

Oberflächendiffusion von Wolfram

G. M. NEUMANN, W. HIRSCHWALD und I. N. STRANSKI

Institut für Physikalische Chemie der Freien Universität Berlin
und Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft, Berlin-Dahlem

(Z. Naturforsch. 21 a, 807—811 [1966]; eingegangen am 25. Februar 1966)

Es wurde die Oberflächenwanderung von Wolfram auf Wolfram mit Hilfe des radioaktiven Isotops Wolfram-185 untersucht. Für den Temperaturbereich 1700 bis 2300 °C wurde für den Koeffizienten der Oberflächendiffusion die Beziehung $D = 1,1 \cdot 10^{-3} \exp\{-31600/(RT)\}$ gefunden. Die gemessene Platzwechselenergie entspricht dem nach der Methode von STRANSKI und SUHRMANN abgeschätzten Wert für den Übergang in der Fläche. Gleichartige Berechnungen für eine Reihe von Metallen zeigen eine sehr gute Übereinstimmung der berechneten Aktivierungsenergie mit experimentellen Daten aus der Literatur.

Die Untersuchungen über die Oberflächendiffusion von Metallatomen auf dem eigenen Kristallgitter haben in den letzten Jahren immer mehr Interesse gefunden. Auf der einen Seite stehen Untersuchungen mit dem Feldelektronen- oder dem Feldionenmikroskop, auf der anderen Seite Untersuchungen nach der „masstransfer“-Technik oder der radioaktiven Markierungstechnik.

Untersuchungen der Oberflächendiffusion von Wolfram auf Wolfram mit dem Feldelektronenmikroskop liegen bereits in einer Reihe von Arbeiten¹⁻⁷ vor; Untersuchungen nach einer der beiden anderen Methoden sind hierüber bis jetzt noch nicht bekannt geworden. In dieser Arbeit wird daher über die Wanderung von radioaktiven Wolframatomen auf Wolfram berichtet.

Experimenteller Teil

Als Trägermaterial diente Wolframband (99,9% W, Spuren Mo, Al, Mn, Si, Fe — Länge 100 mm, Breite 1 mm, Stärke 0,1 mm), das von der Firma Osram GmbH Berlin bezogen wurde.

Für die Untersuchung der Oberflächendiffusion wurde ein 0,2 mm breiter Streifen in der Mitte des Wolframbandes mit radioaktivem Ammoniumparawolframit indiziert, das im Wasserstoffstrom bei 1200 °C zu metallischem Wolfram reduziert wurde. Das radioaktive Wolframisotop W-185 wurde in Form von Wolframtrioxid aus Harwell/England bezogen.

Die Versuchsanordnung ist aus Abb. 1 zu ersehen. In ein zylindrisches Rohr aus Thüringer Glas wurden

zwei Fe-Ni-Stäbe (Vacovit 501 der Vacuum schmelze AG Hanau) von 2,5 mm Durchmesser und zwei Fe-Ni-Drähte von 1 mm Durchmesser eingeschmolzen. An ihren Enden wurde mit Lüsterklemmen die eigentliche Haltevorrichtung für das Wolframband angeschraubt. Die Fe-Ni-Stäbe dienten als Stromzuführung, die Drähte zur Spannungsmessung. Die Konstruktion der Haltevorrichtung für das Wolframband ist aus Abb. 1 ersichtlich. Das Wolframband wurde zwischen den Fe-Ni-Drähten durch Punktschweißung befestigt.

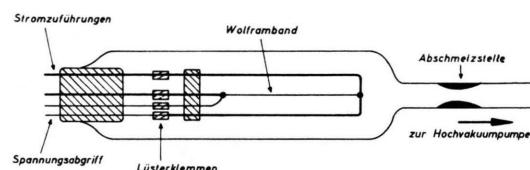


Abb. 1. Versuchsapparatur.

Die Aktivitätsverteilung auf dem Wolframband wurde mit einem Endfensterzählrohr FHZ 12 in Verbindung mit dem Strahlungsmessgerät FH 49 der Firma Fries e k e & H o e p f n e r, Erlangen, ermittelt. Das Zählrohr wurde zur Abschirmung in eine Bleikammer gebracht, die unten mit einer 5 mm starken Al-Platte abgedeckt war. In der Mitte der Al-Platte war dem Glimmerfenster des Zählrohrs gegenüber ein Schlitz von 0,2 mm Breite angebracht, so daß die vom Wolframband emittierte Strahlung im wesentlichen nur durch diesen Spalt in das Zählrohr eintreten konnte. Zur Aktivitätsmessung wurde das Wolframband mit der Haltevorrichtung unterhalb der Bleikammer am Schlitz vorbeigeführt und die Zählrate von Millimeter zu Millimeter über eine Zeitspanne von je 10 Minuten bestimmt. Die gemessenen Zählraten wurden in Hinblick auf

¹ E. W. MÜLLER, Z. Phys. **126**, 642 [1949].

² I. L. SOKOLSKAJA, Izv. Akad. Nauk SSSR **20**, 1151 [1956]; Soviet Phys.—Techn. Phys. **1**, 1147 [1957].

³ P. C. BETTLER u. F. M. CHARBONNIER, Phys. Rev. **119**, 85 [1960].

⁴ J. P. BARBOUR, F. M. CHARBONNIER, W. W. DOLAN, W. P. DYKE, E. E. MARTIN u. J. K. TROLAN, Phys. Rev. **117**, 1452 [1960].

⁵ Y. MATSUO, Wakayama Daigaku Gakugeigakubu Kiyo, Shizen Kagaku **12**, 61 [1962].

⁶ G. EHRLICH u. F. G. HUDDA, 3rd Intern. Congr. on Catalysis, Amsterdam 1964.

⁷ D. W. BASSET, Proc. Roy. Soc. London A **286**, 191 [1965].



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.

This work has been digitized 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.

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.

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.

Nulleffekt und Zerfallszeit korrigiert, eine Korrektur für die Totzeit der Zählordnung konnte in Anbetracht der geringen Zählraten unterbleiben. Ferner wurde die Meßanordnung vor und nach jeder Meßreihe auf Konstanz der Meßbedingungen geprüft. Die Temperatur des Wolframbandes wurde pyrometrisch mit einem Mikropyrometer der Pyro-Werke GmbH, Hannover, sowie aus dem elektrischen Widerstand über eine Strom-Spannungsmessung ermittelt. Die Temperaturkonstanz wurde dabei durch Konstanthaltung des Produktes $U \cdot I^{1/2}$ erreicht.

Nach der Ermittlung der Anfangsverteilung wurde das Wolframband mit der Haltevorrichtung montiert, der Versuchskolben angeschmolzen und die Apparatur evakuiert. Nach 12- bis 15-stündigem Ausheizen bei 400°C wurde der Versuchskolben bei laufender Pumpe abgeschmolzen und die Diffusionsglühung durch direktes Erhitzen des Wolframbandes auf Temperaturen von 1700 bis 2300°C bei Versuchszeiten von 70 bis 230 Stunden durchgeführt. Der Druck während der Diffusionsversuche lag stets im Bereich von 10^{-7} Torr, wie mit einem angeschmolzenen ALPERT-Ionisationsmanometer festgestellt wurde. Nach Beendigung des Versuches wurde die Apparatur aufgesprengt und die Endverteilung bestimmt.

Ergebnisse

Zur Auswertung der Meßergebnisse wurden in einem Diagramm die gemessenen Zählraten gegen die jeweiligen Entferungen vom Nullpunkt der Verteilung, d. h. dem Aktivitätsmaximum aufgetragen. Zur rechnerischen Auswertung der Meßergebnisse läßt sich bei den vorliegenden Versuchsbedingungen eine aus dem Quellenintegral abgeleitete Lösung des zweiten FICKSchen Gesetzes anwenden.

$$N = \frac{N_0}{2\sqrt{\pi D t}} \exp \left\{ -x^2 / (4 D t) \right\};$$

dabei ist N = Aktivität an der Stelle x , N_0 = Aktivität an der Stelle $x=0$, x = Entfernung vom Nullpunkt der Verteilung, D = Diffusionskoeffizient, t = Diffusionsdauer.

Der Diffusionskoeffizient läßt sich dann aus dem Anstieg der im $\log N/x^2$ -Diagramm erhaltenen Geraden durch Einsetzen der Werte für den Diffusionsweg und die Diffusionsdauer berechnen:

$$\log N = -0,4343 \cdot x^2 / (4 D t) + \log \{N_0 / (2\sqrt{\pi D t})\}.$$

Die Gültigkeit dieser Lösung nicht nur für Quellen linienförmiger Ausdehnung, sondern auch für Quellen durchaus endlicher Breite haben Berechnungen von HARRISON und ANDELIN⁸ ergeben, so daß eine

Anwendung dieser Lösung auf die vorliegenden Grenzbedingungen gerechtfertigt erscheint.

Die Auswertung der Meßergebnisse ergab die in Tab. 1 zusammengefaßten Diffusionskoeffizienten.

Temperatur °K	Versuchs- dauer h	Diffusions- koeffizient cm ² /sec
°K ⁻¹		
2002	$4,99 \cdot 10^{-4}$	234
2054	$4,87 \cdot 10^{-4}$	100
2106	$4,74 \cdot 10^{-4}$	$98,5$
2156	$4,64 \cdot 10^{-4}$	168
2210	$4,53 \cdot 10^{-4}$	144
2260	$4,43 \cdot 10^{-4}$	100
2316	$4,33 \cdot 10^{-4}$	$98,5$
2370	$4,22 \cdot 10^{-4}$	96
2422	$4,13 \cdot 10^{-4}$	105
2475	$4,04 \cdot 10^{-4}$	96
2526	$3,96 \cdot 10^{-4}$	72

Tab. 1. Oberflächendiffusionskoeffizienten von Wolfram.

Die Temperaturabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten folgt der ARRHENIUSSEN Gleichung und läßt sich beschreiben durch die Beziehung:

$$D = 1,1 \cdot 10^{-3} \exp \{ -31600 / (R T) \}.$$

Der größte Fehler bei den Messungen ist bedingt durch den mittleren statistischen Fehler der Aktivitätsbestimmung, der etwa 10% beträgt. Dazu kommt eine Ungenauigkeit in der Temperaturbestimmung von etwa 2% sowie ein Fehler infolge der endlichen Ausdehnung der Quelle von etwa 8%. Damit ergibt sich ein Gesamtfehler von etwa 20%.

Diskussion

Die experimentell ermittelte Aktivierungsenergie eröffnet eine Möglichkeit, den Mechanismus der Oberflächenwanderung auf Grund molekularkinetischer Betrachtungen der Einzelvorgänge an der Kristalloberfläche zu deuten.

Der Idealkristall stellt ein aus einzelnen atomaren Bausteinen regelmäßig aufgebautes Gitter dar, dessen Oberflächenbausteine sich ebenfalls auf normalen Gitterpunkten befinden, wobei diese nach KOSSEL und STRANSKI je nach ihrer Lage verschieden stark gebunden sind. In der Abb. 3 sind die hauptsächlich in Betracht kommenden Lagen einzelner Oberflächenbausteine dargestellt. Für die Bausteine über einer (110)-Fläche stehen dabei zwei verschiedene Lagen zur Verfügung — der normale Gitterplatz (a) in der nächsthöheren Netzebene mit den Nachbarzahlen

⁸ B. K. HARRISON u. R. L. ANDELIN, USAEC-LA 2880 [1963].

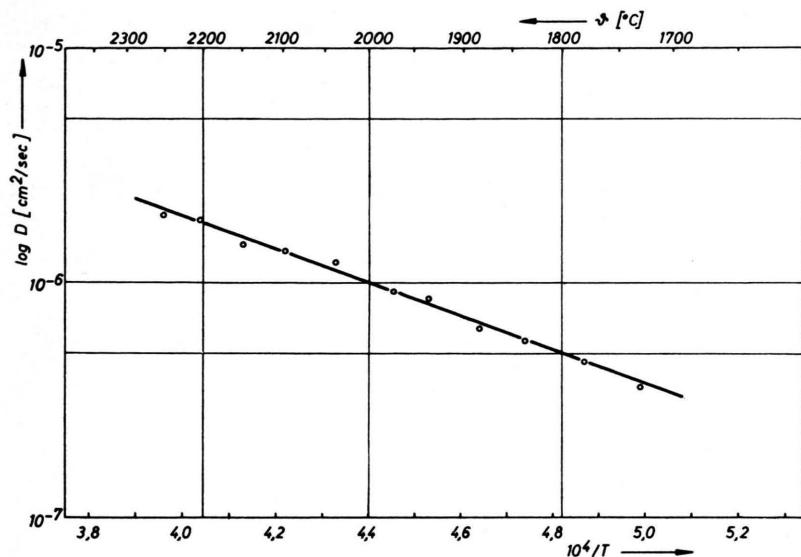


Abb. 2. Temperaturabhängigkeit des Oberflächendiffusionskoeffizienten von Wolfram.

2/2/5 und eine energetisch tiefere Lage (a_1) mit den Nachbarzahlen 3/1/2, d. h. in unmittelbarer Berührung mit drei Nachbarbausteinen (Abb. 4).

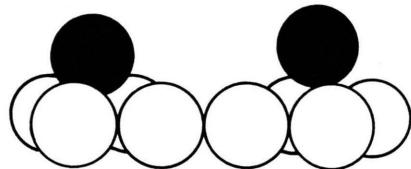


Abb. 4. a- und a_1 -Lage eines Gitterbausteins auf der (110)-Fläche.

Berechnungen und Abschätzungen der Bindungsenergien bei arteigener Adsorption liegen von STRANSKI und SUHRMANN⁹, STRANSKI und EISENLOEFFEL¹⁰ sowie von MÜLLER¹ vor. Bei diesen Betrachtungen wird angenommen, daß die Bindungskräfte zwischen den einzelnen Bausteinen mit der sechsten Potenz der Entfernung abnehmen und daß sich die Einflüsse der einzelnen Bausteine auf ihre Nachbarn additiv überlagern. Die Bindungsenergie eines Bausteins ergibt sich nach dem KOSSEL-Schema zu

$$\varphi_i = n_1 \varphi_1 + n_2 \varphi_2 + n_3 \varphi_3 + \dots,$$

wobei n_1 , n_2 , ... die Anzahl und φ_1 , φ_2 , ... die Bindungsenergie der erst-, zweit-... nächsten Nach-

barn bedeuten. Der Übergang von den relativen Bindungsenergien zu den absoluten Bindungsenergien gelingt unter Berücksichtigung der Sublimationsenergie nach VOLMER¹¹ über die Halbkristallage:

$$N_L \cdot \varphi_{1/2} = \Delta H_S + \frac{1}{2} R T.$$

Aus der absoluten Bindungsenergie in der Halbkristallage lassen sich die Bindungsenergien in den anderen Lagen leicht berechnen.

Die Oberflächenwanderung kommt dadurch zu stande, daß die adsorbierten Bausteine von einer Potentialmulde zur nächsten springen, wenn sie genügend Energie erhalten, um den trennenden Energiesattel zu überwinden. Die Aktivierungsenergie für die Fortbewegung eines Bausteins von einer Lage zur anderen ergibt sich dann aus der Energiedifferenz der Abtrennungsarbeiten aus der anfänglichen Ruhelage und der zu überwindenden Sattellage. Die Aktivierungsenergien für die verschiedenen möglichen Übergänge in den einzelnen Kristallflächen wurden unter der Annahme berechnet, daß der Bindungsanteil der erstauchtesten Nachbarn 1,0, der der zweitnächsten Nachbarn 0,45 und der der drittäufigsten Nachbarn 0,01 beträgt, während die viertnächsten und die weiter entfernten Nachbarn keinen Einfluß mehr ausüben. Die Aktivierungsenergien der verschiede-

⁹ I. N. STRANSKI u. R. SUHRMANN, Ann. Phys. Leipzig [6] 1, 153 [1947].

¹⁰ I. N. STRANSKI u. A. EISENLOEFFEL, Z. Metallk. 41, 10 [1950].

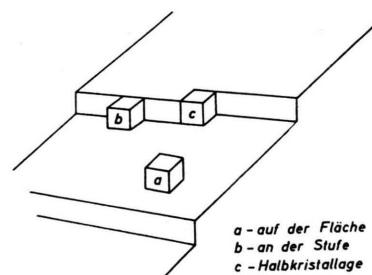


Abb. 3. Charakteristische Lagen von Oberflächenbausteinen.

nen Platzwechselreaktionen sind für Wolfram in der Tab. 2 zusammengefaßt.

Es zeigt sich, daß man sowohl die hier experimentell ermittelte Aktivierungsenergie als auch die bei FEM-Untersuchungen gefundenen Aktivierungsenergien bestimmten Platzwechseln auf den Kristallflächen zuordnen kann. Der nach der radioaktiven

Nachbarn nur mit 0,15 berücksichtigt wurde. Die Ergebnisse sind in der Tab. 3 zusammengestellt, in der die berechneten Platzwechselenergien den experimen-

Fläche <i>h k l</i>	Platzwechsel	Aktivierungsenergie (kcal)			Literatur
		φ_1	be-rechnet	experi-mentell	
1 1 0	a ₁ — a-Sattel	0,90	32,6	30,0 ± 4	1
	b — a-Sattel	1,80	65,4	64,4	3
	b — b-Sattel	1,18	42,7	41,6	7
	c — b-Sattel	2,15	78,0	80,0 ± 8	1
1 0 0	a — a-Sattel	2,14	77,7	72,5	4
				74,0	2
	b — b-Sattel	2,29	83,0	85,0	1
1 1 1	a — a-Sattel	1,94	70,3	72,5	4
	a — a-Sattel	1,49	54,4	53,2	7
2 1 1				54,4	2

Tab. 2. Aktivierungsenergie der einzelnen Platzwechselreaktionen an Wolframoberflächen.

Markierungsmethode ermittelte Wert der Aktivierungsenergie stimmt danach mit dem Wert für den Übergang a₁ — a-Sattel in der (110)-Fläche überein.

Wie ein Vergleich mit den aus den FEM-Untersuchungen erhaltenen Werten zeigt, liegen diese Aktivierungsenergien fast durchweg bei höheren Werten als die hier ermittelte Aktivierungsenergie. Dieses Ergebnis ist durch die unterschiedliche Methodik der Messungen selbst zu erklären. Während bei den Untersuchungen nach der radioaktiven Markierungs-technik stets nur der für den gesamten Diffusionsvorgang geschwindigkeitsbestimmende Schritt erfaßt wird, gelingt bei den FEM-Untersuchungen die gesonderte Beobachtung der Einzeltorgänge, die durchaus höhere Aktivierungsenergien aufweisen können.

Neben Untersuchungen der Oberflächendiffusion auf Wolfram sind hauptsächlich Untersuchungen der Oberflächendiffusion an einer Reihe kubisch-flächenzentrierter Metalle durchgeführt worden. Die Berechnung der Oberflächenplatzwechselenergie nach der Methode von STRANSKI und SUHRMANN, die für kubisch-raumzentrierte Metalle gilt, wurde daher auf kubisch-flächenzentrierte Metalle ausgedehnt. Der größeren Entfernung zweitnächster Nachbarn bei den kubisch-flächenzentrierten Metallen (krz: $r_2 = 1,15 r_1$; kfz: $r_2 = 1,41 r_1$) wurde dabei dadurch Rechnung getragen, daß der Bindungsanteil der zweitnächsten

Aktivierungsenergie der Oberflächendiffusion											
Fläche <i>h k l</i>	Platzwechsel	φ_1	Ag		Au		Pt		Ni		γ -Fe exp.
			exp.	th.	exp.	th.	exp.	th.	exp.	th.	
111	a — a-Sattel	1,19	14,6	13,012	12,4	10,316	15,9	15,720	24,0	25,923	14,7
	c — a-Sattel	4,22	50,8	50,313*	43,7	11,817	56,4	54,322			13,924*
	a — a-Sattel	1,65									14,325*
	c — a-Sattel	3,95	48,6	52,213*	41,0	41,618	52,8	54,322			
	c — b-Sattel	3,31	40,7	40,814*	34,4	31,018	46,1	47,021			
	a — a-Sattel	2,40			24,9	25,219					
100	a — a-Sattel	4,17	51,2	48,715*	42,3	41,618	55,7	54,322			
	c — a-Sattel	4,17									
110	a — a-Sattel										
	c — a-Sattel										

* Experimentell ermittelte Aktivierungsenergie mit Angabe der kristallographischen Orientierung der untersuchten Oberfläche.

¹² E. MENZEL, Z. Phys. **132**, 508 [1952]. ¹⁹ G. E. RHEAD, Acta Met. **13**, 223 [1963].

¹³ P. G. SHEWMON u. J. Y. CHOI, Trans. AIME **227**, 515 [1963]. ²⁰ C. H. LI u. E. R. PARKER, Metal Surfaces, Am. Soc. Metals 1963, S. 132.

¹⁴ N. A. GJOESTEN, Trans. AIME **221**, 1039 [1961]. ²¹ N. A. GJOESTEN, Metal Surfaces, Am. Soc. Metals 1963, S. 132.

¹⁵ J. Y. CHOI u. P. G. SHEWMON, Trans. AIME **224**, 389 [1962]. ²² N. A. GJOESTEN, Adsorption et croissance cristalline, Symposium Nancy 1965.

¹⁶ R. A. NICKERSON u. E. R. PARKER, Trans. Am. Soc. Metals **42**, 376 [1950]. ²³ J. M. BLAKELY u. H. MYKURA, Acta Met. **10**, 565 [1962].

¹⁷ A. E. GREGUZIN u. G. N. KOVALEV, Dokl. Akad. Nauk SSSR **149**, 1290 [1963]. ²⁴ J. J. PRICE u. J. B. DREW, Trans. AIME **230**, 1500 [1964].

¹⁸ G. C. KUCZYNSKI u. A. H. ALEXANDER, USAEC—AECL 199 [1949]. ²⁵ J. M. BLAKELY u. H. MYKURA, Acta Met. **9**, 23 [1961].

tell ermittelten Aktivierungsenergien gegenübergestellt werden. Es zeigt sich eine gute Übereinstimmung von Theorie und Experiment.

Aus dieser Feststellung folgt, daß die kinetische Methode ein einfaches Verfahren bietet, die Aktivierungsenergie der Oberflächendiffusion von Metallen aus der Verdampfungsenthalpie abzuschätzen.

Zur näherungsweisen Abschätzung der Aktivierungsenergie läßt sich ferner aus dem Vergleich der bekannten Aktivierungsenergien für die Oberflächendiffusion und für die Volumendiffusion eine empirische Regel ableiten, nach der die Aktivierungsenergie der Oberflächendiffusion rund ein Viertel der Aktivierungsenergie der Volumendiffusion beträgt.

$$\Delta H_{\text{Oberfläche}} = 0,25 \Delta H_{\text{Volumen}}.$$

Die aus den experimentellen Daten ermittelten Werte sind in Tab. 4 zusammengefaßt.

Diese Beziehung hat jedoch, wie betont werden soll, nur empirischen Charakter und eignet sich ledig-

Metall	Aktivierungsenergie in kcal Oberflächen-diffusion	Volumen-diffusion	$\frac{\Delta H_{\text{Ob.}}}{\Delta H_{\text{Vol.}}}$
Cu	13 000 ¹²	54 000 ³¹	0,241
Ag	10 300 ¹⁶	41 500 ²⁹	0,248
Ni	14 300 ²⁵	63 800 ³⁰	0,224
Fe	13 300 ²⁶	59 700 ³²	0,223
Zn	6 200 ³⁶	25 400 ³³	0,244
W	31 600	120 500 ³⁴	0,262
Au	15 700 ²⁰	42 100 ²⁸	0,373
Pt	25 900 ²³	68 700 ³⁵	0,387

Tab. 4. Vergleich der Aktivierungsenergien für Oberflächendiffusion und Volumendiffusion.

lich zur größerenordnungsmäßigen Abschätzung der Aktivierungsenergie der Oberflächendiffusion.

Eine recht genaue Abschätzung der Aktivierungsenergie der Oberflächendiffusion aus der Verdampfungsenthalpie ermöglicht dagegen das kinetische Verfahren der Betrachtung der einzelnen Bindungsenergien.

Für die Unterstützung dieser Untersuchungen danken wir der Deutschen Forschungsgemeinschaft.

²⁶ I. M. FEDORCHENKO, Izv. Akad. Nauk SSSR, Otd. Tekhn. Nauk Met. i Toplivo **1952**, 560.

²⁷ R. MECLEWSKI, J. NIKLIBORC u. L. WOJDA, Acta Phys. Polon. **21**, 189 [1961].

²⁸ K. HIRANO, M. COHEN u. D. DUHL, Acta Met. **11**, 1 [1963].

²⁹ G. AIROLDI u. E. GERMAGNOLI, Energia Nucl. Milan **5**, 445 [1958].

³⁰ I. E. REYNOLDS, B. L. AVERBACH u. M. COHEN, Acta Met. **5**, 29 [1957].

³¹ G. C. KUCZYNSKI u. G. COHEN, J. Appl. Phys. **21**, 1339 [1950].

³² F. S. BUFFINGTON, I. D. BAKELAR u. M. COHEN, Phys. Powder Metallurgy **1951**, 404.

³³ H. B. HUNTINGTON, G. A. SHIRN u. E. S. WAJDA, Phys. Rev. **87**, 211 [1952].

³⁴ W. DANNEBERG, Metall **15**, 977 [1961].

³⁵ G. V. KIDSON u. R. ROSS, Radioisotopes Sci. Res., Proc. Intern. Conf. Paris 1957, Pergamon Press Ltd., London 1958, Vol. 1, p. 185.

³⁶ G. KLAFFKE, Dissertation, Techn. Universität Berlin 1958.