

dung<sup>3,4</sup>. Im Brennpunkt II zündete die Entladung von selbst bis hinauf zu einem maximalen Zünddruck von 35 Torr. Sie hat eine grob kugelförmige Gestalt von etwa 5 cm Durchmesser und mehrere räumlich verteilte Nebenmaxima. Die Begrenzung dieser frei im Raume stehenden Gasentladung kommt dadurch zustande, daß die durch Beugung bestimmte, elektrische Feldstärke vom Brennpunkt II aus nach allen Seiten hin kleiner wird, bis sie zur Entladung nicht mehr ausreicht. Steigerte man den Druck durch Lufteinlaß, so brannte die Entladung bei kleiner werdendem Durchmesser noch bis zu einem Druck von 85 Torr, wobei ihr Durchmesser 1,5 cm betrug. Bei noch höherem Druck erlosch die Ent-

ladung. Vom maximalen Zünddruck 35 Torr zu niedrigeren Drucken übergehend beobachtet man eine intensivere und unruhig werdende Entladung. Bei 12 Torr begannen sich auf der äußeren Oberfläche der Glaskugel um den Brennpunkt I Entladungen zu bilden, die bei weiterer Druckverminderung sehr intensiv wurden. Hierdurch wurde jedoch die Entladung im Brennpunkt II kaum gestört, was auf die geringe optische Dicke der Entladungen hinweist. Die Erzeugung einer stehenden Welle war bisher nicht möglich, da noch kein abstimmbares Magnetron zur Verfügung stand; die Wellenlängen der Eigenfrequenzen des Ellipsoids unterscheiden sich im 3 cm-Gebiet nur um 1,7 mm.

<sup>3</sup> H. KLEINWÄCHTER u. J. GEERK, *Electronics*, April 15, 83 [1960].

<sup>4</sup> J. GEERK u. H. KLEINWÄCHTER, *Z. Phys.* **159**, 378 [1960].

## „Spaltstrukturen“ auf NaCl-Einkristallen<sup>1</sup>

Von H. BETHGE, G. KÄSTNER und M. KROHN

Arbeitsstelle für Elektronenmikroskopie  
der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin  
und Institut für experimentelle Physik der Universität  
Halle/Saale

(*Z. Naturforsch.* **16 a**, 321–323 [1961]; eingegangen am 7. Februar 1961)

Wegen der bekannten Schwierigkeiten zur Erklärung der Kristallsplattung sind Untersuchungen zur submikroskopischen Struktur von Spaltflächen von besonderem Interesse, und es sind zahlreiche elektronenmikroskopische Beobachtungen zur Spaltstruktur bekannt geworden. In jüngster Zeit gewannen besonders Untersuchungen an einigen Ionenkristallen an Bedeutung. Durch Anwendung besonderer Präparationsverfahren gelingt es bei diesen Kristallen, Spaltstrukturen abzubilden, deren Stufenhöhe im Grenzfall nur einen Netzebenenabstand zu betragen braucht. Diese besonderen Präparationsverfahren, die den üblichen Abdruckverfahren deutlich überlegen sind, wurden kürzlich in ihrem Leistungsvermögen beschrieben<sup>2</sup>. Es ist einmal das Verfahren der Golddekoration<sup>3</sup> und zum anderen die Methode der Aufdampfung von gleicher Substanz wie der Kristall<sup>4</sup>. Mit beiden Verfahren aufgefundene „Spaltstrukturen“ zeigen gekrümmt verlaufende, meist etwa parallele Anordnungen bildende Stufen, die in der Regel nur einen oder zwei Netzebenenabstände hoch sind. Abb. 1 \* zeigt die typische Erscheinung auf einer {100}-Spaltfläche eines NaCl-Kristalles, abgebildet mit der Methode der Golddekoration. Der Kristall wurde hier – wie auch bei allen anderen bisher bekannt gewordenen Untersuchungen – in freier Atmosphäre gespalten.

Im Zusammenhang mit Untersuchungen zur Plastizität von NaCl-Kristallen wurde eine Vakuum-Apparatur entwickelt, die eine Temperung, Spaltung, Plastizierung

und nachfolgende Präparation erlaubt, ohne daß zwischen den einzelnen Manipulationen die Anlage belüftet zu werden braucht. Die damit unter Hochvakuum erhaltenen Spaltstrukturen zeigten nun überraschend ein völlig anderes Bild als in Abb. 1 gezeigt. Abb. 2 gibt für diese Strukturen ein Beispiel. Zwischen größeren Spaltstufen, die etwa dem vom Lichtmikroskop her gewohnten Bild der Spaltfläche entsprechen, sind zahlreiche, im Mittel einige  $\mu$  lange gerade Stufen zu erkennen, die miteinander durch kürzere Stufen verbunden sind. Beide Stufen bilden so jeweils ein „blitzartiges“ Muster. Der eingeschlossene Winkel ist zwar innerhalb eines Bereiches von einigen  $\mu^2$  annähernd konstant, schwankt aber zwischen den Bereichen und von Versuch zu Versuch. Offenbar hängt der Winkel von der örtlichen Reißgeschwindigkeit ab. Diese Strukturen sollen als „elementare Spaltstruktur“ bezeichnet werden; sie ist charakteristisch als Spaltstruktur der von größeren Spaltstufen freien Bereiche der Spaltfläche. Die Höhe der Stufen der elementaren Spaltstruktur beträgt nur einen oder wenige Netzebenenabstände.

Um die Diskrepanz zwischen den bei der Spaltung in freier Atmosphäre erhaltenen Strukturen und den unter Vakuum erzielten Spaltstrukturen zu erklären, wurde unter Benutzung der Vakuumapparatur die Spaltung unter variierter umgebender Gasatmosphäre durchgeführt. Es zeigte sich, daß unter den Bedingungen verschiedener trockener Gase – auch unter sorgfältig getrockneter Luft – immer die Spaltstrukturen der Vakuumsplattung entstehen; erst die Anwesenheit von Wasserdampf reproduzierte die bislang als „Spaltstrukturen“ beschriebenen Oberflächenstrukturen gemäß Abb. 1. Der Einfluß des Wasserdampfes war auch dadurch leicht nachzuweisen, daß nach einer unter Vakuum durchgeführten Spaltung der Kristall für eine kurze Zeit der freien Atmosphäre ausgesetzt wurde. Es sind jetzt wiederum die in Abb. 1 gezeigten Strukturen aufzufinden.

<sup>1</sup> Die hier mitgeteilten Ergebnisse wurden erstmals auf dem 5. Intern. Kongreß der International Union of Crystallography in Cambridge (August 1960) bekanntgemacht.

<sup>2</sup> H. BETHGE, *Phys. Bl.* **16**, 223 [1960].

<sup>3</sup> G. A. BASSETT, *Phil. Mag.* **3**, 1042 [1958].

<sup>4</sup> H. BETHGE u. V. SCHMIDT, *Z. Naturforsch.* **14 a**, 307 [1959].

\* Abb. 1 bis 4 auf Tafel S. 322 a, b.



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.

Zur Erklärung des Einflusses des Wasserdampfes und damit der Luftfeuchtigkeit bei der Ausführung der Spaltung in freier Atmosphäre scheint folgende Vorstellung durch das Experiment bestätigt. Auf die erzeugte Spaltfläche kondensiert innerhalb einer kurzen Zeit eine dünne Wasserschicht. Diese löst den Kristall in einer dünnen Oberflächenschicht an, so daß der Kristall mit seiner eigenen gesättigten Lösung bedeckt ist. Wird nun der Kristall zur Aufdampfung des Abdruckfilmes unter Vakuum gebracht und auf 100 °C erwärmt, dann erfolgt mit Beginn der Evakuierung die Verdampfung des Wassers und schließlich ein Aufwachsen der zuvor gelösten Kristallbausteine. Die in Abb. 1 abgebildeten Stufen begrenzen also Wachstumslamellen, die gemäß vorstehender Erklärung gebildet wurden<sup>5</sup>. Schwierig zu beantworten ist die Frage nach der Dicke der angelösten Oberflächenschicht. Abgesehen von der Abhängigkeit von der Konzentration des Wasserdampfes und der Einwirkzeit — hierauf wird nachfolgend noch eingegangen — ist die Lösungsschicht nicht in homogener Dicke über der Kristalloberfläche verteilt. An bestimmten Zentren ist diese Schicht tröpfchenartig verstärkt. Ein Befund, der leicht — wenn auch unter gröberen Bedingungen — mit dem Lichtmikroskop nachzuprüfen ist. Wird während der Betrachtung die Kristalloberfläche angehaucht, dann sind Tröpfchen zu beobachten, die nach dem Verdunsten und erneuten Anhauchen stets an der gleichen Stelle entstehen. Als Zentren bevorzugter Tröpfchenbildung können z. B. Knicke im Verlauf größerer Spaltstufen wirken, oder in von größeren Strukturen freien Bereichen auch die Durchstoßpunkte von Versetzungen.

Zur Stützung der vorstehenden Erklärung wurden in weiteren Experimenten die Bedingungen zum Einfluß des Wasserdampfes aufgesucht, unter denen einmal eine gerade erste Beeinflussung festzustellen ist, zum anderen eine solche, hinreichend definierte Einwirkung des Wasserdampfes stattfindet, die nachfolgend ein ausgeprägtes Wachstum hervorruft.

Zum Nachweis einer ersten Beeinflussung der elementaren Spaltstruktur erfolgte die Kristallsplattung wiederum unter Vakuum, und danach wurde in den Rezipienten Luft mit einer relativen Feuchte von 10% eingelassen. Nach einer Einwirkzeit von etwa 50 min entstehen die in Abb. 3 gezeigten Strukturen. Die bei der Kristallsplattung erzeugte elementare Spaltstruktur ist in ihrem charakteristischen Stufenverlauf im wesentlichen erhalten. Das heißt aber, daß die Spaltfläche sicher nur in einer Schicht atomarer Größenordnung angelöst wurde, möglicherweise auch nur im Bereich entlang der Stufen. Die bei der anschließenden Evakuierung und Erwärmung stattfindende Rekristallisation reproduziert daher die ursprünglichen Stufen, lediglich einzelne Unregelmäßigkeiten im Verlauf der Stufen

lassen die zuvor stattgefundene Anlösung erkennen. Ausgeprägter ist der Einfluß in den Spitzen der zusammenlaufenden Stufen. In den Spitzen hat offenbar die Oberflächenspannung in der noch angelösten Schicht bewirkt, daß die entstehende Wachstumsfront die Spitzen der elementaren Spaltstruktur etwa keulenförmig rundet.

Ein ausgeprägtes Wachstum war unter folgenden Bedingungen zu beobachten: Der Kristall wurde in freier Atmosphäre gespalten und unmittelbar nach der Spaltung einer gesättigten Wasserdampf-atmosphäre (bei Zimmertemperatur) in einer geschlossenen Petrischale für 20 sec ausgesetzt. Sofort danach kam der Kristall in eine Vakuumapparatur und nach einer Evakuierungszeit von etwa einer Stunde ( $5 \cdot 10^{-5}$  Torr) erfolgte die Gold- und Kohlebedampfung. Die Behandlung in der Wasserdampf-atmosphäre bewirkt eine merklichere Anlösung. Dies ist besonders zu erkennen im Bereich ursprünglich höherer Spaltstufen, wie sie z. B. auf Abb. 2 zu erkennen sind. Ausgehend von solchen Stufen wird eine in zahlreiche Lamellenstufen unterteilte Oberflächenstruktur gebildet. Dies läßt darauf schließen, daß die Oberfläche in einer Schicht von mehreren Netzebenenabständen angelöst ist. Die Bedingungen dieser Vorbehandlung zeigen auch eine bevorzugte Tröpfchenbildung an Schraubenversetzungen. Das Wachstum bei der Evakuierung bildet in Form einer Spirale verlaufende Stufen der Wachstumslamellen. Hierfür gibt die Abb. 4 ein Beispiel. Daß um den Durchstoßpunkt der Schraubenversetzungen entstandene Strukturen in der Tat als Hügelchen vorliegen, konnte durch Abdampfuntersuchungen geklärt werden; die dabei entstehenden Strukturen sind gut definiert<sup>6</sup>. Im Anfangsstadium des Kristallabbaues werden ausgehend von den vorliegenden Lamellenstufen etwa kreisförmige Abdampfstrukturen gebildet. Das Abdampfen darf nur für eine kurze Zeit erfolgen, so daß der Durchmesser der Abdampfstrukturen kleiner ist als der Stufenabstand der Wachstumslamellen. Bei einem Hügel sind von der Wachstumsstufe weg die Abdampfstrukturen zum Zentrum gerichtet. Dies ist für die beobachteten Spiralen nach Abb. 4 der Fall. Für ein Grübchen wäre die Anordnung der Abdampfstrukturen zu den Wachstumsstufen gerade umgekehrt.

Ein um Schraubenversetzungen erfolgendes Wachstum mit in Form einer Spirale verlaufenden Stufen ist in Übereinstimmung mit den Vorstellungen von FRANK<sup>7</sup>. Von FRANK wird in Weiterführung der grundlegenden Theorie von KOSSEL<sup>8</sup> und STRANSKI<sup>9</sup> das Wachstum unter Beeinflussung durch Kristallversetzungen betrachtet. Danach sollte die Stufenhöhe der Wachstumslamellen entsprechend den möglichen BURGERS-Vektoren der auslösenden Schraubenversetzungen gleich  $a/2$  oder  $a$  sein. Wiederum durch die beim Kristallabbau durch Ver-

<sup>5</sup> In einer Arbeit von C. SELLA, P. CONJEAUD u. J. J. TRILLAT (C. R. Acad. Sci., Paris **249**, 1987 [1959]) sind unter Anwendung des Golddekoriationsverfahrens, das kurz nach der Arbeit von BASSETT auch von dieser Gruppe bekannt gemacht wurde, „Spaltstrukturen“ der Art nach Abb. 1 erklärt und diskutiert. Nach dem oben Gesagten sind diese Deutungen gegenstandslos.

<sup>6</sup> H. BETHGE u. W. KELLER, Z. Naturforschg. **15 a**, 271 [1960] u. Bericht des Europ. Kongr. für Elektronenmikroskopie, Delft 1960 (z. Zt. im Druck).

<sup>7</sup> F. C. FRANK, Disc. Faraday Soc. **5**, 48 [1949].

<sup>8</sup> W. KOSSEL, Leipziger Vorträge 1928, S. Hirzel, Leipzig 1928.

<sup>9</sup> J. N. STRANSKI, Z. phys. Chem. **136**, 259 [1928].

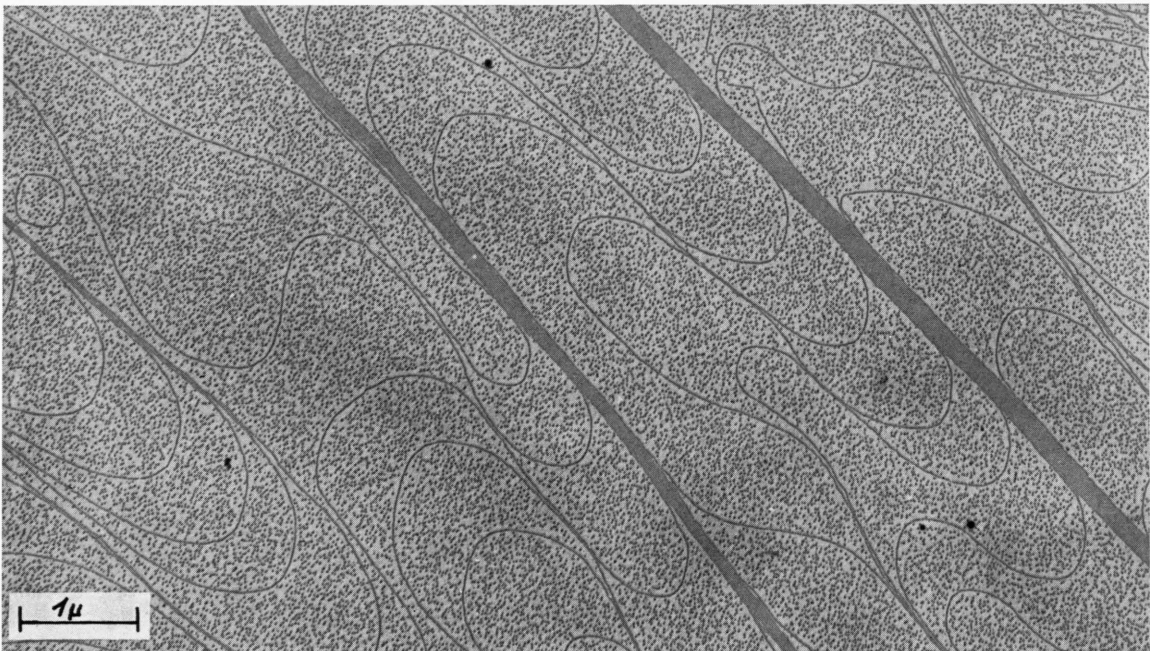


Abb. 1. Oberflächenstruktur einer in freier Atmosphäre erzeugten Spaltfläche. Vergr. 15 000-fach.

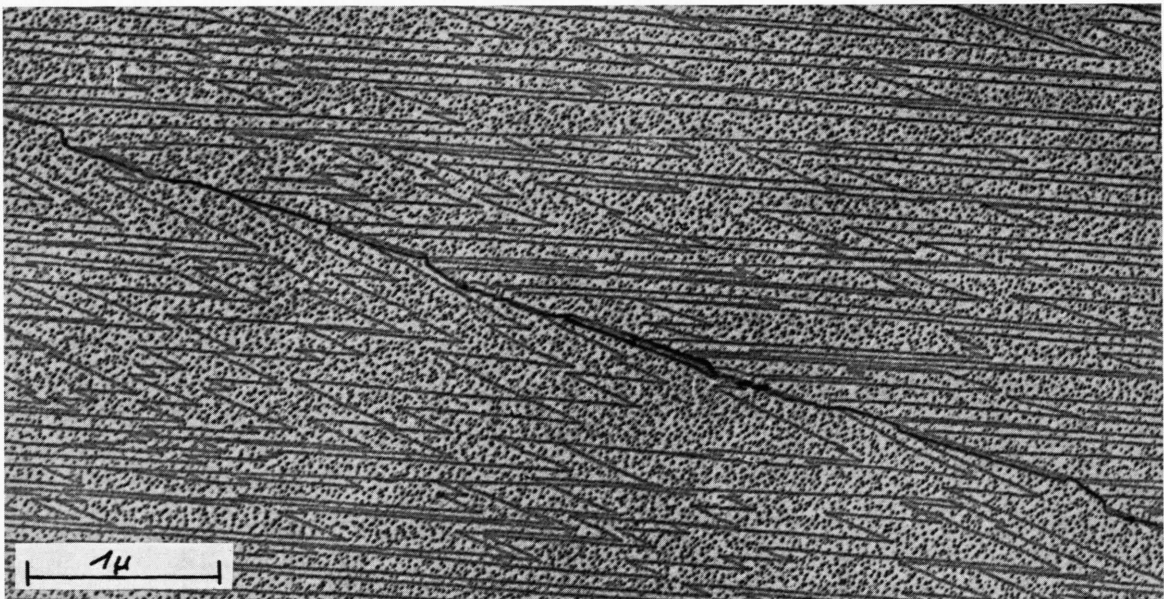


Abb. 2. Echte („elementare“) Spaltstruktur, erhalten bei der Spaltung im Hochvakuum. Vergr. 25 000-fach.

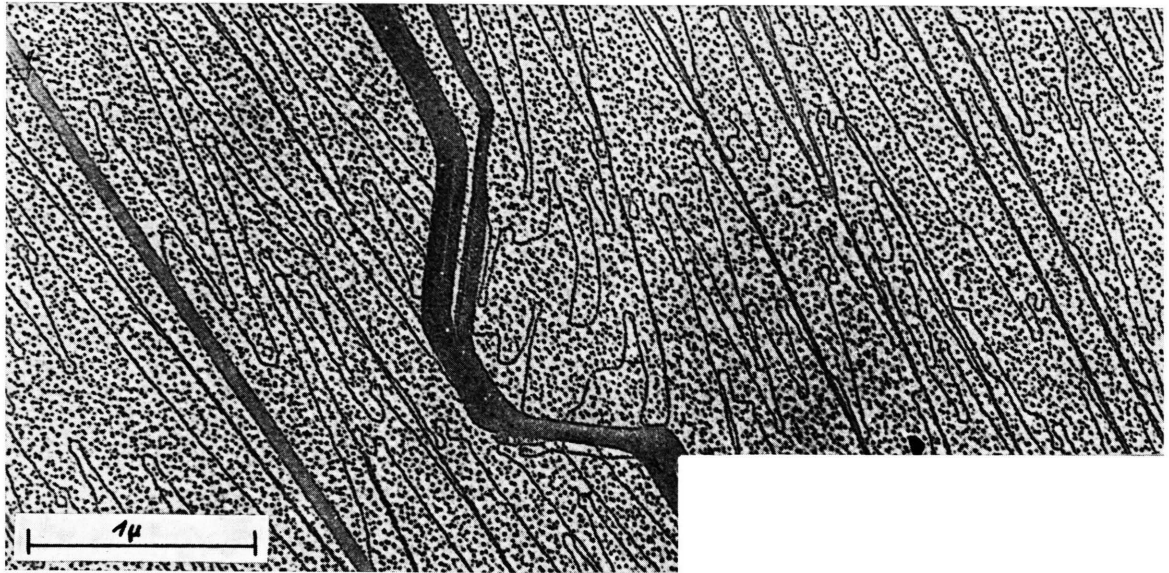


Abb. 3. Spaltstrukturen nach einer ersten, geringen Einwirkung von Wasserdampf. Vergr. 30 000-fach.

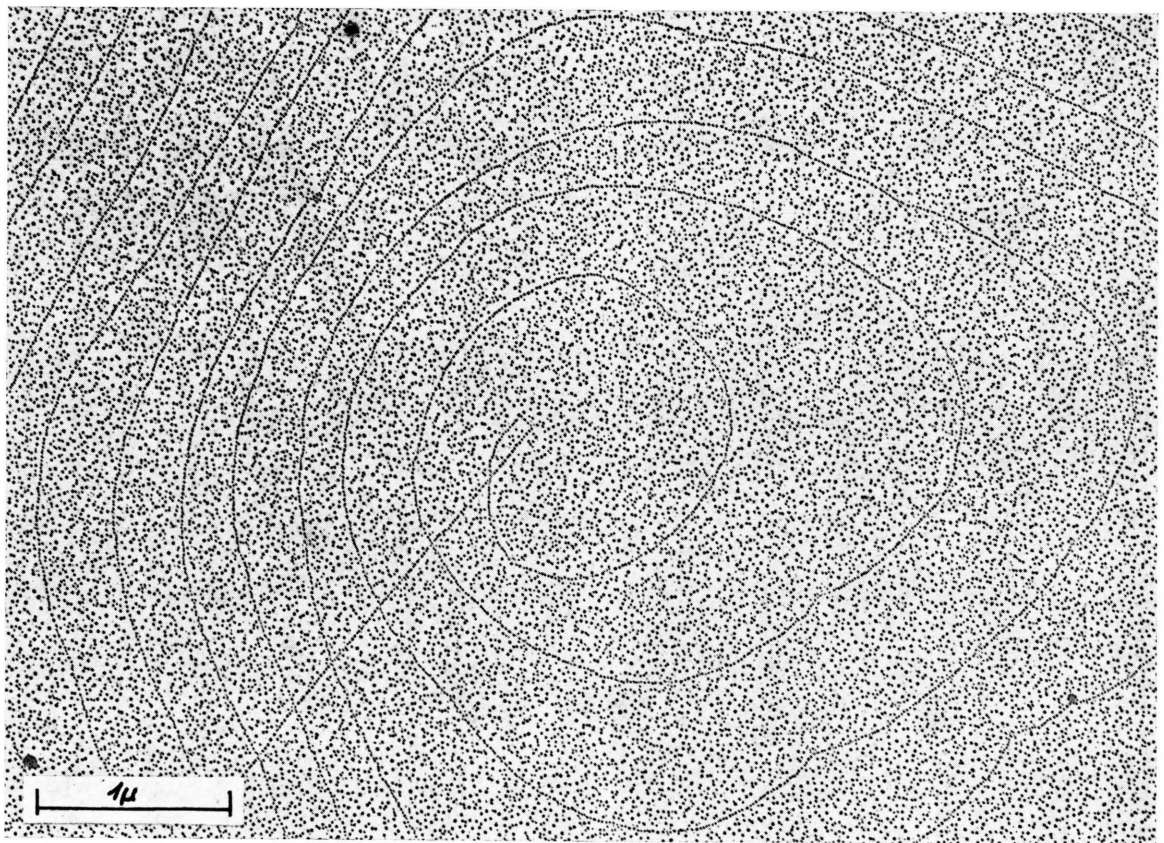


Abb. 4. Wachstumsstrukturen um den Durchstoßpunkt einer Schraubenversetzung nach definierter, stärkerer Anlösung. Vergr. 25 000-fach.

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 zahlreiche 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. Naturforschg. 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  $3 \cdot 10^{-11}$  Ohm·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 Atomics-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. Naturforschg. 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. Naturforschg. 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.