

**Messung der Aktivierungsenergien der Selbstdiffusion
auf hochreinen Kristallflächen von kfz. Nickel
und krz. Siliciumeisen (2,75% Si)
mit Hilfe des Feldelektronenmikroskops***

Von

E. Koch und F. Stangler

Aus dem Tieftemperaturlaboratorium des II. Physikalischen Institutes
der Universität Wien

Mit 7 Abbildungen

(Eingegangen am 11. Juni 1970)

Mit dem Verfahren der Messung der Abbaugeschwindigkeit der Aufbauform von Feldemissionsspitzen wird eine Meßmethode zur Bestimmung der Aktivierungsenergie der Selbstdiffusion auf Kristalloberflächen beschrieben.

Zu diesem Zweck werden auf hoher Temperatur befindliche Feldemissionsspitzen durch Anlegen starker elektrischer Felder zur Ausbildung der polyedrischen sog. Aufbauform gebracht. Nach Abschalten des elektrischen Feldes werden die Zeiten gemessen, welche die Probe benötigt, um von der Aufbauform wieder zur Gleichgewichtsform zu gelangen. Aus der Temperaturabhängigkeit dieser Rückdiffusionszeiten kann die Aktivierungsenergie der Oberflächendiffusion bestimmt werden. Die Versuche wurden an Nickel als Vertreter des kfz. Gitters und an Fe(Si) des krz. Gitters durchgeführt.

Determination of the Activation Energies of Self Diffusion on Clean Crystal Surfaces of fcc. Nickel and bcc. Silicon-Iron by Means of the Field-Electron Microscope

By application of strong electric fields at high temperatures the equilibrium shape of field-electron tips is transformed into the polyhedral "buildup" shape. After cutting off the electric field the times necessary for the tip to return to equilibrium shape are measured. The temperature dependences of these times are used to calculate the activation energies of self diffusion. Experiments were carried on fcc. Nickel and bcc. Silicon Iron (2.75% Si).

* Herrn Prof. Dr. E. Broda zu seinem 60. Geburtstag gewidmet.

1. Einführung

Die üblicherweise zur Messung der Aktivierungsenergie der Oberflächendiffusion verwendeten Verfahren, wie z. B. die Technik der übertragenen Massen, besitzen den prinzipiellen Nachteil, daß die Herstellung wirklich reiner Kristallflächen kaum garantiert werden kann und auch die direkte Kontrolle der Reinheit der Probe während des Versuchsablaufes nicht möglich ist. Die erwähnten Nachteile können durch Anwendung des Feldemissionsmikroskops beseitigt werden, da hier sowohl die Anwendung von Ultrahochvakuum als Vorbedingung für die Beobachtbarkeit eingeht als auch durch die Kleinheit der Versuchsproben eine exakte Reinigung der Oberfläche möglich ist. Außerdem kann die Reinheit der Oberfläche an Hand des Emissionsbildes, mit dem schon monoatomare Adsorptionsschichten nachgewiesen werden können, laufend kontrolliert werden.

Die Annahme, daß Oberflächendiffusion der maßgebliche Faktor für die Gestaltsänderung von Feldemissionsspitzen sei, wird durch das λ^4 -Gesetz von *Herring*¹ erhärtet. Es besagt: Ist Δt_1 die Zeit, welche notwendig ist, um an einem Körper der Linearausdehnung 1 eine bestimmte Gestaltsänderung zu bewirken, so ist beim Vorliegen von Oberflächendiffusion die Zeit Δt_2 , welche benötigt wird, um an einem Körper mit λ -facher Linearausdehnung die gleiche Änderung zu erzeugen, $\Delta t_2 = \lambda^4 \Delta t_1$. Die Gestaltsänderung von Feldemissionsspitzen gehorcht diesem Gesetz.

Glüht man Feldemissionsspitzen bei Temperaturen von einigen hundert Grad Celsius, so wird unter dem Einfluß der freien Oberflächenenergie Material vom Spitzenende weg in Richtung Schaft transportiert. Dieser Oberflächendifusionsvorgang macht sich durch Vergrößerung des Spitzenradius bzw. Abtragung von Netzebenen am Spitzenende bemerkbar.

*Müller*² benützte als erster das Feldemissionsmikroskop zur Beobachtung von Oberflächendifusionsvorgängen. Er bestimmte die Aktivierungsenergie für Oberflächendifusion aus der Zunahme des Spitzenradius von Wolframspitzen. Später wurden die Meßmethoden von *Dyke*^{3, 4} verfeinert, welcher die sog. Impulstechnik anwandte, um aus den Raten der abgetragenen Netzebenen in Abhängigkeit von der Temperatur eine *Arrheniusgerade* zu erhalten, aus deren Steigung sich

¹ *C. Herring*, „The Physics of Powder Metallurgy“, Kingston, New York (1951).

² *E. W. Müller*, *Z. Physik*, **126**, 642 (1949).

³ *W. P. Dyke* und *W. W. Dolan*, *Adv. Electron. and Electron Physics* **8**, 89 (1956).

⁴ *J. K. Trolan*, *J. P. Barbour*, *E. E. Martin* und *W. P. Dyke*, *Physic. Rev.* **100**, 1646 (1955).

die Aktivierungsenergie ergibt. Zur Sichtbarmachung der Netzebenen-grenzen wurde eine impulsförmige Spannung mit hoher Amplitude und geringer Impulsdauer verwendet, eine Technik, welche nur bei hochschmelzenden Metallen mit hoher mechanischer Festigkeit anwendbar ist. Die Versuche des letztgenannten Autors und seiner Mitarbeiter bezogen sich daher ebenfalls auf Wolfram und Molybdän.

Neuerdings bestimmten verschiedene Experimentatoren⁵⁻⁷ Aktivierungsenergien der Oberflächendiffusion für W, Ni und Pt aus der Aufbaugeschwindigkeit der bei gleichzeitiger Anwendung von hoher Temperatur und hoher elektrischer Feldstärke entstehenden polyedrischen Aufbauform. Diese entsteht dadurch, daß die durch die elektrische Feldstärke polarisierten Oberflächenatome zu Orten hoher Feldstärke, d. h. zu den gekrümmten Bereichen der Spitze, wandern. Der durch die elektr. Feldstärke hervorgerufene Materialtransport ist also dem durch die Oberflächenenergie bewirkten entgegengesetzt gerichtet.

Den drei aufgezählten Methoden haften verschiedene Mängel an, deren Vermeidung zur Bestimmung korrekter Werte von Aktivierungsenergien unerlässlich ist. Der von *Müller* eingeschlagene Weg setzt eine genaue Bestimmbarkeit des Spitzenradius voraus, welche nicht gegeben ist, die von *Dyke* angewandte Impulstechnik hingegen hohe mechanische Festigkeit der Spitze, welche nur hochschmelzende Metalle besitzen. Die Bestimmung der Aktivierungsenergie aus der Aufbaugeschwindigkeit der Aufbauform ist ebenfalls problematisch, da das während des Meßvorganges angewandte hohe elektrische Feld den Bindungscharakter der Oberflächenatome beeinflußt und zwangsläufig zu verfälschten Aktivierungsenergien führt.

In der vorliegenden Arbeit wurde daher der Weg beschritten, zuerst die Aufbauform zu erzeugen und dann die Zeiten festzustellen, welche notwendig sind, um die aus der Gleichgewichtsform gebrachte Spitze ohne Feld bis zu einem bestimmten, willkürlich gewählten Punkt abzubauen. Auf diese Weise wurde der störende Einfluß des elektrischen Feldes völlig beseitigt.

2. Versuchsdurchführung

Nach Einsetzen einer Ni- bzw. Fe(Si)-Spitze in das Feldelektronenmikroskop wurde dieses auf Hochvakuum ($1 \cdot 10^{-8}$ Torr) gebracht. Eine 45min. Glühbehandlung bei 1250—1300° C reinigte die Probe. Mit dieser langen Glühperiode sollte die Spitze nicht nur gereinigt, sondern außerdem ihr Radius etwas vergrößert werden, da allzu kleine Radien bei hoher Temperatur so rasch wachsen, daß über die Versuchszeit (~ 10 Min.) keine

⁵ A. J. Melmed, J. Appl. Physics **38**, 1885 (1967).

⁶ P. C. Bettler und F. M. Charbonnier, Physic. Rev. **119**, 1, 85 (1960).

⁷ I. L. Sokolovskaia, Sov. Phys.-Techn. Phys. **1**, 1147 (1956).

stabilen Bedingungen aufrechterhalten werden konnten. Anschließend wurde die Probentemperatur auf 800° C gesenkt und gleichzeitig die an die Spitze gelegte Gleichspannung erhöht, bis der Einfluß des elektrischen Feldes die Wirkung der Oberflächenenergie übertraf und sich die Aufbauform langsam so weit entwickelte, bis ein neues Gleichgewicht zwischen der Wirkung der Feldstärke und der Oberflächenenergie erreicht war. Zu diesem

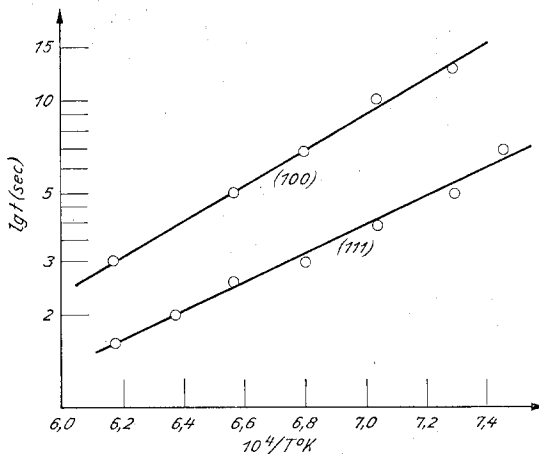


Abb. 1. Temperaturabhängigkeit der Abbaugeschwindigkeit von Ni-Aufbauformen.

Zeitpunkt besaßen die Spitzen polyedrische Form. Nun wurden Hochspannung und Heizstrom gleichzeitig abgeschaltet, wodurch die Aufbauform „eingefroren“ werden konnte. In der Folge wurde die Spitze auf eine höhere Temperatur gebracht und die Zeit gemessen, welche zum teilweisen Abbau der Aufbauform benötigt wurde. Um festzustellen, wie weit der Abbau fortgeschritten war, wurde die Aufbauform jeweils auf Raumtemperatur eingefroren und erst dann die Beobachtungsspannung eingeschaltet. Auf diese Art konnte der Einfluß des elektrischen Feldes vollkommen beseitigt werden.

Der Abbau konnte nicht bis zum Erreichen der Gleichgewichtsform fortgesetzt werden, da eine exakte Zeitbestimmung in der letzten Abbauphase wegen der dort nur geringen Änderung der Spitzengeometrie nicht möglich ist. Aus diesem Grund wurde die Rückdiffusion abgebrochen, wenn die Abbildung der zentralen Fläche den doppelten Durchmesser der ursprünglichen Gleichgewichtsform erreicht hatte. Der oben beschriebene Versuch wurde bei verschiedenen Temperaturen wiederholt, um die Temperaturabhängigkeit der Oberflächendiffusion zu erhalten. Trägt man die Abbaueiten (Ordinate) in Abhängigkeit von der Temperatur (Abszisse) im logarithmischen Maßstab auf, so ergibt sich eine Gerade, aus deren Steigung sich die Aktivierungsenergie für Oberflächendiffusion errechnen läßt, da die Meßwerte eine Arrheniusgleichung $t = A \exp(Q/RT)$ erfüllen.

t Abbaueit, A Konstante, Q Aktivierungsenergie für Oberflächendiffusion, R Gaskonstante, T absol. Temperatur.

3. Bestimmung der Aktivierungsenergie der Oberflächendiffusion von Ni

Abb. 1 stellt die Temperaturabhängigkeit der Abbaugeschwindigkeit von Ni-Aufbauformen dar, einmal mit einer (111)-Ebene, zum anderen

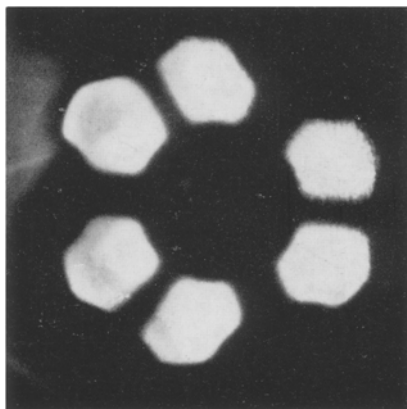


Abb. 2. Aufbauform einer Ni-Spitze mit einer (111)-Ebene im Zentrum

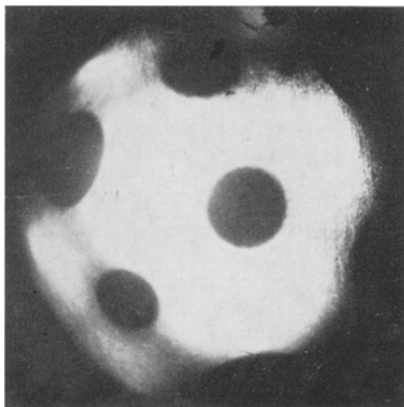


Abb. 3. Teilweise abgebaute Aufbauform einer Ni-Spitze mit (111)-Ebene im Zentrum

Mal mit einer (100)-Ebene im Zentrum der Abbildung. Die aus der Steigung der Geraden errechnete Aktivierungsenergie beträgt 21,3 kcal/Mol für die (111)-Aufbauform bzw. 26,1 kcal/Mol für die (100)-Aufbauform. Der Fehler des Resultats beträgt auf Grund der unvermeidlichen Unsicherheit der Temperaturmessung mittels des Glühfadenpyrometers etwa $\pm 1,5$ kcal/Mol. Abb. 2—5 zeigen die Aufbauformen bzw. die teil-

weise abgebauten Aufbauformen mit (111)-Fläche bzw. (100)-Fläche als Zentralfläche.

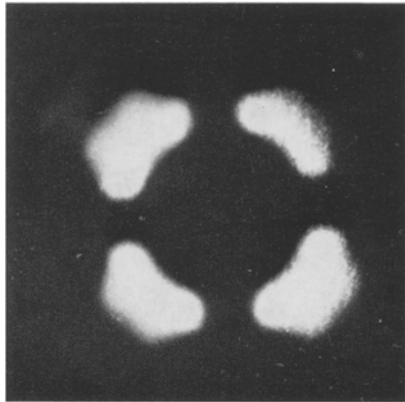


Abb. 4. Aufbauform einer Ni-Spitze mit (100)-Ebene im Zentrum

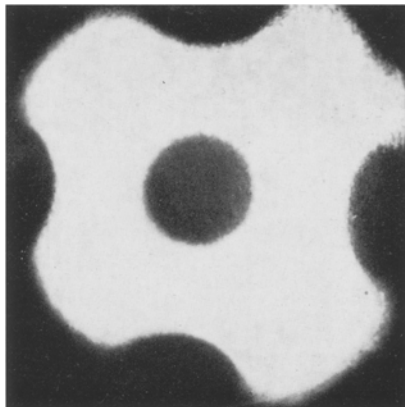


Abb. 5. Teilweise abgebaute Aufbauform einer Ni-Spitze mit (100)-Ebene im Zentrum

4. Bestimmung der Aktivierungsenergie der Oberflächendiffusion von Fe(Si)

Der oben beschriebene Versuch wurde auch mit FeSi (2,75% Si) als Probenmaterial durchgeführt. Im Zentrum der FeSi-Aufbauform befindet sich immer die (110)-Fläche (Abb. 6). Leider konnte trotz häufiger Wiederholung des Versuches keine andere Zentralfläche erhalten werden, während dies bei Ni ohne Schwierigkeiten gelang.

Abb. 7 stellt die *Arrheniusgerade* dar, aus deren Steigung sich eine Aktivierungsenergie von $33,4 \pm 1,5$ kcal/Mol ergibt.

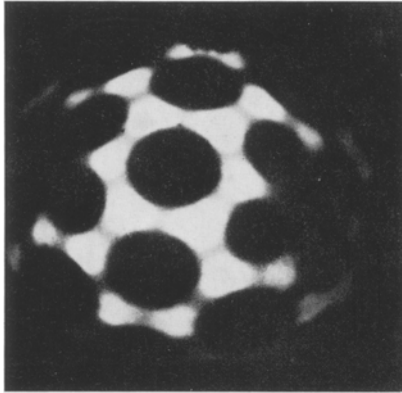


Abb. 6. FeSi-Aufbauform mit (110)-Ebene im Zentrum

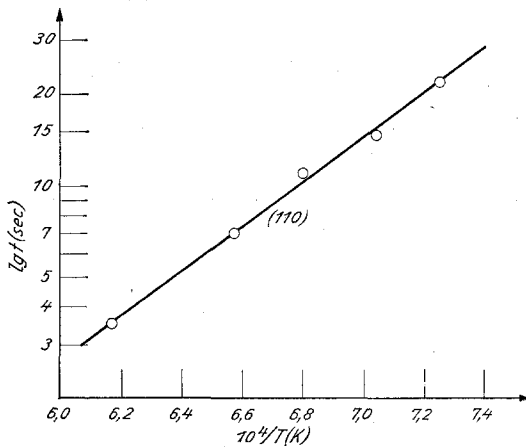


Abb. 7. Temperaturabhängigkeit der Abbaugeschwindigkeit der FeSi-Aufbauform

5. Diskussion

Ein Vergleich der für Nickel erhaltenen Versuchsergebnisse mit den Resultaten von *Melmed*⁵ bestätigt die Ansicht, daß durch den Einfluß hoher elektrischer Feldstärken (wie sie an Feldemissionsspitzen auftreten) die Bindung des Gitters verändert wird. *Melmed* fand durch Beobachtung des Aufbauvorganges unter Einfluß des elektrischen Feldes eine Aktivie-

rungsenergie der Oberflächendiffusion von Nickel von 19,1 kcal/Mol. Bei den vorliegenden Messungen, welche ohne Einfluß des elektr. Feldes ausgeführt wurden, ergab sich für die (111)-Aufbauform eine Aktivierungsenergie von 21,3 kcal/Mol bzw. zu 26,1 kcal/Mol für die (100)-Aufbauform. Die Differenz der Resultate beider Methoden erklärt sich aus dem Einfluß des elektrischen Feldes. Interessant ist, daß für (100)-orientierte Aufbauformen eine etwas höhere Aktivierungsenergie als für (111)-Aufbauformen gemessen wurde. Dies deutet darauf hin, daß der Materialtransport beim Abbau der Aufbauform nicht nur über die gekrümmten Bereiche der Aufbauform stattfindet, sondern auch über die zentralen Flächen (111 bzw. 100), weil sonst kein Unterschied bei den Aktivierungsenergien auftreten würde. Da jedoch angenommen werden muß, daß trotzdem der größte Teil der diffundierenden Atome über die gekrümmten Bereiche wandert, müssen die Ebenen (100) bzw. (111) sehr unterschiedliche Bedingungen für Oberflächendiffusion besitzen, um einen nennenswerten Unterschied der Aktivierungsenergien für beide Arten von Aufbauformen zu ergeben. Diese Annahme wird durch eine Arbeit von *Blakely* und *Mykura*⁸ bekräftigt, welche bei Oberflächendiffusionsmessungen mit Hilfe der sog. „scratch-smoothing-Methode“ bei Ni sehr verschiedene Aktivierungsenergien für die (100)- bzw. (111)-Orientierung erhielten ($Q_{100} = 39,2$ kcal/Mol, $Q_{111} = 14,3$ kcal/Mol). Ein Wert zwischen 21 und 26 kcal/Mol scheint also ein vertretbarer Mittelwert über alle Orientierungen zu sein. Für Fe(Si) liegen keine Vergleichswerte anderer Autoren vor.

⁸ *J. M. Blakely* und *H. Mykura*, *Acta Met.* **9** (1), 23 (1961).