

verhältnis R_0/R ist in beiden Fällen etwas verschieden. — Im Grunde erlaubt die Tatsache der übernormalen Durchlässigkeit allein schon den Schluß auf die Bildung von Wellenfeldern, doch gibt die Beobachtung beider Reflexe den direkten Beweis.

Kristalle ohne Temperaturgradient zeigen von einer Kristallstelle zur anderen außer den erwähnten Schwankungen der Durchlässigkeit auch R_0/R -Änderungen. Offensichtlich können geringe natürliche Unvollkommenheiten des Gitters sich auf die

selbe Weise wie die von außen erzwungene Störung bemerkbar machen. In jedem Fall wird deutlich, daß die Bildung von Wellenfeldern an der Eintrittsfläche und die Beobachtung solcher Felder an der Austrittsfläche nicht an die Voraussetzung eines durchgehend idealen Gitters gebunden sind.

Über die Erfahrungen mit großen Kristallen, die Versuche mit einem Temperaturgradienten im Kristall und die Aussagen der Theorie wird noch näher zu berichten sein.

Kondensation von Eisen und Platin auf Wolframeinkristallflächen im Feldelektronenmikroskop bei erhöhter Temperatur

VON KARL NEUBECK

Aus dem 1. Physikalischen Institut der Universität Mainz *

(Z. Naturforschg. 11 a, 587—589 [1956]; eingegangen am 8. Mai 1956)

Es werden bestimmte Wirkungen der Oberflächenwanderung beschrieben, die beim Auftreten verschiedener aufgedampfter Metalle auf eine heiße Wolframspitze im Feldelektronenmikroskop beobachtet werden.

Es wird gezeigt, daß die Reihenfolge des Verschwindens von beobachteten Eisenkondensaten auf verschiedenen Ebenen mit wachsender Temperatur durch die Platzwechselenergien der einzelnen Flächen zu verstehen ist.

Bei der Kondensation von Platin auf Wolfram zeigen sich besondere Wachstumserscheinungen einzelner Flächen. Das Auftreten solcher Vorgänge war bisher nur bei Wolfram auf Wolfram bekannt. Daß eine Vergrößerung der Flächen auch mit einem artfremden Atom möglich ist, wird auf die Gleichheit der Atomradien von Platin und Wolfram zurückgeführt. Es wird durch weitere Beobachtungen als wahrscheinlich herausgestellt, daß wir es bei den beschriebenen Experimenten mit der direkten Sichtbarmachung eines Vorganges zu tun haben, bei dem ein begonnener Kristallbau von einem artfremden Atom fortgesetzt wird. Es werden andere Systeme vorgeschlagen, bei denen ebenfalls Wachstumserscheinungen auftreten müßten.

Wegen der starken Abhängigkeit der Feldelektronenemission von lokaler Feldstärke und Austrittsarbeit ist das Feldelektronenmikroskop (FEM) ein empfindliches Nachweisgerät für adsorbierte Kondensate bzw. adsorbierte Schichten¹. Es gestattet in weiten Temperaturbereichen die Untersuchung von Oberflächendiffusions- und Adsorptionsvorgängen an verschiedenen Kristallflächen.

Spitze (Zimmertemperatur) untersucht. Um eine Störung durch die Absorption der Restgase des Vakuums zu vermeiden, ist es notwendig, bei extrem guten Vakuumbedingungen zu arbeiten. Durch Verwendung der Pumpwirkung eines Ionisationsmanometers und der Getterwirkung von Metallen wurde bei einem Druck von 10^{-9} bis 10^{-10} Torr gearbeitet. Der Druck konnte durch ein ALPERTSches Ionisationsmanometer² gemessen werden.

Methode

Beim Auftreffen verdampfter Metalle auf eine Wolframeinkristallspitze bei erhöhter Temperatur lassen sich bestimmte Wirkungen der Oberflächenwanderung beobachten. Das Metall wurde hierzu bei abgeschaltetem Feld bei verschiedenen Temperaturen der einkristallinen Spitze auf die reine Wolframoberfläche aufgedampft und die Veränderung der Emissionsbilder bei kalter

Kondensation von Eisen auf Wolfram

Ergebnisse

Bei den folgenden Aufnahmen wurde Eisen bei wachsenden Temperaturen der Kristallspitze aufgedampft.

Bei Abb. 1 ** betrug die Spitzentemperatur während des Aufdampfens 900°K . In der 001- und

* Dissertation D 77, auszugsweise vorgetragen auf der Physikertagung 1955 in Wiesbaden.

¹ E. W. MÜLLER, Erg. exakt. Naturwiss. 27, 290 [1953].

² D. ALPERT, J. Appl. Phys. 24, 860 [1953].

** Abb. 1 bis 7 auf Tafel S. 588 a.



111-Richtung sind verschieden große, helle Emissionszentren erkennbar, die durch adsorbierte Eisenaggregate bedingt sind. Die 011- und 112-Ebenen sind frei von adsorbierter Substanz.

Bei einer Temperatur der Spitze von 1100°K ist die 001-Richtung frei. Um die 111-Richtung hat sich ein verschieden breiter, heller Emissionsring ausgebildet. Die 111-Fläche weist noch helle Punkte auf (Abb. 2).

Bei 1200°K hat sich der helle Ring um 111 nach 011 hin verbreitert und die 111-Ebene ist frei von kondensierten Molekeln (Abb. 3).

Diskussion

An Hand der Abbildungen können wir feststellen, daß die einzelnen Kristallflächen mit steigender Temperatur in der Reihenfolge 011, 112, 001 und 111 frei von adsorbierter Substanz werden. Es liegt nahe zu untersuchen, ob vielleicht die unterschiedlichen Platzwechselenergien der einzelnen Flächen für diese Folge verantwortlich sind. Die Platzwechselenergien lassen sich als Differenz der Bindungsenergien von Sattel- und Muldenlage des adsorbierten Atoms ermitteln (Abb. 7). Hierzu bestimmt man nach einer von STRANSKI und SUHRMANN angegebenen Methode³ für die einzelnen Lagen des Atoms die Zahl der Nachbarn in den verschiedenen Entfernungen d und nimmt für die Abnahme des Bindungspotentials zwischen zwei Atomen Proportionalität mit d^{-6} an. Unter Anwendung einer von DRECHSLER⁴ angegebenen Näherungsformel wurden die Platzwechselenergien der Ebenen für Eisen auf Wolfram berechnet. Bei einem Radius des Eisenatoms von $\varrho = 1,26 \text{ \AA}$ und einem Atomradienverhältnis von $\varrho/r = 0,92$ (Radius des Wolframatoms: $r = 1,37 \text{ \AA}$) ergibt sich für die Platzwechselenergien ΔQ_i der einzelnen Flächen i :

$$\Delta Q_{011} = 0,24 \cdot Q,$$

$$\Delta Q_{112} = 0,29 \cdot Q,$$

$$\Delta Q_{001} = 0,60 \cdot Q,$$

$$\Delta Q_{111} = 0,78 \cdot Q.$$

Q ist eine Standardbindungsenergie, deren absoluter Wert für unsere Betrachtungen keine Rolle spielt, da Q nur als konstanter Faktor eingeht.

Die so bestimmte Reihenfolge ist also mit der in den Experimenten beobachteten identisch. Damit könnte man die Reihenfolge des Verschwindens der

Kondensate erklären, da bei verhältnismäßig niedriger Temperatur die auftreffenden Atome nur auf den Flächen mit niedriger Platzwechselenergie wandern können. Die Energie für die Auflösung der Kristallite (Eisen auf Eisen) dürfte demnach kleiner sein.

Eine Erklärung, weshalb bei Eisen der Ring um 111 erscheint, kann nicht gegeben werden.

Wachstumserscheinungen auf der Wolframspitze

Wolfram auf dem eigenen Kristallgitter

Beim Aufdampfen von Wolfram auf eine heiße Wolframspitze bemerkte MÜLLER⁵, daß sich die Ebenen der Oberflächenstücke des Kristalls vergrößern. Diese Untersuchungen wurden wiederholt und werden hier kurz wiedergegeben, da sie im nächsten Abschnitt zum Vergleich benötigt werden.

Als Beispiel diene Abb. 4. Es wurde von links unten auf die 1100°K heiße Spitze aufgedampft. Man erkennt um 110 und 101 große, verschieden breite Ringe und um die 010-Ebene einen gleichmäßig schmalen Ring. Beim Vergleich mit den entsprechenden im Schatten des Molekularstrahles liegenden Ebenen erkennt man die Vergrößerung der einzelnen, dem Wolframdampf ausgesetzten Ebenen.

Die Gleichgewichtsform des Wolframkristalls ist ein nur von ebenen Flächen begrenzter Körper. Im FEM liegt jedoch die sog. Auflösungsform vor mit nur kleinen Abschnitten der Flächen, während die anderen Gebiete verrundet sind⁶. Die Vergrößerung der Flächen läßt sich nun so verstehen, daß bei der Kondensation die auf die Flächen einfallenden Atome bis zum Rande der Fläche weiterwandern und die abgerundete Umgebung auffüllen, wodurch verhältnismäßig ausgedehnte Netzebenen entstehen. Angestrebt wird die Gleichgewichtsform ohne verrundete Gebiete.

Wachstumserscheinungen beim Aufdampfen von Platin auf das Wolframgitter

Einige interessante Vorgänge zeigen sich bei der Kondensation von Platin auf die heiße Wolframspitze.

³ J. N. STRANSKI u. R. SUHRMANN, Ann. Phys., Lpz. **1**, 153 [1947].

⁴ M. DRECHSLER, Z. Elektrochem. **58**, 327 [1954].

⁵ E. W. MÜLLER, Z. Phys. **126**, 642 [1949].

⁶ B. HONIGMANN, E. W. MÜLLER u. J. N. STRANSKI, Z. phys. Chem. **196**, 6 [1950]. — R. W. SCHMIDT, Z. Phys. **120**, 73 [1942].

Bei einer Spitzentemperatur von 1100°K treten vor allem gegenüber den 112-Ebenen die 123-Flächen stark in den Vordergrund. Die hellen Emissionsgebiete in der Umgebung der Flächen sind sehr ausgeprägt. Verblüffend ist die Sechseckstruktur der 011-Ebene (Abb. 5)*. Durch die Wanderung der auf fallenden Platinatome zur Randzone wurde wohl die Form der Fläche in dieser Weise verändert. Daß auf Grund der Struktur der 011-Fläche eine solche Form möglich ist, kann man ohne weiteres durch Vergleich mit dem Modell in Abb. 7 erkennen.

Das Platinatom verhält sich hier so, als sei es ein Gitteratom des Wolframkristalls und ergänzt die Netzebenen. Die Entstehung der Begrenzungslinien des Sechsecks ist so zu verstehen, daß durch das Aneinanderstoßen zweier Ebenen an der Kante eine lokale Feldstärkeerhöhung auftritt, die zu einer verstärkten Feldemission führt.

Bei weiter gesteigerter Kondensationstemperatur (1320°K) sind verstärkte Wachstumserscheinungen festzustellen (Abb. 6). Beim Vergleich mit Abb. 5 erkennen wir eine erhebliche Vergrößerung aller Flächen. Besonders die 112-Ebenen sind jetzt stark ausgebildet. Längs der Zonenlinie (von 011 in Richtung 121) liegt schon praktisch ein Kristall vor, der nur von ebenen Flächen begrenzt ist. Teilweise sind die Trennungslinien zwischen den einzelnen Netzebenen gut zu erkennen. Die hellen Gebiete um die Flächen sind schmaler geworden.

Diskussion

Ebenso wie bei Wolfram wird auch beim Aufdampfen von Platin die Ausbildung der Gleichgewichtsform, die nur von ebenen Flächen begrenzt ist, angestrebt. Daß dies so ohne weiteres auch bei einem artfremden Atom möglich ist, führen wir

darauf zurück, daß beide Atome fast denselben Radius besitzen (Wolfram = $1,37\text{ \AA}$, Platin = $1,38\text{ \AA}$). Es scheint also rein geometrisch die Möglichkeit gegeben, im Kristallgitter des Wolframs ein Wolframatom durch ein Platinatom zu ersetzen. Diese Vermutung wird bestätigt durch Untersuchungen⁷, die an speziellen binären Legierungen (z. B. am System Silber–Gold) durchgeführt wurden, wo die beiden Elemente ebenfalls nahezu gleiche Atomradien haben. Diese Systeme bilden eine lückenlose Reihe ungeordneter, fester Lösungen ohne Überstruktur. Eine lückenlose Mischbarkeit dürfte aber bei unserem System Wolfram–Platin nicht möglich sein, da Platin kubisch-flächenzentriert und Wolfram kubisch-raumzentriert kristallisiert, während die Einzelstrukturen bei Silber und Gold z. B. das gleiche Kristallgitter besitzen. Die unterschiedliche Kristallstruktur von Platin und Wolfram muß sicher für die beobachteten ungleichen Wachstumsformen des Wolframkristalls verantwortlich gemacht werden.

Bei den beschriebenen Experimenten haben wir es also mit der direkten Sichtbarmachung eines Vorganges zu tun, bei dem ein begonnener Kristallbau von einem artfremden Bestandteil fortgesetzt wird. Bei Verwendung von Palladium z. B. (Radius = $1,37\text{ \AA}$) müßten sich ähnliche Erscheinungen zeigen. Auch bei der Verwendung anderer Einkristallspitzen lassen sich noch viele Systeme mit gleichem Atomradius finden, bei denen sich im FEM Wachstumserscheinungen zeigen müßten.

Ich bin Herrn Prof. Dr. H. KLUMB für die Anregung zur vorliegenden Arbeit, sein förderndes Interesse und die Bereitstellung der notwendigen Arbeitsmittel zu großem Dank verpflichtet. Dem Glasbläser Herrn TRUSCH danke ich für die saubere Arbeit bei der Herstellung der Feldelektronenmikroskop-Röhren. Weiterhin danke ich der Firma C. H. F. Müller, Hamburg, die mir eine Hochspannungsanlage zur Verfügung stellte.

* Leider ist bei der photographischen Wiedergabe diese Form nicht gut erkennbar.

⁷ R. C. EVANS, Einführung in die Kristallchemie, 1954, S. 88.