar bei Kupfer

$$W_1 = 1,08 \pm 0,02 \text{ eV}$$

und bei Silber

$$W_1 = 0,88 \text{ eV} \pm 0,03 \text{ eV}^*.$$

Wie Tab. 1 zeigt, ergibt sich bei Kupfer (ebenso wie bei Gold) die Selbstdiffusions-Aktivierungsenergie in sehr befriedigender Weise als Summe der Bildungs- und Wanderungsenergie einzelner Leerstellen. Bei Silber fallen zwar die beiden Werte ebenfalls innerhalb der Fehlergrenzen zusammen, doch liegen sie am Rande des Fehlerbereichs \*\*. Die aus den Abschreckexperimenten ermittelten und im Einklang mit den Selbstdiffusionsdaten stehenden Werte für die Wanderungsenergien einzelner Leerstellen stimmen bei Kupfer und Silber so gut mit den von uns beobachteten Wanderungsenergien der *Erholungsstufe IV nach Verformen* überein, daß uns die lange umstrittene Zuordnung der Leerstellenwanderung zur Stufe IV endgültig bestätigt zu sein scheint.

Weder bei Kupfer noch bei Silber konnte durch Variation der Abschreckbedingungen erreicht werden, daß eine gut untersuchbare Konzentration von *Doppelleerstellen* eingefroren wurde. (Eine wohl Doppelleerstellen zuzuschreibende kleine Erholungsstufe trat z. B. an abgeschrecktem Kupfer bei -40 °C auf.) Wir konnten deshalb die Wanderungsenergien  $W_2$  der Doppelleerstellen in diesen Metallen nur abschätzen; sie ergab sich bei Kupfer kleiner als 0,58 eV und bei Silber kleiner als 0,60 eV. Nach *Verformung* tritt in beiden Metallen eine wohlausgeprägte *Stufe III* auf, und zwar bei Silber bei etwas tieferen Temperaturen als bei Kupfer. Bei Kupfer fanden wir hierfür eine Aktivierungsenergie

<sup>12</sup> G. AIROLDI, G. L. BACHELLA u. E. GERMAGNOLI, Phys. Rev. Lett. **2**, 145 [1959].

<sup>13</sup> J. E. BAUERLE u. J. S. KOEHLER, Phys. Rev. **107**, 1493 [1957].

\* Bei Kupfer konnten wir die Kinetik der Widerstandsänderung bei einer Anlaßisothermen als Überlagerung von Reaktionen 1. und 2. Ordnung darstellen, also in der Form  $\varrho = (\alpha/t) + \beta e^{-t/\tau}$  ( $t$ =Zeit,  $\beta$  eine von den Isothermentemperaturen unabhängige Konstante). Offenkundig heilen hier die Leerstellen sowohl an konzentrationsunabhängigen Senken als auch durch Bildung von Doppelleerstellen aus.

\*\* Zusatz b. d. Korr.: Y. QUERE (C. R. Acad. Sci, Paris **251**, 367 [1960]) findet bei Ag aus Abschreckexperimenten als Bildungsenergie von Leerstellen  $1,06 \pm 0,07$  eV. S. D. GERTSRIKEN u. N. N. NOWIKOW (Fis. Metallurg i Metallowedenie **9**, 224 [1960]) geben auf Grund von Thermokraftmessungen an abgeschrecktem Silber als Bildungsenergie von Leerstellen  $1,01 \pm 0,03$  eV und als Wanderungsenergie  $W_1 = 0,83 \pm 0,01$  eV an. Diese uns erst jetzt bekannt gewordenen Bildungsenergien stimmen mit den in Tab. 1 angegebenen Werten für die Aktivierungsenergien der Selbstdiffusion und der Leerstellenwanderung besser überein.

von  $0,64 \pm 0,03$  eV. Da sie einerseits innerhalb der Fehlergrenzen mit der von MEECHAN und BRINKMAN<sup>14</sup> nach Elektronenbestrahlung beobachteten und mit guten Argumenten der Wanderung von *Zwischengitteratomen* zugeschriebenen Aktivierungsenergie von  $0,60 \pm 0,01$  eV übereinstimmt, andererseits außerhalb der Fehlergrenzen der Wanderungsenergie von Doppel-leerstellen liegt, scheint uns hiermit die Zuordnung der Stufe III zur Wanderung von Zwischengitteratomen erneut bestätigt zu sein. (Man vergleiche hier neuere Versuche an Nickel<sup>6,7</sup>, in denen diese Zuordnung in direk-

ter Weise gezeigt wurde.) Bei Silber wird für die Stufe III eine Aktivierungsenergie von 0,58 eV gemessen, die wir in Analogie zu den Verhältnissen bei Au, Cu und Ni ebenfalls der Wanderung von Zwischengitteratomen zuschreiben.

Die Deutsche Forschungsgemeinschaft hat die Untersuchungen, über die hier berichtet wird, in entscheidender Weise gefördert und unterstützt, wofür die Verfasser auch an dieser Stelle herzlich danken möchten. Die Mitarbeit von K. K. wurde durch ein Fulbright-Stipendium ermöglicht.

	Kupfer		Silber		Gold	
Wanderungsenergie von Einzeleerstellen nach Abschrecken	Diese Arbeit	$1,08 \pm 0,02$	Diese Arbeit	$0,88 \pm 0,03$	Diese Arbeit BAUERLE u. KOEHLER <sup>13</sup> TAKAMURA <sup>26</sup>	$0,83 \pm 0,02$ $0,82 \pm 0,05$ 0,83
Wanderungsenergie von Einzeleerstellen nach Verformen (Stufe IV)	Diese Arbeit BOWEN, EGGLESTON u. KROPSCHOT <sup>15</sup> SMART, SMITH u. PHILLIPS <sup>16</sup> VAN BUEREN u. JONGENBURGER <sup>17</sup>	1,10 1,19 1,10 1,2	Diese Arbeit	0,88	Siehe Text	
Wanderungsenergie von Doppelleerstellen nach Abschrecken	Diese Arbeit	$< 0,58$	Diese Arbeit	$< 0,60$	Diese Arbeit BAUERLE u. KOEHLER <sup>13</sup> YOSHIDA u. KOEHLER <sup>27</sup>	$\leq 0,60$ 0,60 $0,64 \pm 0,03$
Wanderungsenergie von Zwischengitteratomen nach Verformen (Stufe III)	Diese Arbeit MEECHAN u. BRINKMAN <sup>14*</sup> EGGLESTON <sup>18</sup> MANINTVELD <sup>19</sup> BERGHOUT <sup>20</sup>	$0,64 \pm 0,03$ $0,60 \pm 0,01$ $0,67 \pm 0,08$ $0,82 \pm 0,08$ $0,65 \pm 0,02$	Diese Arbeit MANINTVELD <sup>19</sup>	$\sim 0,58$ $0,69 \pm 0,06$	Diese Arbeit MANINTVELD <sup>19</sup> KOREVAAR <sup>28</sup>	$0,71 \pm 0,01$ $0,69 \pm 0,06$ $0,65 \pm 0,04$
Bildungsenergie von Leerstellen	AIROLDI, BACHELLA u. GERMAGNOLI <sup>12</sup>	$0,95 \pm 0,1$	DOYAMA u. KOEHLER <sup>22</sup> SIMMONS u. BALLUFFI <sup>23</sup>	$1,10 \pm 0,04$ $1,09 \pm 0,10$	BAUERLE u. KOEHLER <sup>13</sup> TAKAMURA <sup>26</sup> KOREVAAR <sup>28</sup> DE SORBO <sup>29</sup> SPOELSTRA <sup>30</sup> BRADSHAW u. PEARSON <sup>31</sup>	$0,98 \pm 0,03$ 0,98 $0,94 \pm 0,06$ 0,97 $0,99 \pm 0,03$ 0,98
Summe von Bildungs- u. Wanderungsenergie von Einfachleerstellen	Diese Arbeit u. AIROLDI, BACHELLA u. GERMAGNOLI <sup>12</sup>	2,03	Diese Arbeit u. DOYAMA u. KOEHLER <sup>22</sup>	$1,98 \pm 0,07$	Diese Arbeit u. BAUERLE u. KOEHLER <sup>13</sup>	$1,81 \pm 0,05$
Selbstdiffusion gemessen	KUPER, LETAW jr., SLIFKIN, SONDER u. TOMIZUKA <sup>21</sup>	$2,05 \pm 0,02$	TOMIZUKA u. SONDER <sup>24,25</sup>	$1,92 \pm 0,01$	MAKIN, ROWE u. LE CLAIRE <sup>32</sup> MEAD u. BIRCHENALL <sup>33</sup>	$1,81 \pm 0,015$ $1,86 \pm 0,07$

\* nach Elektronenbestrahlung.

Tab. 1. Zusammenstellung der gemessenen Wanderungs-, Bildungs- und Selbstdiffusionsenergien. Alle Zahlenangaben in eV.

<sup>14</sup> C. J. MEECHAN u. J. A. BRINKMAN, Phys. Rev. **103**, 1193 [1956].

<sup>15</sup> D. BOWEN, R. R. EGGLESTON u. R. H. KROPSCHOT, J. Appl. Phys. **23**, 630 [1952].

<sup>16</sup> J. S. SMART, A. A. SMITH u. A. J. PHILLIPS, Trans. Amer. Inst. Min. Metallurg. Engrs. **143**, 272 [1941].

<sup>17</sup> H. G. VAN BUEREN u. P. JONGENBURGER, siehe H. G. VAN BUEREN, Philips Res. Rep. **12**, 190 [1957], insbes. S. 228.

<sup>18</sup> R. R. EGGLESTON, J. Appl. Phys. **23**, 1400 [1952].

<sup>19</sup> J. A. MANINTVELD, Diss., Delft 1954, siehe auch Nature, Lond. **169**, 623 [1954].

<sup>20</sup> C. W. BERGHOUT, Diss., Delft 1956, siehe auch Acta Met. **6**, 613 [1957].

<sup>21</sup> A. KUPER, H. LETAW JR., L. SLIFKIN, E. SONDER u. C. T. TOMIZUKA, Phys. Rev. **96**, 1224 [1954] u. **98**, 1870 [1955].

<sup>22</sup> M. DOYAMA u. J. S. KOEHLER, Phys. Rev. **119**, 939 [1960].

<sup>23</sup> R. O. SIMMONS u. R. W. BALLUFFI, Phys. Rev. **119**, 600 [1960].

<sup>24</sup> C. T. TOMIZUKA u. E. SONDER, Phys. Rev. **103**, 1182 [1956].

<sup>25</sup> E. SONDER, L. SLIFKIN u. C. T. TOMIZUKA, Phys. Rev. **93**, 970 [1954].

<sup>26</sup> J. I. TAKAMURA, Acta Met., demnächst.

<sup>27</sup> S. YOSHIDA u. J. S. KOEHLER, Acta Met. **8**, 878 [1960].

<sup>28</sup> B. M. KOREVAAR, Diss., Delft 1959 (siehe auch Acta Met. **6**, 572 [1958]).

<sup>29</sup> W. DE SORBO, Phys. Rev. **117**, 444 [1960].

<sup>30</sup> W. J. SPOELSTRA, siehe Anm. <sup>28</sup>.

<sup>31</sup> F. J. BRADSHAW u. S. PEARSON, Phil. Mag. **2**, 379 [1957].

<sup>32</sup> S. J. MAKIN, A. H. ROWE u. A. D. LE CLAIRE, Proc. Phys. Soc., Lond. **70**, 545 [1957].

<sup>33</sup> H. W. MEAD u. C. E. BIRCHENALL, Trans. Amer. Inst. Min. Metallurg. Engrs. **209**, 874 [1957].