

klassischen Fall gilt dann  $\mu \sim T^{-0.5}$  und für Entartung  $\mu \sim T^0$ . Bei gemischter Streuung an Gitterschwingungen und neutralen Störstellen, wie sie für feste Lösungen aus  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  und  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  vorliegt, müßte die theoretische Steigung somit zwischen

–0,5 und –1,5 (Nichtentartung) bzw. zwischen 0 und –1 (Entartung) liegen. Aus den Kurven der Abb. 2 ist zu ersehen, daß sich mit zunehmendem Selengehalt die Steigung der Kurven tatsächlich entsprechend verringert.

## Entmischungsvorgänge im System Kupfer-Sauerstoff an der Oberfläche von Kupfereinkristallen\*

Von W. STÖSSEL \*\*

Aus dem Physikalischen Institut der Technischen Hochschule Darmstadt  
(Z. Naturforschg. 17 a, 165–173 [1962]; eingegangen am 23. Dezember 1961)

Kugelförmige Kupfereinkristalle mit unberührter Oberfläche wurden in  $5 \cdot 10^{-5}$  bis  $1 \cdot 10^{-3}$  Torr Luft bei 750 °C bis 1050 °C getempert; dabei entsteht eine homogene Lösung von Sauerstoff in Kupfer. Beim raschen Abkühlen entmischt sich die Lösung; es scheiden sich  $\text{Cu}_2\text{O}$ -Kristallite auf der Oberfläche der Kupferkristalle aus. Ihre Gestalt hängt von der Orientierung der Unterlage und von der Abkühlgeschwindigkeit ab. Bei langsamer Abkühlung bilden sich kreisförmige Stufen mit den {100}- und {111}-Polen des Kupferkristalls als Zentren; sie werden gedeutet als Anzeichen einer Vor-Ausscheidung von Sauerstoff. Bei mittleren Abkühlgeschwindigkeiten vermischen sich beide Erscheinungen. Abschätzungen des räumlichen und zeitlichen Verlaufs der Sauerstoffkonzentration im Kupferkristall aus thermodynamischen Daten der Literatur stützen diese Deutung der Kupferstufen.

Die physikalischen Eigenschaften metallischer Legierungen werden weitgehend durch die Struktur des kristallinen Gefüges bestimmt. Neben Korngröße und Textur spielen dabei Ausscheidungen eine Rolle. Von Ausscheidungen spricht man, wenn sich in einem poly- oder monokristallinen Gefüge, das in einen thermodynamisch instabilen Zustand gebracht wird, neue Phasen bilden, und wenn dabei ein großer Teil der Ausgangsphase erhalten bleibt. Viele solcher Systeme sind wegen ihrer technischen Bedeutung eingehend untersucht worden. Ausscheidungen können auch an der Oberfläche eines Festkörpers auftreten. Hierüber liegen fast keine Untersuchungen vor. Nachdem MENZEL<sup>1,2</sup> Oberflächenausscheidungen von  $\text{Cu}_2\text{O}$  auf Kupfereinkristallen beobachtet hatte, schien es lohnend, Oberflächenausscheidungen an diesen Kristallen näher zu untersuchen.

Dabei ist besonderer Wert auf eine saubere und kristallographisch ungestörte Oberfläche zu legen.

Da Kupfereinkristalle mit unberührter, im Vakuum entstandener Oberfläche<sup>3,4</sup> in anderen Versuchen<sup>5–7</sup> die gute Qualität ihrer Oberfläche gezeigt hatten, wurde dieses Präparationsverfahren angewandt. Zur Erzeugung von  $\text{Cu}_2\text{O}$ -Ausscheidungen muß in den Kristallen eine hinreichende Menge Sauerstoff gelöst werden. Das geschieht z. B., wenn man einen oberflächlich oxydierten Kristall auf über 900 °C im Vakuum erhitzt: das  $\text{Cu}_2\text{O}$  dissoziiert, und der freiwerdende Sauerstoff geht z. Tl. im Kupfer in Lösung<sup>1,2</sup>. Definiertere Verhältnisse wird man erhalten, wenn man den Sauerstoff durch Tempern des Kristalls in einer sauerstoffhaltigen Atmosphäre löst.

Solche Versuche, allerdings mit einem anderen Ziel, sind vielfach durchgeführt worden. Dabei bilden sich nämlich, wie zuerst ELAM<sup>8</sup> gezeigt hat, Stufen auf der Kupferoberfläche. Die meisten Autoren (z. B. MOREAU u. BÉNARD<sup>9</sup> und YOUNG u. GWATHMEY<sup>10</sup>) geben an, daß die Stufen sich beim Tempern dieser Kristalle bei konstanter Temperatur zwischen 950 °C und 1075 °C bilden. Allerdings erfolgte die mikroskopische Beobach-

\* Darmstädter Dissertation D 17 (gekürzt).

\*\* Jetzt: Institut für angewandte Physik der Technischen Hochschule Karlsruhe.

<sup>1</sup> E. MENZEL u. W. STÖSSEL, Naturwiss. **41**, 302 [1954].

<sup>2</sup> E. MENZEL, Z. Elektrochem. **63**, 804 [1959].

<sup>3</sup> E. MENZEL, Optik **10**, 407 [1953].

<sup>4</sup> E. MENZEL, W. STÖSSEL u. M. OTTER, Z. Phys. **142**, 241 [1955].

<sup>5</sup> CHR. MENZEL-KOPP u. E. MENZEL, Z. Naturforschg. **8 a**, 499 [1953].

<sup>6</sup> E. MENZEL, W. STÖSSEL u. CHR. MENZEL-KOPP, Z. Naturforschg. **12 a**, 404 [1957].

<sup>7</sup> M. OTTER, Z. Phys. **161**, 163 [1961].

<sup>8</sup> C. F. ELAM, Trans. Faraday Soc. **32**, 1604 [1936].

<sup>9</sup> J. MOREAU u. J. BÉNARD, C. R. Acad. Sci., Paris **248**, 1658 [1959].

<sup>10</sup> F. W. YOUNG u. A. T. GWATHMEY, J. Appl. Phys. **31**, 225 [1960].



tung immer erst nach dem Abkühlen und der Entnahme der Kristalle aus der Vakuumapparatur. MENZEL<sup>11</sup> beobachtete den Kristall während des Versuchs; als Anzeichen für die Stufen diente ein charakteristischer Glanz der Oberfläche, der hervorgerufen wird durch Beugung des an den Stufen reflektierten Lichts. Es zeigte sich, daß die Stufen erst während des langsamen Abkühlens entstehen. Daß sich in Zusammenhang mit den Stufen  $\text{Cu}_2\text{O}$  auf der Kupferoberfläche bildet, wird nirgends berichtet.

Es erschien wünschenswert, diese Versuche an Kristallen mit unberührter Oberfläche zu wiederholen und dabei ein Hochtemperatur-Mikroskop zu verwenden.

## 1. Experimentelle Methoden

### a) Vakuumapparatur

Die Versuche wurden in einer Hochvakuumapparatur aus Metall mit Hg-Diffusionspumpe durchgeführt; das Endvakuum betrug  $3 \cdot 10^{-6}$  Torr. Die Apparatur gestattete eine Beobachtung der Kristalloberfläche während des Versuchs mit einem Hochtemperatur-Mikroskop. Eine Blende deckte die runde Öffnung des Rezipienten wie in <sup>3</sup> bis auf einen  $45^\circ$ -Sektor ab; durch Drehen der Abdeckscheibe konnte während des Versuchs achtmal eine unbedampfte Stelle der Scheibe über den Einblickssektor gebracht werden. Als stärkstes Mikroobjektiv wurde das Heitzischobjektiv H 20 von Leitz mit einer Apertur von 0,40 verwendet. Die Heizung des Präparats erfolgte mit Wechselstrom über zwei Regeltransformatoren, die aus einem stabilisierten Netzgerät gespeist wurden. Mit einer Spannungskonstanz von besser als  $5^0/00$  wurde eine Temperaturkonstanz von  $\pm 10^\circ\text{C}$  erreicht. Der eine Regeltransformator wurde bei der Kristallherstellung mit der Hand verstellt, der andere wurde bei Abkühlversuchen benutzt und mit einem regelbaren Motor verstellt. Ein mit dem Motor gekoppelter Generator lieferte eine Spannung als Maß für die Abkühlgeschwindigkeit  $dT/dt$  des Präparats. Ein Punktschreiber registrierte die Temperaturmeßwerte eines Ni—CrNi-Thermoelements, das in einer Bohrung des Kristalls steckte. Bei schnellen Vorgängen wurden einzelne Werte zusätzlich durch Photographieren eines mV-Meters festgehalten. Die für die Sauerstoffbeladung des Kristalls notwendigen höheren Luftdrucke (bis  $\approx 10^{-3}$  Torr) wurden bei laufender Diffusionspumpe mit Hilfe eines Dosierventils eingestellt. Die Druckmessung erfolgte mit Ionisationsmanometer und McLEOD. Nach LOBLEY und JEPSON<sup>12</sup> ist Stickstoff in festem Kupfer nicht merklich löslich. Deshalb konnten die Versuche ohne Bedenken mit Luft ausgeführt werden.

### b) Herstellung der Kristalle

Elektrolytkupfer der Norddeutschen Affinerie (Verunreinigungen außer Sauerstoff:  $< 2 \cdot 10^{-3}$  Gew.-%)

wurde bei einem Vakuum besser als  $1 \cdot 10^{-5}$  Torr geschmolzen; durch asymmetrische Abkühlung erstarrte der Schmelztropfen zu einem kugelförmigen Kristall. Bei der Kristallpräparation direkt auf Wolframband nach Anm.<sup>3</sup> und <sup>4</sup> wird gelöster Sauerstoff durch Reaktion mit dem Wolfram weitgehend entfernt. Da eine fortwährende Reduktion bei langer Versuchsdauer bei der vorliegenden Arbeit zu einer Verfälschung der Ergebnisse führt, wurden Kristalle auf einer 1 mm dicken Platte aus gesintertem  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Degussit) hergestellt. In die  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Platte wurde auf der einen Seite eine pflanzenförmige Vertiefung zur Aufnahme und räumlichen Fixierung des Kupfers eingeschliffen, auf der anderen Seite wurde ein Loch eingeschliffen; durch dieses läßt man flüssiges Kupfer in den Spalt zwischen  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Platte und Wolframband fließen, so daß beide miteinander „verlöten“ (Abb. 1 a \* und 1 b). Das Löt kupfer vermittelt einen guten Wärmekontakt zum  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; nur so läßt sich die Kristalltemperatur ausreichend konstant halten. Vor der Verlötung war das  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Plättchen mit einem Wolframdraht auf dem Trägerband befestigt worden. Die Reduktion des flüssigen Schmelztropfens erfolgte durch einen haarnadelförmigen, elektrisch geheizten Wolframdraht, der dem Tropfen gleichzeitig den für die gerichtete Kristallisation notwendigen Temperaturgradienten aufprägte. Dieser Draht wurde kurz vor Ende der Erstarrung des Tropfens rasch aus der Restschmelze herausgezogen.

## 2. Oberflächenmodellierungen

### a) Entstehungsbedingungen und -kinetik

Im Gegensatz zu MENZEL<sup>11</sup> wurde hier das Entstehen der Stufen nicht durch Glanzbeobachtungen verfolgt, sondern mit dem Hochtemperatur-Mikroskop beobachtet. Dabei zeigte sich folgendes: Während des Aufheizens eines Kristalls auf  $950^\circ\text{C}$  bis  $1000^\circ\text{C}$  bei  $5 \cdot 10^{-5}$  Torr Luft (Dosierventil) verändert sich die glatte Oberfläche nicht wesentlich. Es entstehen nur einige runde Gebilde von etwa  $5 \mu\phi$ . Bei extrafokaler Einstellung des Mikroskops<sup>13</sup> zeigt sich, daß diese Gebilde hügelartige Erhebungen der Kupferoberfläche sind. Denselben Befund liefert die Betrachtung in einem Interferenz-Mikroskop vom MICHELSON-Typ. Die Anzahldichte dieser Hügel beträgt i. allg.  $10^4 \text{ cm}^{-2}$ , in seltenen Fällen bis zu  $10^7 \text{ cm}^{-2}$ . Oberhalb von  $950^\circ\text{C}$  bildet sich innerhalb von 20 bis 30 min bis in eine Entfernung von etwa  $15^\circ$  von den  $\{111\}$ - und  $\{100\}$ -Polen eine Oberflächenmodellierung. Sie besteht meist aus kurzen, nicht sehr gut ausgebildeten Stufen, die mit Glanzbeobachtungen kaum nachzuweisen sind; des-

<sup>11</sup> E. MENZEL, Z. Phys. **132**, 508 [1952].

<sup>12</sup> A. G. LOBLEY u. D. JEPSON, J. Inst. Met. **35**, 213 [1926].

\* Abb. 1, 2 und 7 bis 10 auf Tafel S. 166 a, b.

<sup>13</sup> E. MENZEL, Optik **8**, 295 [1951].

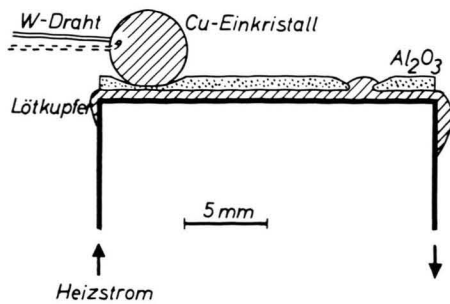


Abb. 1 a. Schema der Kristallzüchtung.

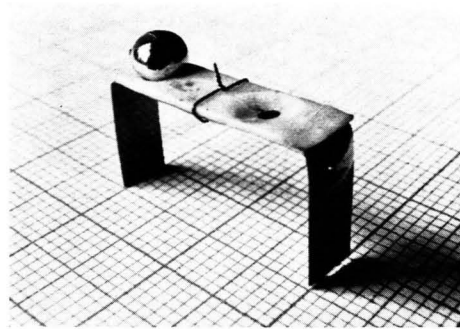


Abb. 1 b. Kugelförmiger Kupfereinkristall auf  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .



Abb. 2 a. Kupfereinkristall nach Stufenbildung.

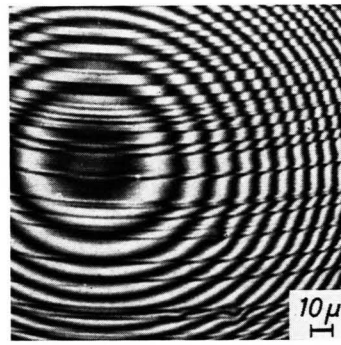


Abb. 2 b. Dieselbe Stelle wie in Abb. 2 a im Interferenzmikroskop, Interferenzen gleicher Dicke.

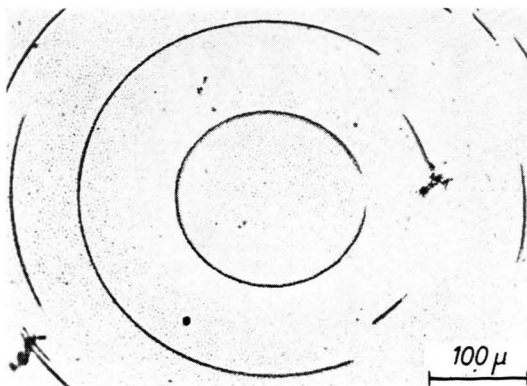


Abb. 7.  $\text{Cu}_2\text{O}$ -Ausscheidungen beim Abkühlen mit  $dT/dt = -1200^\circ\text{C/min}$ . Die bei hoher Abkühlgeschwindigkeit entstehenden Stufenhöfe sind nur bei starker Vergrößerung sichtbar. Die erkennbare Granulation der Kupferoberfläche entstand durch eine lange Temperaturbehandlung.

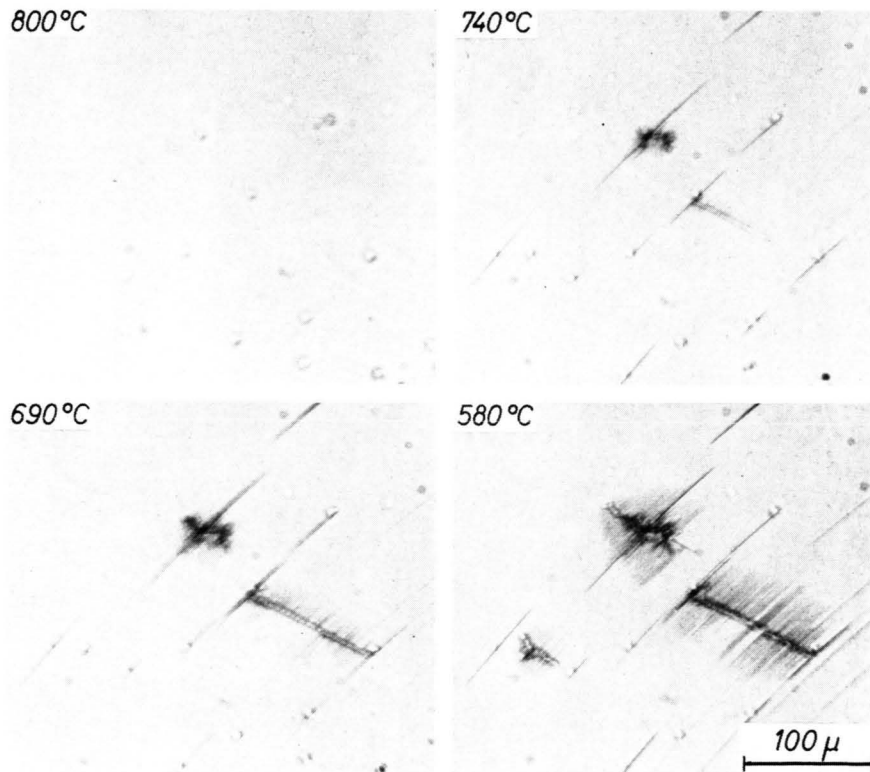


Abb. 9.  $\text{Cu}_2\text{O}$ -Ausscheidungen mit Stufenhöfen,  $dT/dt = -45^\circ\text{C/min}$ .

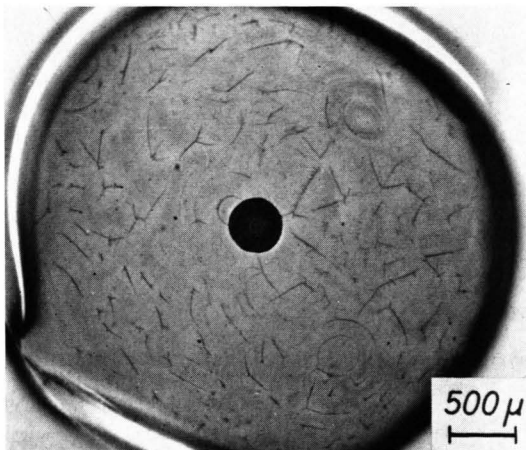


Abb. 8. Kugelförmiger Kupfereinkristall mit  $\text{Cu}_2\text{O}$ -Ausscheidungen, Übersichtsaufnahme.

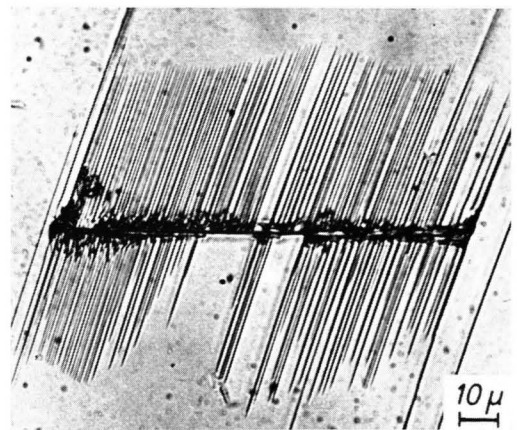


Abb. 10.  $\text{Cu}_2\text{O}$ -Kristallit mit Stufenhof (nach Abkühlung),  $dT/dt = -45^\circ\text{C/min}$ , Ausschnitt aus Abb. 9.



halb fehlen bei MENZEL<sup>11</sup> Angaben darüber. Die Geschwindigkeit der Stufenbildung ist unter diesen Bedingungen sehr klein. Eine deutlich wahrnehmbare Verstärkung einer Stufe ist nach frühestens 5 min zu beobachten.

Kühlt man den Kristall nach etwa 30 min Temperatur langsam ab ( $|dT/dt| \leq 10^\circ\text{C/min}$ ) und hält dabei den Luftdruck konstant, so entstehen ab  $900^\circ\text{C}$  neue Stufen, die im Gegensatz zu den bei hoher Temperatur entstandenen lang und sehr gut kreisförmig sind. Diese Stufenbildung wurde bis zu  $500^\circ\text{C}$  herab beobachtet; der größte Teil der Stufen entsteht jedoch zwischen  $850^\circ\text{C}$  und  $700^\circ\text{C}$ . Sie bilden sich zunächst vorwiegend in kleiner, dann in größerer Entfernung von den Polen und erfüllen schließlich ein Gebiet mit einem Radius von annähernd  $35^\circ$  um die  $\{111\}$ - und annähernd  $25^\circ$  um die  $\{100\}$ -Pole. Die Entstehungsgeschwindigkeit ist jetzt erheblich größer: merkbare Verstärkung oder Verlängerung einzelner Stufen ist schon nach etwa 0,5 min zu bemerken. An einem Kristall wurden ausnahmsweise auch wenige sehr schwache Stufen in unmittelbarer Nähe eines  $(110)$ -Pols beobachtet.

Hält man den Kristall anschließend 1 h auf  $700^\circ\text{C}$ , so ändert sich die Erscheinung nicht merklich. Sie ist also bei dieser Temperatur stabil. Erhitzt man jedoch den Kristall in derselben Atmosphäre wieder auf  $950^\circ\text{C}$ , so verschwinden innerhalb von 20 min die beim Abkühlen entstandenen Stufen wie bei den Versuchen von MENZEL<sup>11</sup>. Die Glättung der Oberfläche verläuft umgekehrt wie die Stufenentstehung: zuerst werden die Stufen in größerer Entfernung vom Pol schwächer und verschwinden schließlich völlig. Während des letzten Stadiums werden auch die Stufen in mittlerer Entfernung schwächer, bis schließlich nur noch die schon bei hoher Temperatur gebildete Modellierung übrigbleibt.

Aus der im Abschn. b) angegebenen Tiefe der Modellierung kann man abschätzen, daß zur Ausbildung dieser Modellierung durch Verdampfung mindestens  $4 \cdot 10^{-7}$  g Kupfer pro  $\text{cm}^2$  entfernt werden müssen. Mit Hilfe der LANGMUIRSchen Formel  $m/F \cdot t = p_{\text{Cu}} / \sqrt{2 \pi R T}$  ergibt sich die zur Ausbildung der Modellierung durch Verdampfen notwendige Zeit. Der Dampfdruck  $p_{\text{Cu}}$  des Kupfers ist bei  $10^{-3}$  Torr Luft etwa der gleiche wie im Vakuum<sup>11</sup>. Man

findet  $t = 50$  min bei  $730^\circ\text{C}$  und  $t = 40$  h bei  $630^\circ\text{C}$ . Zumindest bei niedrigen Temperaturen kann die Modellierung also nicht durch Verdampfen entstehen.

Um auch experimentell zu entscheiden, ob die Kupferstufen eine Abdampfstruktur sind, wurden zwei Kristalle in einem Topf aus Kupfer gleicher Herkunft unter den gleichen Bedingungen getempert und langsam abgekühlt; Kristall und Kupfertopf waren dabei auf gleicher Temperatur. Diese Kristalle zeigten nach dem Abkühlen die gleiche Oberflächenmodellierung. Eine mikroskopische Beobachtung des Entstehens der Stufen ist in diesem Fall nicht möglich. Der Versuch zeigt jedoch, daß die Stufen nicht als Abdampfstruktur zu deuten sind. Ihr Temperatur-Zeit-Verhalten gleicht vielmehr dem von Auscheidungen.

Beim Tempern von Silberkristallen in 1 at Luft tritt eine ähnliche Modellierung auf<sup>14, 15</sup>. Für ihre Entstehung ist jedoch, wie HONDROS und MOORE<sup>16</sup> gezeigt haben, ein Verdampfen des Silbers notwendig. Während des Abkühlens treten auf Silberkristallen keine zusätzlichen Stufen auf (BUHL<sup>17</sup>).

### b) Gestalt der Stufen

Zum Ausmessen der Stufenprofile wurden Aufnahmen mit einem Interferenz-Mikroskop vom Typ des MICHELSON-Interferometers im Licht der grünen Thalliumlinie gemacht. Da das Objekt Kugelform hat, liegen die Stellen gleichen Gangunterschieds auf konzentrischen Kreisen. Aufnahmen an unbehandelten Kristallen zeigten gut kreisförmige Interferenzringe. Lokale Unebenheiten der Oberfläche mit Lateralausehnungen von mehr als  $1 \mu$  (Auflösungsgrenze des Objektivs) sind flacher als  $\frac{1}{10} \cdot \lambda/2 = 270 \text{ \AA}$ . Nach der Temperung sind die Stufenprofile deutlich an der Auslenkung der Interferenzlinien zu erkennen (Abb. 2 b). Ihre Vermessung zeigt, daß die Stufen von zwei verschiedenen Flächenarten gebildet werden.

Die eine Art von Stufenflächen ist, wie schon MENZEL<sup>18</sup>, MOREAU u. BÉNARD<sup>9</sup> und YOUNG u. GWATHMEY<sup>10</sup> festgestellt haben, parallel zur Fläche im Zentrum, also  $\{111\}$  bzw.  $\{100\}$ . Diese niedrig indizierten Flächen wurden von MOORE<sup>15</sup> „einfache Flächen“ genannt. Bis zu einem Polabstand von  $\approx 6^\circ$  zeigen auch die Interferenzaufnahmen die gute

<sup>14</sup> B. CHALMERS, R. KING u. R. SHUTTLEWORTH, Proc. Roy. Soc., Lond. A **193**, 465 [1948].

<sup>15</sup> A. J. W. MOORE, Acta Met. **6**, 293 [1958].

<sup>16</sup> E. D. HONDROS u. A. J. W. MOORE, Acta Met. **8**, 647 [1960].

<sup>17</sup> R. BUHL, Tübinger Diplomarbeit (1952).

<sup>18</sup> E. MENZEL, Ann. Phys., Lpz. (6) **5**, 163 [1949].

Ausbildung dieser niedrig indizierten Flächen. Bei größeren Polabständen wird die Meßgenauigkeit kleiner, weil die Stufen schmäler werden, bis bei über  $10^\circ$  Polabstand die Methode überhaupt versagt. Es zeigte sich jedoch keine systematische Abweichung von den genannten Hauptflächen.

Die zweite Flächenart wird in erster Näherung von Kegelflächen gebildet, die zusammen mit den Kreisringflächen der ersten Art Kegelstümpfe in die Kugel einmodellieren. Diese Flächen haben eine sich mit dem Azimut  $\beta$  ändernde Indizierung mit sehr hohen Indizes. Sie heißen deshalb „komplexe Flächen“ (MOORE<sup>15</sup>). Der Winkel  $\tau$  (siehe Abb. 3) hängt in unregelmäßiger Weise schwach von  $\beta$  ab und wächst mit dem Polabstand  $\varphi$  (Abb. 4).

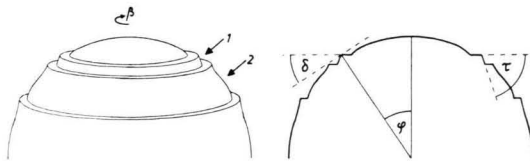


Abb. 3. Schema der Stufenprofile.

Im Gegensatz dazu fand MOORE<sup>15</sup> bei Silber den Winkel  $\tau$  konstant. Dieses Ergebnis ist zu erwarten, wenn man als Ursache der Stufenbildung annimmt, daß die spezifischen Oberflächenenergien der  $\{111\}$ - und der  $\{100\}$ -Fläche niedriger sind als die Oberflächenenergie der komplexen Fläche<sup>15</sup>. Für die Kupferstufen kommt diese Deutung offenbar nicht in Betracht.

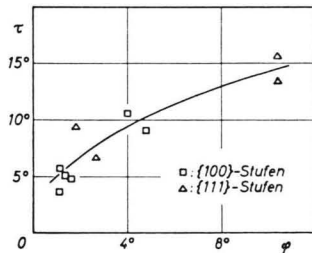


Abb. 4. Die Neigung  $\tau$  der komplexen Flächen hängt von der Polentfernung  $\varphi$  ab.

Teilweise liegen die Stufen so dicht beieinander, daß eine einzige Kegelfläche zwei Kreisringflächen miteinander verbindet (Stelle 1 in Abb. 3), teilweise liegt dazwischen ein Stück ungestörte Kugeloberfläche, das mit stetiger Tangente in die anschließenden Kegelflächen übergeht (Stelle 2 in Abb. 3). Beide Fälle finden sich auf einer Kristalloberfläche unmittelbar nebeneinander (Abb. 2 b).

Die Stufenbreite (Breite der einfachen Flächen) fällt mit wachsendem Polabstand. Sie beträgt in unmittelbarer Polnähe bis zu  $6 \mu$ . Die mittlere Tiefe der Modellierung wurde aus den Interferenzaufnahmen zu  $\approx 0,1 \mu$  ermittelt.

### 3. Oberflächenausscheidungen

#### a) Versuchsführung

Bei der Untersuchung von Ausscheidungen wird die Legierung normalerweise zunächst bei hoher Temperatur homogenisiert, d. h. durch längeres Tempern versucht man, eine möglichst gleichmäßige, statistische Verteilung der Legierungspartner im Gitter zu erreichen. Dieser Zustand läßt sich bei vielen Legierungen durch Abschrecken für längere Zeit einfrieren. Beim Anlassen auf mittlere Temperaturen bilden sich dann im Laufe von Stunden durch Ausscheidung neue Phasen.

Der bei hoher Temperatur im Kupfer gelöste Sauerstoff ließ sich auch mit der höchsten im Vakuum erreichbaren Abkühlgeschwindigkeit ( $dT/dt = -7000^\circ\text{C}/\text{min}$ ) nicht im gelösten Zustand halten. Deshalb wurden die Oberflächenausscheidungen wie die Stufenbildungen beim Abkühlen des Kristalls beobachtet. Die Beladung mit Sauerstoff erfolgte durch Tempern des Kristalls bei der Lösungstemperatur  $T_L$  in Luft vom Lösungsdruck  $p_L$ ; dem entspricht der Sauerstoffpartialdruck  $p_{O_2} = 0,2 p_L$ . Der Druck  $p_L$  wurde meist auch während der Abkühlung und Ausscheidung beibehalten.

#### b) Ausscheidungstemperatur

a) Die Temperatur  $T_A$ , bei der  $\text{Cu}_2\text{O}$ -Ausscheidungen auf der Kupferoberfläche entstehen, steigt mit wachsender Lösungstemperatur. Abb. 5 zeigt den beobachteten Zusammenhang zwischen  $T_L$  und  $T_A$  für einen Sauerstoffpartialdruck  $p_{O_2} = 1,0 \cdot 10^{-4}$  Torr.

β) Die Ausscheidungstemperatur  $T_A$  wächst auch mit dem Lösungsdruck. Um Versuche bei etwas verschiedenem  $T_L$  miteinander vergleichen zu können, wurden die  $T_A$ -Werte mit Hilfe des Diagramms in Abb. 5 auf eine mittlere Lösungstemperatur  $\overline{T_L} = 900^\circ\text{C}$  bezogen; die wirklichen Lösungstemperaturen weichen im Mittel um  $\pm 60^\circ\text{C}$  von  $\overline{T_L}$  ab. Aus Abb. 5 entnimmt man für eine Abweichung  $\Delta T_L$  von  $\overline{T_L} = 900^\circ\text{C}$  eine Abweichung  $\Delta T_A$  von  $\overline{T_A} = 800^\circ\text{C}$ . Die Werte

$$T_A' = \overline{T_A} + \Delta T_A$$

sind in Abb. 6 gegen den Logarithmus von  $p_{O_2}$  aufgetragen.

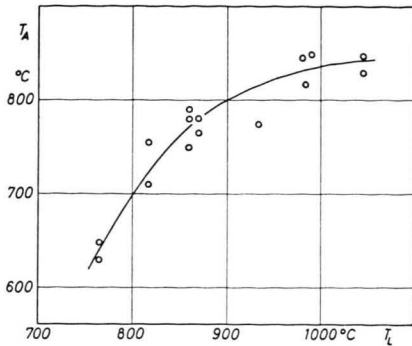


Abb. 5. Die Beladung mit Sauerstoff ( $p_{O_2} = 1,0 \cdot 10^{-4}$  Torr) bei der Temperatur  $T_L$  führt zur  $Cu_2O$ -Ausscheidung bei der Temperatur  $T_A$ .

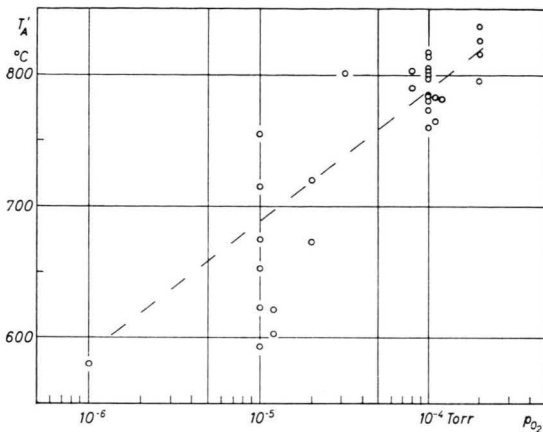


Abb. 6. Abhängigkeit der Ausscheidungstemperatur  $T_A'$  vom Sauerstoffpartialdruck  $p_{O_2}$  während der Lösung.

γ) Die Ausscheidungstemperatur ist von der Lösungszeit  $t_L$  unabhängig, wenn  $t_L \gg 3$  min ist. Für  $t_L < 3$  min treten nur wenige Ausscheidungen bei  $T < T_A$  auf, oder es kommt überhaupt nicht zu einer Ausscheidung.

δ) Diese Versuche wurden mit Abkühlgeschwindigkeiten zwischen  $-20$  °C/min und  $-7000$  °C/min durchgeführt. Langsame Abkühlungen erfolgten mit konstanter Abkühlgeschwindigkeit. Die schnellste Abkühlung des Kristalls erhält man beim Abschalten des Heizstroms; dabei ändert sich die Temperatur und damit auch die Abkühlgeschwindigkeit exponentiell mit der Zeit. In diesem Fall wurde die Abkühlgeschwindigkeit in der Nähe der Ausscheidungstemperatur angegeben. Sie betrug bei Kristallen, die auf einer  $Al_2O_3$ -Platte gezüchtet worden waren,  $-1500$  °C/min, bei direkt auf Wolframband entstandenen  $-7000$  °C/min.

Wenn während des Abkühlens der Lösungsdruck aufrechterhalten wird, ist die Ausscheidungstemperatur von der Abkühlgeschwindigkeit unabhängig. Wird bei Abkühlbeginn auf  $5 \cdot 10^{-6}$  Torr abgepumpt, so erhält man für Abkühlgeschwindigkeiten mit Beträgen größer als  $500$  °C/min die gleichen Ausscheidungstemperatu-

ren wie beim Abkühlen unter höherem Druck. Die umgebende Atmosphäre spielt also keine Rolle; der für die  $Cu_2O$ -Bildung notwendige Sauerstoff stammt aus dem Kupferkristall. Auf  $Al_2O_3$  und auf Wolframband entstandene Kristalle verhalten sich gleich.

Für kleine Abkühlgeschwindigkeiten um  $-40$  °C/min dagegen erhält man jetzt kleinere Ausscheidungstemperaturen als beim Abkühlen unter höherem Druck. Direkt auf Wolframband entstandene Kristalle zeigen keine Ausscheidungen, sondern nur einige Stufen; im wesentlichen bleibt ihre Oberfläche unverändert. Die Aufzehrung des Sauerstoffs im Kristall durch das Wolframband erfolgt offenbar schneller als das Absinken der Temperatur. Bei kleinen Abkühlgeschwindigkeiten muß man ferner damit rechnen, daß auch Sauerstoff aus der Atmosphäre zur  $Cu_2O$ -Bildung beiträgt. Deshalb wurden einige Kristalle bei Luftdrücken zwischen  $10^{-4}$  und  $10^{-3}$  Torr langsam aufgeheizt; bei  $p_L \geq 3,5 \cdot 10^{-4}$  Torr Luft entstanden  $Cu_2O$ -Kristallite auf der Oberfläche durch Reaktion mit dem Sauerstoff aus der Atmosphäre. Bei  $p_L \geq 3,5 \cdot 10^{-4}$  Torr Luft und  $|dT/dt| < 500$  °C/min trägt also der Sauerstoff aus der Atmosphäre mit zur  $Cu_2O$ -Bildung bei. Das  $Cu_2O$  verliert mit steigendem Druck und fallender Abkühlgeschwindigkeit allmählich den Charakter einer Ausscheidung und wird zur diskontinuierlichen Anlaufschrift<sup>6</sup>. Bei  $p_L < 3,5 \cdot 10^{-4}$  Torr Luft oder  $|dT/dt| > 500$  °C/min entsteht das  $Cu_2O$  nur durch Ausscheidung.

### c) Der Ort der Ausscheidung

Im allgemeinen entstehen die Ausscheidungen an nicht sichtbar bevorzugten Stellen der Kupferoberfläche. Wenn sich jedoch chemische Verunreinigungen auf der Oberfläche befinden, etwa eine „Schlacke“, die bei der Kristallherstellung von der Phasengrenze nicht weggeschoben wurde<sup>4</sup>, oder ein Staubeilchen, so wachsen eine oder mehrere  $Cu_2O$ -Nadeln von dieser Stelle aus, und zwar schon etwas oberhalb der sonst beobachteten Ausscheidungstemperatur; bis zu 60 sec später erfolgt dann die allgemeine Ausscheidung an anderen Stellen der reinen Kupferoberfläche. Dieses entspricht der Beobachtung von MENZEL und NIEDERAUER<sup>19</sup> über die Intensivierung der diskontinuierlichen Oxydation von Kupfer durch die Anwesenheit bestimmter Chemikalien auf der Kupferoberfläche.

Eine bevorzugte Ausscheidung an Gitterbaufehlern erfolgt nicht. Ein Kristall wurde durch einen Körnerschlag in unmittelbarer Nähe eines (113)-Pols stark verformt und anschließend damit ein Ausscheidungsversuch mit hoher Abkühlgeschwindigkeit gemacht: die ausgeschiedenen  $Cu_2O$ -Nadeln hatten eine normale Kristallzahldichte und ordneten sich in

<sup>19</sup> E. MENZEL u. K. NIEDERAUER, Acta Met. (im Druck).

der gewohnten Weise (s. Abschn. d) um den  $\{113\}$ -Pol an bis unmittelbar an den von dem Körner aufgeworfenen Wall heran. Ein ähnliches Ergebnis erhielt YOUNG<sup>20</sup> bei der diskontinuierlichen Oxydation von Kupferkristallen ohne Zulegierungen: zwischen den Grübchen einer Versetzungsätzung und den Stellen, wo sich Oxydkeime gebildet hatten, war keine Korrelation festzustellen.

#### d) Morphologie und Kinetik

Form, Anordnung und Wachstumsgeschwindigkeit der ausgeschiedenen  $\text{Cu}_2\text{O}$ -Kristallite und die damit im Zusammenhang auftretende Oberflächenmodellierung hängen nur von der Abkühlgeschwindigkeit ab.

a) Bei hohen Abkühlgeschwindigkeiten ( $|dT/dt| > 500^\circ\text{C}/\text{min}$ ) ordnet sich nadelförmiges  $\text{Cu}_2\text{O}$  auf Kreisen um die  $\{113\}$ -Pole des Kupferkristalls an (Abb. 7). Die Länge der Nadeln beträgt im Durchschnitt  $100\ \mu$ ; es wurden aber auch bis zu  $800\ \mu$  lange Nadeln beobachtet, vor allem in Polnähe, so daß sich solche langen Nadeln fast völlig zu einem Kreis schließen. Diese Anordnung erstreckt sich bis in ungefähr  $15^\circ$  Entfernung von diesem Pol, in Richtung zum  $\{111\}$ -Pol meist noch etwas weiter. In einem kleinen Gebiet um den  $\{111\}$ -Pol erscheinen oft dreizählige dendritische Sterne mit ungefähr  $20\ \mu$  langen Strahlen, die in Richtung auf die  $\{100\}$ -Pole weisen. Auf dem Rest der Kupferoberfläche scheidet sich das  $\text{Cu}_2\text{O}$  in Form geometrisch ungeordneter dendritischer Kristallite aus<sup>2</sup>. Die Breite der Nadeln liegt in allen Fällen bei 1 bis  $5\ \mu$ , ihre Dicke in der Größenordnung  $0,1\ \mu$ . Abb. 8 zeigt eine Übersichtsaufnahme eines solchen Kristalls. Diese Aufnahme verdanke ich Herrn cand. phys. K. NIEDERAUER; sie entstand mit diffuser Beleuchtung<sup>21</sup>.

Ähnliche Formen von  $\text{Cu}_2\text{O}$ -Kristalliten sind bei der diskontinuierlichen Oxydation<sup>1, 6</sup> von Kupfer-einkristallen aufgetreten. Die auf Kreisen um  $\text{Cu}\{113\}$  angeordneten  $\text{Cu}_2\text{O}$ -Kristallite sind dort aber breiter und besitzen auf ihrer konkaven Seite eine Fiederung. Statt der Sterne befinden sich dort auf den  $\text{Cu}\{111\}$ -Polen  $\text{Cu}_2\text{O}$ -Kristallite in Form von gleichseitigen Dreiecken.

Um die ausgeschiedenen Kristallite zeigen sich „Höfe“ von Kupferstufen, wie sie in Abschn. 2 b) beschrieben worden sind. Die Dichte der Stufen beträgt 300 bis 500 Stufen pro mm; das modellierte

Oberflächengebiet erstreckt sich bis in 1 bis  $10\ \mu$  Entfernung von den  $\text{Cu}_2\text{O}$ -Kristalliten. Der Rest der Kupferoberfläche ist glatt wie unmittelbar nach der Herstellung des Kristalls. Die Ausscheidungen entstehen in ungefähr 1 sec; zur selben Zeit bildet sich auch die Oberflächenmodellierung in ihrer Umgebung.

$\beta$ ) Bei mittleren Abkühlgeschwindigkeiten, d. h. im Bereich  $-80^\circ\text{C}/\text{min} < dT/dt < -20^\circ\text{C}/\text{min}$ ,

treten sowohl lange Kupferstufen auf wie auch die eben beschriebenen Ausscheidungen von  $\text{Cu}_2\text{O}$  mit Stufenhöfen. Zunächst bilden sich ab etwa  $900^\circ\text{C}$  einzelne lange Stufen. Wenn die Temperatur bis  $T_A$  abgesunken ist, entstehen an statistisch auf der Kristalloberfläche verteilten Stellen kurze Stufen und etwa gleichzeitig in der Nähe solcher Stufen dendritische  $\text{Cu}_2\text{O}$ -Kristallite. Ausgezeichnete geometrische Formen des  $\text{Cu}_2\text{O}$ , wie sie bei höheren Abkühlgeschwindigkeiten auftreten, finden sich in diesem Fall nirgends. Anschließend wächst das  $\text{Cu}_2\text{O}$  weiter, insbesondere die Breite, und es bilden sich weitere kurze Stufen, so daß auch hier schließlich die ausgeschiedenen Kristallite von Stufenhöfen umgeben sind (Abb. 9). Die Höfe sind bei mittleren Abkühlgeschwindigkeiten etwas dichter mit Stufen besetzt (500 bis 1000 Stufen pro mm) und erstrecken sich bis in Entfernungen von 20 bis  $40\ \mu$  von der Ausscheidung (Abb. 10). Die  $\text{Cu}_2\text{O}$ -Kristallite sind nur wenig breiter als die bei schneller Abkühlung entstandenen. In Bereichen, wo sich dichtliegende Stufen gebildet haben, lagert sich das bei der Ausscheidung entstehende  $\text{Cu}_2\text{O}$  oft auch als Dekoration an die Stufen an.

Die Erscheinung bei mittlerer Abkühlgeschwindigkeit stellt eine Übergangsform dar zwischen den beiden Extremfällen der Bildung langer, dichtliegender Stufen auf fast der gesamten Kupferoberfläche bei sehr langsamer Abkühlung und der Ausscheidung von  $\text{Cu}_2\text{O}$  bei schneller Abkühlung, wobei der größte Teil der Kupferoberfläche unverändert glatt bleibt. Zwischen den drei beschriebenen Formen existieren allmähliche Übergänge.

$\gamma$ ) Mit fallender Abkühlgeschwindigkeit wird auch die Anzahl der ausgeschiedenen  $\text{Cu}_2\text{O}$ -Kristallite geringer und schließlich Null. Gleichzeitig wächst die Neigung zur Stufenbildung. Abb. 11 gibt eine sche-

<sup>20</sup> F. W. YOUNG, Acta Met. **8**, 117 [1960].

<sup>21</sup> E. MENZEL u. M. OTTER, Photogr. u. Wissensch. (AGFA-Mitteilungen) **8**, 9 [1959].



matische Übersicht über die beobachteten Erscheinungen.

**Lösung von Sauerstoff in Kupfer:**  $p_L = 10^{-5}$  bis  $10^{-3}$  Torr Luft,  
 $T_L = 800$  bis  $1000^\circ\text{C}$ ,  $t_L = 20$  min

**Oberflächenausscheidungen von  $\text{Cu}_2\text{O}$ :**

$$T_A = f(p_L, T_L, \frac{dT}{dt}); T_A^* \text{ wenn } p_L^*, T_L^*, t_L \gg 3 \text{ min}$$

$$\text{Gestalt} = f(\eta, \chi, \frac{dT}{dt})$$

$$-7000^\circ/\text{min} < \frac{dT}{dt} < -500^\circ/\text{min} \quad -80^\circ/\text{min} < \frac{dT}{dt} < -20^\circ/\text{min} \quad -10^\circ/\text{min} < \frac{dT}{dt} < 0$$

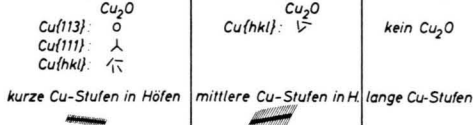


Abb. 11. Schema der Entmischungsvorgänge im System Kupfer–Sauerstoff.

#### e) Orientierungsbestimmung

Die Orientierung der ausgeschiedenen  $\text{Cu}_2\text{O}$ -Kristallite wurde mit Elektronenbeugungsaufnahmen in Reflexion bestimmt. Die Orientierungsbeziehungen sind dieselben wie die von kontinuierlichen<sup>18</sup> und diskontinuierlichen<sup>6</sup> Anlaufschichten zum Mutterkupfer. Auch der in der älteren Arbeit<sup>18</sup> ausführlich diskutierte Verkipfungswinkel  $\delta$  hat im Rahmen der

Meßgenauigkeit von  $\pm 3^\circ$  die gleiche Größe, die dort gemessen worden ist. Ähnliche Verhältnisse findet man bei dünnen NiO-Schichten auf Ni-Einkristallen<sup>22</sup> und  $\text{W}_2\text{C}$  auf Kupfereinkristallen<sup>23</sup>.

## 4. Übersicht über thermodynamische Eigenschaften des Systems Kupfer–Sauerstoff

### a) Das Zustandsdiagramm

Für die vorliegenden Untersuchungen interessiert nur die kupferreiche Seite des Zustandsdiagramms bis maximal 0,01 Gew.-% Sauerstoff. Die Abgrenzung des Mischkristallgebiets ( $\alpha$ -Phase) gegen die Mischungslücke, wo sauerstoffgesättigte Kupferkristalle neben Kupfer(I)oxyd beständig sind, erfolgte nach Messungen von PHILLIPS u. SKINNER<sup>24</sup>, BAKER<sup>25</sup> (chemische Analyse) und HESS u. PAWLEK<sup>26</sup> (elektrische Leitfähigkeit) und nach Angaben von BUTTS<sup>27</sup> (Abb. 12). Ältere Werte von HANSON, MARRYOT u. FORD<sup>28</sup>, ALLEN u. STREET<sup>29</sup> und RHINES u. MATHEWSON<sup>30</sup> gelten heute als zu hoch<sup>31</sup>.

### b) Dissoziationsdampfdruck des Kupfer(I)oxyds

Zu jedem Punkt der Sättigungskonzentrationskurve (Grenzkurve zwischen den Gebieten  $\alpha$  und  $\alpha + \text{Cu}_2\text{O}$  in Abb. 12) gehört ein bestimmter Wert des Sauerstoffpartialdrucks der umgebenden Atmosphäre, der Dissoziationsdampfdruck  $p_{\text{Diss}}$  des  $\text{Cu}_2\text{O}$ . Die Literatur-

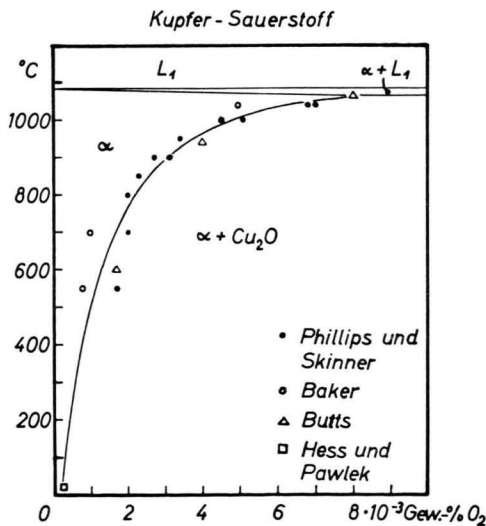


Abb. 12. Ausschnitt aus dem Zustandsdiagramm.

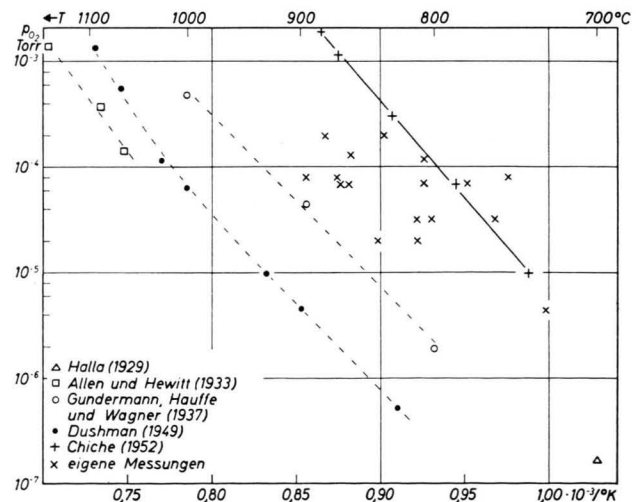


Abb. 13. Dissoziationsdampfdruck des  $\text{Cu}_2\text{O}$ .

<sup>22</sup> M. OTTER, Z. Naturforsch. **14 a**, 355 [1959].

<sup>23</sup> CHR. MENZEL-KOPP, Z. Naturforsch. **12 a**, 1003 [1957].

<sup>24</sup> A. PHILLIPS u. E. N. SKINNER, Trans. Amer. Inst. Met. Engrs. **143**, 301 [1941].

<sup>25</sup> W. A. BAKER, Trans. Amer. Inst. Met. Engrs. **143**, 301 [1941].

<sup>26</sup> E. G. HESS u. F. PAWLEK, Z. Metallk. **50**, 57 [1959].

<sup>27</sup> A. BUTTS, Copper, Reinhold Publishing Corp., New York 1954.

<sup>28</sup> D. HANSON, C. MARRYOT u. G. W. FORD, J. Inst. Met. **30**, 197 [1923].

<sup>29</sup> N. P. ALLEN u. A. C. STREET, J. Inst. Met. **51**, 235 [1933].

<sup>30</sup> F. N. RHINES u. C. H. MATHEWSON, Trans. Amer. Inst. Met. Engrs. **111**, 337 [1934].

<sup>31</sup> I. PFEIFFER, private Mitteilung.

angaben über diese Größe (HALLA<sup>32</sup>, ALLEN u. HEWITT<sup>33</sup>, GUNDERMANN, HAUFFE u. WAGNER<sup>34</sup> und DUSHMAN<sup>35</sup>) weichen z. Tl. um mehr als zwei Zehnerpotenzen voneinander ab (Abb. 13), da  $p_{\text{Diss}}$  meist aus der nur mit mäßiger Genauigkeit bekannten Dissoziationswärme des  $\text{Cu}_2\text{O}$  oder aus EMK-Messungen berechnet wird und sehr empfindlich von diesen Meßwerten abhängt. Die sichersten Angaben sind wohl die von CHICHE<sup>36</sup>, der Sauerstoffpartialdrucke über oxydierten Kupfer–Gold-Legierungen gemessen hat.

Eigene Messungen, die allerdings keine große Genauigkeit besitzen, stimmen damit leidlich überein (Abb. 13). Sie wurden durchgeführt mit einer direkten Messung von  $p_{\text{Diss}}$ : bei einem bestimmten Luftdruck wurde der Kristall aufgeheizt und seine Temperatur gemessen, wenn die  $\text{Cu}_2\text{O}$ -Kristallite sich auflösten (Beobachtung mit dem Hochtemperatur-Mikroskop). Durch diese Messung sollte nur geprüft werden, ob die verwendete Versuchsführung den Sauerstoffpartialdruck, bei dem Dissoziation des  $\text{Cu}_2\text{O}$  eintritt, wesentlich beeinflusst.

Die Sauerstoffkonzentration  $c$  im Kupfer bei Sauerstoffpartialdrücken  $p_{\text{O}_2} < p_{\text{Diss}}$  ist bisher nicht gemessen worden. Auch Angaben über den Aktivitätskoeffizienten von Sauerstoff in Kupfer, aus denen man  $c$  berechnen könnte, liegen nicht vor.

## 5. Diskussion der Ergebnisse

*a)* Die Versuche mit mittlerer und hoher Abkühlgeschwindigkeit zeigen, daß zwischen der Bildung von Stufen auf der Kupferoberfläche und den Oberflächenausscheidungen ein enger Zusammenhang besteht. Diese Beobachtung und das Temperatur-Zeit-Verhalten der Stufenbildung (Abschn. 2 a) legen die Vermutung nahe, daß diese Erscheinung eine Vor-Ausscheidung von Sauerstoff anzeigt, ähnlich der Bildung von GUINIER–PRESTON-Zonen in Al–Cu-Legierungen. Die mikroskopisch sichtbaren Stufen wären dann als Aufstauung über die Oberfläche wandernder atomarer Stufen vor Hindernissen zu deuten; die Bewegung dieser atomaren Stufen könnte durch das von der Vor-Ausscheidung erzeugte Spannungsfeld hervorgerufen werden. Eine ganz ähnliche Erklärung für die in einer oxydierenden Atmosphäre auftretenden Oberflächenmodellierungen auf Metallkristallen durch wandernde atomare Stufen gab

FRANK<sup>37</sup> und daran anknüpfend HONDROS und MOORE<sup>16</sup>. Andere Autoren<sup>14, 38, 39</sup> sahen die Ursache der Stufenbildung in einer Änderung der spezifischen Oberflächenenergie mit der Orientierung der Oberfläche. Diese Deutung kommt für die beim Abkühlen entstehenden Kupferstufen nach Abschn. 2 b) nicht in Betracht, es sei denn, daß die Oberflächenenergie stark temperaturabhängig ist, wie STRANSKI<sup>40</sup> angenommen hat. Danach wäre das Kubooktaeder die Gleichgewichtsform des kubisch flächenzentrierten Kupfers bei tiefer Temperatur. MENZEL<sup>11</sup> vermutete, daß sich diese Form beim Abkühlen in den Kupferterrassen andeutet, wenn ein ausreichender Sauerstoffgehalt die notwendige Oberflächendiffusion begünstigt. Eine kritische Gegenüberstellung von Versuchen zur Oberflächenmodellierung auf Metallkristallen und ihrer Deutungen findet sich in<sup>41</sup>.

*β)* Thermodynamisch wird eine Vor-Ausscheidung beschrieben durch negative Diffusion. DEHLINGER<sup>42</sup> gab dafür die Theorie.

Ein ausgedehntes Gebiet erhöhter Konzentration ebnet sich bei Diffusion mit positivem Diffusionskoeffizienten erst nach längerer Zeit ein als ein kleineres Gebiet erhöhter Konzentration. Analoge Verhältnisse liegen bei negativem Diffusionskoeffizienten vor, da die Diffusionsgleichung gegen Zeitumkehr bei gleichzeitigem Ersetzen von  $D$  durch  $-D$  invariant ist. Bei kleiner Abkühlgeschwindigkeit müßten die durch die Stufenhöhe markierten Gebiete erhöhter Sauerstoffkonzentration also größer werden als bei hoher Abkühlgeschwindigkeit. Dem entspricht der experimentelle Befund (Abschn. 3 d).

*γ)* Im Innern der Stufenhöfe erfolgt dann die eigentliche, diskontinuierliche Ausscheidung, deren treibende Kraft die Erniedrigung der chemischen Energie des Systems durch die Bildung von  $\text{Cu}_2\text{O}$  ist. Ein kleiner Teil dieser Energie dient zum Aufbringen der Verzerrungsenergie, die sich aus dem Energieaufwand zur Bildung der Grenzflächen und der elastischen Energie zur Deformation der Kristallgitter zusammensetzt. Die elastische Energie wird nach NABARRO<sup>43</sup> zu einem Minimum, wenn die Aus-

<sup>32</sup> F. HALLA, Z. anorg. Chem. **180**, 83 [1929].

<sup>33</sup> N. P. ALLEN u. T. HEWITT, J. Inst. Met. **51**, 257 [1933].

<sup>34</sup> J. GUNDERMANN, K. HAUFFE u. C. WAGNER, Z. phys. Chem. B **37**, 148 [1937].

<sup>35</sup> S. DUSHMAN, Vacuum Technique, S. 808 f., New York, John Wiley and Sons, Inc.; London, Chapman and Hall, Limited; Second Printing 1949.

<sup>36</sup> P. CHICHE, Ann. Chim. (12) **7**, 361 [1952].

<sup>37</sup> F. C. FRANK, Growth and Perfection of Crystals, S. 411 (hrsg. von R. H. DOREMUS, B. W. ROBERTS u. D. TURNBULL), John Wiley, New York 1958.

<sup>38</sup> J. BÉNARD u. J. MOREAU, J. Inst. Met. **83**, 87 [1955].

<sup>39</sup> N. A. GJOSTEIN, Acta Met. **7**, 812 [1959].

<sup>40</sup> I. N. STRANSKI, Z. Phys. **119**, 22 [1942].

<sup>41</sup> W. STÖSSEL, Acta Met. **9**, 522 [1961].

<sup>42</sup> U. DEHLINGER, Z. Phys. **102**, 633 [1936].

<sup>43</sup> F. R. N. NABARRO, Proc. Roy. Soc., Lond. A **175**, 519 [1940].

scheidungen Platten- oder Nadelform haben. Die bevorzugte Wachstumsrichtung ist nach BAKER, BRANDON und NUTTING<sup>44</sup> diejenige, in der der kleinste Fehlpaß zwischen dem Gitter der Ausscheidung und dem der Matrix auftritt. Die  $\text{Cu}_2\text{O}$ -Nadeln wachsen bevorzugt auf Kreisen um  $\text{Cu}\{113\}$ ; in dieser Richtung tritt nach<sup>6</sup> gerade der kleinste Fehlpaß auf. Hier stimmen die Abstände der am dichtesten mit Metallatomen besetzten Gitterketten von Kupfer und  $\text{Cu}_2\text{O}$  bis auf 0,9% überein. Die beobachtete Form und Orientierung des bei schneller Abkühlung in der Nähe der  $\{113\}$ -Pole entstandenen  $\text{Cu}_2\text{O}$  läßt sich demnach als Folge einer möglichst guten geometrischen Anpassung der beiden Gitter aneinander verstehen.

δ) Um abzuschätzen, ob die beobachtete Menge des entstandenen  $\text{Cu}_2\text{O}$  in Einklang mit den in Abschn. 4 a) angegebenen Daten steht, muß man zunächst den Verlauf der Sauerstoffkonzentration im Kupfer berechnen. Die numerischen Ergebnisse für 900 °C ( $D = 1 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{sec}$ , nach RANSLEY<sup>45</sup>) und für einen Radius der Kristallkugel von 2 mm sind in Abb. 14 graphisch dargestellt.  $c_0$  ist die konstante Sauerstoffkonzentration an der Kristalloberfläche.

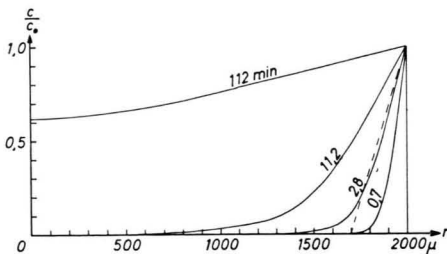


Abb. 14. Errechnete Verteilung des gelösten Sauerstoffs im Kupferkristall. Parameter: Temperzeit in Minuten.

Der beobachtete mittlere Abstand der  $\text{Cu}_2\text{O}$ -Nadeln beträgt bei schneller Abkühlung 40  $\mu$ . Danach trägt Sauerstoff aus einer 20  $\mu$ -Umgebung zur Bildung eines  $\text{Cu}_2\text{O}$ -Kristallites bei. Die größte Tiefe  $\Delta r$ , aus der heraus Sauerstoff noch zur Oberflächenausscheidung beiträgt, wird in der gleichen Größen-

ordnung liegen. Nach Abb. 14 ist bis  $\Delta r = 20 \mu$  für die verwendeten Lösungszeiten  $t_L > 3 \text{ min}$  die Sauerstoffkonzentration größer als  $0,93 c_0$ . Man kann also für Abschätzungen mit einer tiefenunabhängigen Oberflächenkonzentration rechnen. Die Abschätzung zeigt, daß die Menge des Sauerstoffs in einer solchen 20  $\mu$ -Umgebung einer später ausgeschiedenen  $\text{Cu}_2\text{O}$ -Nadel (mit  $c_0 = 3 \cdot 10^{-5}$  für  $T_L = 900^\circ \text{C}$  berechnet) vor der Ausscheidung in der gleichen Größenordnung liegt wie der Sauerstoffgehalt des später ausgeschiedenen  $\text{Cu}_2\text{O}$ .

Bei langsamer Abkühlung wird weniger  $\text{Cu}_2\text{O}$  ausgeschieden; die Sauerstoffkonzentration sinkt also in der Nähe der Kupferoberfläche während des Versuchs ab. Dies ist am einfachsten zu diskutieren für den Fall, daß bei Abkühlbeginn auf  $5 \cdot 10^{-6}$  Torr abgepumpt wird; dann kann man annehmen, daß keine weitere Sauerstoffzufuhr von außen erfolgt. Andererseits kann nach FAST<sup>46</sup> auch kein Sauerstoff den Kristall verlassen; der Sauerstoff verschwindet also aus der Kristalloberfläche durch Diffusion in das Kristallinnere. Um dies zu beschreiben, muß man eine Lösung  $c(r, t)$  der Diffusionsgleichung suchen, die bei Abkühlbeginn eine Funktion aus Abb. 14 liefert und außerdem die Konstanz der Gesamtmenge des gelösten Sauerstoffs und die Temperaturabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten berücksichtigt. Für eine überschlägige Rechnung wurde die Funktion  $c(r)$  durch die in Abb. 14 gestrichelt eingezeichnete Gerade approximiert.  $c(r, t)$  wurde numerisch ausgewertet für eine Abkühlung von 900 auf 700 °C. Danach ist bei 700 °C die Konzentration an der Oberfläche bei einer Abkühlgeschwindigkeit von  $-40^\circ \text{C}/\text{min}$  auf  $0,8 c_0$  abgesunken und bei  $-10^\circ \text{C}/\text{min}$  auf  $0,5 c_0$ ; im letzten Fall bleibt der Zustand des Kristalls also in der Nähe der Grenzkurve zwischen den Gebieten  $\alpha$  und  $\alpha + \text{Cu}_2\text{O}$  in Abb. 12. Dieses entspricht der Beobachtung, daß beim langsamen Abkühlen keine  $\text{Cu}_2\text{O}$ -Ausscheidungen auftreten.

Herrn Prof. Dr. E. MENZEL danke ich sehr für die Anregung zu dieser Arbeit und für viele Diskussionen.

<sup>44</sup> G. R. BAKER, D. G. BRANDON u. J. NUTTING, Phil. Mag. 4, 1339 [1959].

<sup>45</sup> C. E. RANSLEY, J. Inst. Met. 65, 147 [1939].

<sup>46</sup> J. D. FAST, Philips techn. Rundsch. 7, 73 [1942].