

Elektrotransport in Wolfram*

G. M. NEUMANN

Institut für physikalische Chemie der Freien Universität Berlin und Osram-Studiengesellschaft Augsburg

W. HIRSCHWALD

Institut für physikalische Chemie der Freien Universität Berlin

(Z. Naturforschg. **22 a**, 388—392 [1967]; eingegangen am 14. Oktober 1966)

Der Elektrotransport in Wolfram wurde mit Hilfe des radioaktiven Isotops Wolfram-185 im Temperaturbereich 1950 bis 2100 °C an polykristallinen Wolframproben (Korngröße 0,1—0,2 mm) untersucht. In Übereinstimmung mit theoretischen Vorstellungen wurde ein Transport des Wolframs zur Kathode beobachtet. Die Aktivierungsenergie des Elektrotransportes $\Delta H_E = 91,5$ kcal stimmt mit der Aktivierungsenergie der Selbstdiffusion in dem untersuchten Material überein.

Werden Drähte oder Bänder der hochschmelzenden kubisch-raumzentrierten Übergangsmetalle bei hohen Temperaturen mit Gleichstrom geglüht, so entwickelt sich auf ihrer Oberfläche eine flächenspezifische, stufenartige Struktur¹. Im Zusammenhang mit der Untersuchung dieses „Gleichstromeffektes“ wurde von mehreren Autoren ein Elektrotransport der Wolframatom- oder -ionen vermutet und postuliert, ohne jedoch einen experimentellen Nachweis für die Wanderung zu geben. Die erste direkte Bestätigung der elektrischen Überführung von Wolfram im Gleichstromfeld konnte NEUMANN² in einer sandwichartigen Anordnung mit Hilfe der radioaktiven Tracermethode erbringen.

Ziel der vorliegenden Arbeit war die Ausdehnung der Überführungsuntersuchungen auf ein größeres Temperaturintervall und die Bestimmung der Temperaturabhängigkeit des Elektrotransportes von Wolfram.

Theoretische Betrachtungen

Unter Elektrotransport versteht man bei Metallen einen unter der Einwirkung des elektrischen Feldes auftretenden gerichteten Materietransport. Dabei

wird der zunächst ungeordneten Bewegung der einzelnen Gitterbausteine eine gewisse Vorzugsrichtung überlagert, während die absolute Zahl der Platzwechsel unverändert bleibt. Die ersten Untersuchungen zum Elektrotransport in metallischen Systemen wurden von WEVER an Kupfer³, später an Eisen und Nickel⁴ sowie an verschiedenen Legierungen durchgeführt. Weitere Untersuchungen stammen hauptsächlich von HUNTINGTON u. a.^{5–10} sowie von KUZMENKO u. a.^{11–14}; dabei wurde von WEVER und HUNTINGTON vorwiegend die Wanderung von inerten Markierungen, von KUZMENKO die Wanderung radioaktiver Traceratome verfolgt.

Bei dem Platzwechsel der Gitterbausteine findet zwischen diesen und den Leitungselektronen des Metalles im Moment des Durchganges durch die Sattelpunktslage ein Energieaustausch statt. Da in metallischen Festkörpern die Gitterbausteine einen Teil ihrer Elektronen an das Elektronengas abgeben und daher eine bestimmte elektrische Ladung tragen, wirken im aktivierten Übergangszustand zwei verschiedene Kräfte auf die einzelnen Gitterbausteine ein. Erstens die Wechselwirkungskraft zwischen dem geladenen Baustein und dem elektrischen Feld, d. h. die Feldkraft, und zweitens die Wechselwirkungs-

* Vortrag auf der Frühjahrstagung des Regionalverbandes Hessen/Mittelrhein/Saar der Deutschen Physikalischen Gesellschaft, Bad Nauheim, 17.—22. April 1967.

¹ Zusammenfassende Arbeit: G. M. NEUMANN, W. HIRSCHWALD u. I. N. STRANSKI, Z. Metallk. **57**, 836 [1966].

² G. M. NEUMANN, Dissertation, Technische Universität Berlin 1965.

³ H. WEVER, Z. Elektrochem. **60**, 1170 [1956].

⁴ H. WEVER, Phys. Chem. Metallic Sol. and Intermet. Compounds **1**, London 1959.

⁵ H. B. HUNTINGTON u. A. R. GRONE, J. Phys. Chem. Solids **20**, 76 [1961].

⁶ A. R. GRONE, J. Phys. Chem. Solids **20**, 87 [1961].

⁷ H. B. HUNTINGTON, J. Phys. Soc. Japan **18**, Suppl. II, 202 [1963].

⁸ R. V. PENNEY, J. Phys. Chem. Solids **25**, 335 [1964].

⁹ P. S. HO u. H. B. HUNTINGTON, J. Phys. Chem. Solids **27**, 1319 [1966].

¹⁰ P. S. HO, J. Phys. Chem. Solids **27**, 1331 [1966].

¹¹ P. P. KUZMENKO u. E. I. KHARKOV, Ukr. Fiz. Zh. **3**, 528 [1958].

¹² P. P. KUZMENKO u. E. I. KHARKOV, Ukr. Fiz. Zh. **4**, 401 [1959].

¹³ P. P. KUZMENKO, Ukr. Fiz. Zh. **6**, 140 [1961].

¹⁴ S. M. KLOTSMANN, A. N. TIMOFEEV u. I. SH. TRAKHTENBERGH, Fiz. Tverd. Tela **5**, 3276 [1963].



kraft zwischen den Bausteinen und den Leitungselektronen, der sogen. „Elektronenwind“. Je nach Art des Leitungsmechanismus ergänzen die beiden Kräfte einander oder wirken einander entgegen. Verläuft die elektrische Leitung über Elektronen, so findet beim Platzwechsel eine Wechselwirkung zwischen positiven Ionen und Elektronen statt, d. h. der Elektronenwind ist der elektrostatischen Kraft entgegengerichtet und die Richtung des Materietransportes wird durch das relative Verhältnis der beiden Kräfte bestimmt. Erfolgt dagegen die elektrische Leitung über Defektelektronen, so haben in Metallen mit geschlossenen FERMI-Flächen beide Wechselwirkungskräfte gleiches Vorzeichen und ergänzen einander. In diesem Fall sollte stets ein Materietransport in Richtung zur Kathode stattfinden, während im ersteren Fall die Richtung des Materietransportes vom Vorzeichen der resultierenden Kraft abhängig ist. Da die Kraftwirkung des Elektronenwindes eine Funktion der Temperatur ist, kann es im Fall von elektronenleitenden Metallen durchaus zu einer Vorzeichenumkehr der resultierenden Kraft und damit zu einer Richtungsänderung des Materietransportes kommen, wie auch von WEVER an Kupfer und von HEHENKAMP¹⁵ an Platin beobachtet werden konnte.

Theoretische Untersuchungen der Elektronenwind-Wechselwirkung sind von HUNTINGTON⁵, FIKS¹⁶ sowie von BOSVIEUX und FRIEDEL¹⁷ durchgeführt worden. Obwohl die einzelnen Autoren von unterschiedlichen Betrachtungsweisen ausgehen, stimmen sie in ihren wesentlichen Ergebnissen überein.

HUNTINGTON geht bei seiner Behandlung davon aus, daß zwischen dem Impulsaustausch zwischen Leitungselektron und diffundierendem Gitterbaustein und dem effektiven Widerstandsanteil des Bausteins im aktivierten Übergangszustand am Gesamtwiderstand eine Relation besteht, die schließlich zu folgendem Ausdruck für die auf den einzelnen Baustein wirkende Kraft führt:

$$F = e E Z \left(1 - \frac{1}{2} \frac{N \varrho_d}{N_d \varrho} \frac{m^*}{|m^*|} \right). \quad (1)$$

Dabei bedeuten: F = auf den Baustein wirkende Kraft, e = elektrisches Elementarquantum, E = elektrische Feldstärke, Z = Ladung des Ions, N = Anzahl

der Gitterbausteine pro Volumeneinheit, ϱ = partieller Widerstand der Gitterbausteine, Index d = Bausteine im aktivierten Übergangszustand, m^* = effektive Masse des Elektrons.

FIKS nimmt dagegen an, daß die Elektronen als frei betrachtet werden können und beim Zusammenstoß mit den aktivierten Gitterbausteinen ihr Impuls völlig auf die diffundierenden Bausteine übergeht, so daß sich für die auf die Teilchen einwirkende Kraft die Beziehung ergibt:

$$F = e E (Z - n_e l_e \sigma_e + n_d l_d \sigma_d). \quad (2)$$

Dabei bedeuten: Index e = Elektronen, Index d = Defektelektronen, n = Anzahl pro Volumeneinheit, l = mittlere freie Weglänge und σ = Streuquerschnitt der betreffenden Teilchen.

BOSVIEUX und FRIEDEL schließlich führen eine quantenmechanische Berechnung der Störung der Wellenfunktion des Elektrons in der Umgebung des aktivierten Übergangszustandes durch und erhalten für einen Diffusionsmechanismus über Leerstellen eine dem Ausdruck von HUNTINGTON analoge Beziehung.

Für die Beweglichkeit der transportierten Gitterbausteine ergibt sich aus diesen Betrachtungen eine modifizierte NERNST-EINSTEIN-Beziehung der Form:

$$B = (D/f k T) e Z^* \quad (3)$$

mit der effektiven Ladung

$$Z^* = Z \left(1 - \frac{1}{2} \frac{N \varrho_d}{N_d \varrho} \frac{m^*}{|m^*|} \right).$$

Dabei bedeuten: B = Beweglichkeit der Gitterbausteine, D = Selbstdiffusionskoeffizient der Gitterbausteine, f = Korrelationsfaktor (kubisch-raumzentrierte Metalle: $f = 0,727$), k = BOLZMANN-Konstante, T = absolute Temperatur.

Versuchsdurchführung

Die Überführungsversuche wurden in einer schon früher beschriebenen Anordnung zur Untersuchung der thermischen Diffusion von Wolfram¹⁸ durchgeführt. Zur Erzielung des Elektrotransportes wurden die Untersuchungsproben lediglich statt mit Wechselstrom mit Gleichstrom aufgeheizt.

¹⁵ TH. HEHENKAMP, Bull. Am. Phys. Soc. **4**, 172 [1959].

¹⁶ V. B. FIKS, Soviet Phys.-Solid State **1**, 14 [1959]; **6**, 1251 [1964]; **6**, 1828 [1965].

¹⁷ C. BOSVIEUX u. J. FRIEDEL, J. Phys. Chem. Solids **23**, 123 [1962].

¹⁸ G. M. NEUMANN u. W. HIRSCHWALD, Z. Naturforsch. **21 a**, 812 [1966].

Ergebnisse und Diskussion

Die Wanderungsgeschwindigkeit von Wolfram im elektrischen Feld wurde aus einem Diagramm ermittelt, in dem das Verhältnis der Aktivität N an der Stelle x zur mittleren Aktivität N_0 an der Kontaktstelle von Anoden- und Kathodenteil der untersuchten Probe gegen die Eindringtiefe aufgetragen wurde (Abb. 1). Der Abstand der beiden Kurvenzüge stellt dann die doppelte Verschiebungsbreite infolge der elektrischen Überführung dar. Für die Wanderungsgeschwindigkeit ergibt sich damit die Beziehung:

$$v = \Delta l / t$$

mit $2 \Delta l$ (Abstand von gleicher Anoden- und Kathodenaktivität) und t (Versuchsdauer).

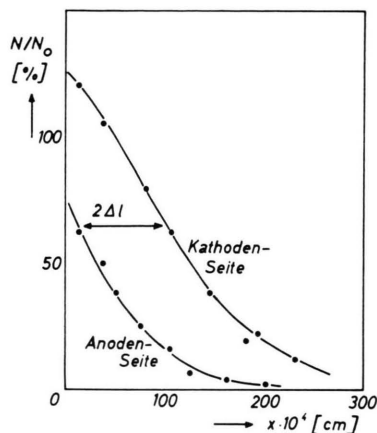


Abb. 1. Abhängigkeit der Aktivität von der Eindringtiefe.

Andererseits gilt für die Beweglichkeit der Gitterbausteine die NERNST-EINSTEINSche Beziehung (3) sowie die Beziehung:

$$B = v / i \varrho$$

mit i = Stromdichte und ϱ = spezifischer Widerstand der Probe, so daß man für die Wanderungsgeschwindigkeit erhält:

$$v = \frac{D \varrho i e}{f k T} Z^* \quad (4)$$

$$\text{bzw.} \quad v = \frac{D_0 \varrho i e}{f k T} Z^* \exp(-\Delta H_E / RT). \quad (5)$$

Die Versuchsdaten und die Ergebnisse sind in Tab. 1 zusammengefaßt.

Es zeigt sich, daß die Ergebnisse der Untersuchung gut mit den theoretischen Anschauungen übereinstimmen.

- a) Die Geschwindigkeit des Elektrotransportes v ist proportional zur Stromdichte i , d. h. die Abhängigkeit der Größe $\log(v/i)$ von $1/T$ zeigt einen linearen Verlauf (Abb. 2).

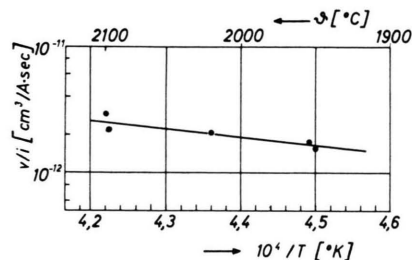


Abb. 2. Temperaturabhängigkeit der Wanderungsgeschwindigkeit.

- b) Wolfram zeigt als Defektelektronenleiter die erwartete Überführung zur Kathode. Elektrostatische Kraft und Elektronenwind wirken also gleichsinnig und ergänzen einander.
- c) Die Temperaturabhängigkeit des Elektrotransportes ist hauptsächlich durch die Temperaturabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten gegeben. Die Auswertung der Gl. (5) ergibt eine Aktivierungsenergie des Elektrotransportes von

$$\Delta H_E = 91,5 \text{ kcal}$$

in guter Übereinstimmung mit einem Wert der Aktivierungsenergie der isothermen Diffusion in dem untersuchten Material von

$$\Delta H_V = 93,1 \text{ kcal.}$$

T °K	t h	i A/mm ²	D cm ² /sec	$\varrho \cdot 10^6$ $\Omega \cdot \text{cm}$	v cm/sec	Z^*	Transport- richtung
2223	264	31,8	$1,27 \cdot 10^{-12}$	67,15	$4,89 \cdot 10^{-9}$	25,2	Kathode
2228	140	32,7	$1,30 \cdot 10^{-12}$	67,30	$5,76 \cdot 10^{-9}$	28,1	Kathode
2293	88,5	35,4	$2,48 \cdot 10^{-12}$	69,70	$7,34 \cdot 10^{-9}$	17,3	Kathode
2353	164	38,0	$3,98 \cdot 10^{-12}$	71,85	$8,33 \cdot 10^{-9}$	10,7	Kathode
2368	50,5	39,1	$4,52 \cdot 10^{-12}$	72,40	$1,11 \cdot 10^{-8}$	12,4	Kathode

Tab. 1. Versuchsbedingungen und Ergebnisse.

- d) Die effektive Ladung Z^* , die sich bei Einsetzen der bekannten Selbstdiffusionskoeffizienten aus (4) nach

$$Z^* = \frac{vfkT}{Dieq}$$

ergibt, zeigt mit steigender Temperatur eine deutliche Abnahme (Abb. 3) und ist deutlich von 1 verschieden. Da bei ausschlaggebender Wirkung der Feldkraft der Betrag der effektiven Ladung Z^* kleiner als 1 ist, geht daraus eindeutig hervor, daß auch bei Defektelektronenleitern die Wirkung des Elektronenwindes die der elektrostatischen Kraft übertrifft und somit überwiegend für den Elektrotransport verantwortlich ist.

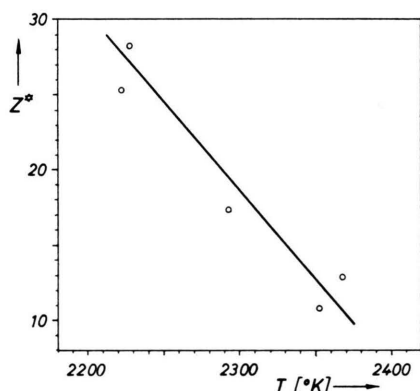


Abb. 3. Temperaturabhängigkeit der effektiven Ladung.

Bemerkungen zur Aktivierungsenergie des Elektrotransportes

In Tab. 2 sind für die bisher untersuchten Reinelemente die beobachteten Aktivierungsenergien des Elektrotransportes und die Aktivierungsenergien der Volumendiffusion bzw. korrelierter Diffusionsvorgänge einander gegenübergestellt.

Es zeigt sich, daß bei einer Reihe von Metallen beide Aktivierungsenergien annähernd übereinstimmen.

Metall	ΔH_E kcal	Methode u. Zitat	ΔH_V kcal	ΔH_{KG} kcal	Methode u. Zitat
Cu	49,5	Kratzer ⁶		50,3	Kratzer ²⁴ Tracer ²⁵
Ag	44,0 44,8 45,5	FEM ¹⁹ Kratzer ⁹ Tracer ¹¹	47,2		
Au	21,5 35,0 42,5	Korngrenze ²⁰ Kratzer ⁵ Tracer ²¹	45,5 42,2 45,3		Tracer ²⁶ Tracer ²⁷ Tracer ²⁸
Ti	22,0	Markierung ²²	60,0		Tracer ²⁹
Pt	78,0	Kratzer ⁷	68,7		Tracer ³⁰
Al	24,0 32,5	Tracer ¹² Kratzer ⁸	34,0		Tracer ³¹
Co	73,9	Kratzer ¹⁰	67,0		Tracer ³²
Fe	33,0	Markierung ²³	57,8	30,6	Tracer ^{33, 34}
W	91,5	Tracer	93,1		Tracer ¹⁸

Tab. 2. Aktivierungsenergie des Elektrotransportes und Aktivierungsenergie korrelierter Diffusionsvorgänge.

men, während bei einer zweiten Reihe von Metallen die Aktivierungsenergie des Elektrotransportes nur halb so groß ist wie die Aktivierungsenergie der Volumendiffusion, d. h. bei diesen Metallen liegt die Aktivierungsenergie des Elektrotransportes in der Größenordnung der Aktivierungsenergie der Korngrenzendiffusion ΔH_{KG} .

Diese Diskrepanz in der Aktivierungsenergie des Elektrotransportes ist aber nur scheinbar und läßt sich leicht an Hand einer einfachen kinetischen Betrachtung des Elektrotransportes deuten. Entscheidend für die Größe der Aktivierungsenergie des Elektrotransportes ist die Größe der Aktivierungsenergie desjenigen Vorganges, der geschwindigkeitsbestimmend für die Wanderung der Markierung bzw. des radioaktiven Traceratoms ist.

Der Materietransport in metallischen Festkörpern erfolgt allgemein über einen Leerstellenmechanismus, der auch für den Elektrotransport als zuständig angesehen werden muß. Die Betrachtung des Elektrotransportes erfordert also die Betrachtung des geschwindigkeitsbestimmenden Vorgangs für die Wanderung der Leerstellen.

¹⁹ W. KLEINN, Dissertation, Technische Hochschule Hannover 1958.

²⁰ TH. HEHENKAMP, CH. HERZIG u. TH. HEUMANN, Symposium über Elektrotransport und Thermodynamik, Münster 1965.

²¹ D. LAZARUS u. H. M. GILDER, *ibid.* ²⁰.

²² H. DÜBLER u. H. WEVER, *ibid.* ²⁰.

²³ H. HERING u. H. WEVER, Tagung bayer. Phys. Ges., München 1964.

²⁴ C. TOMIZUKA, L. SLIFKIN, E. SONDER, A. KUPFER u. H. LETAW, *Phys. Rev.* **96**, 1224 [1954].

²⁵ P. G. SHEWMON u. J. Y. CHOI, *Trans. AIME* **227**, 515 [1963].

²⁶ L. SLIFKIN, D. LAZARUS u. C. TOMIZUKA, *J. Appl. Phys.* **23**, 1032 [1952].

²⁷ H. M. GILDER u. D. LAZARUS, *J. Phys. Chem. Solids* **26**, 2081 [1965].

²⁸ H. C. GATOS u. A. D. KURTZ, *Trans. AIME* **200**, 616 [1954].

²⁹ J. F. MURDOCK, ORNL 3616 [1964].

³⁰ G. V. KIDSON u. R. ROSS, *Radioisotopes Sci. Res.* **1**, 185 [1958].

³¹ T. S. LUNDY u. J. F. MURDOCK, *J. Appl. Phys.* **33**, 1671 [1962].

³² F. C. NIX u. F. E. JAUMOT, *Phys. Rev.* **80**, 119 [1950]; **82**, 72 [1951].

³³ F. S. BUFFINGTON, K. HIRANO u. M. COHEN, *Acta Met.* **9**, 434 [1961].

³⁴ B. S. BOKSHEIN, S. T. KISHTIN u. L. M. MOROZ, *Metalloved. Obrabotka Metallov* **2**, 2 [1957].

Am einfachsten und übersichtlichsten sind die Verhältnisse bei der Wanderung radioaktiver Traceratome. Hier wird eine Schicht radioaktiven Materials auf das zu untersuchende Material aufgedampft und die Traceratome wandern beim Elektrotransport in das ungestörte Kristallgitter ein, d. h. die Geschwindigkeit des Vorganges wird durch die Leerstellendiffusion im Gittervolumen bestimmt. In diesem Fall stimmt die Aktivierungsenergie des Elektrotransportes mit derjenigen der Volumendiffusion überein.

Anders liegen die Verhältnisse jedoch bei der Wanderung inerter Markierungen (W-, Mo-, SiO_2 -Markierungen), die gegenüber der Matrix einen Fremdkörper darstellen und eine Grenzfläche mehr oder weniger gestörter Gitterbereiche gegen das Grundgitter ausbilden (Abb. 4). Die Wanderungsgeschwindigkeit der Markierung wird in diesem Fall durch die Leerstellendiffusion in der gestörten Phasengrenze bestimmt, d. h. die Aktivierungsenergie des Elektrotransportes liegt in der Größenordnung der Aktivierungsenergie der Korngrenzendiffusion.

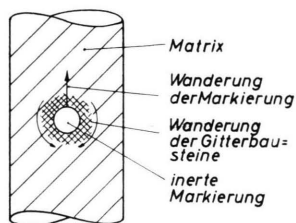


Abb. 4. Wanderung einer inerten Markierung (schematisch).

Ähnlich sind die Verhältnisse bei der von HEUMANN und HERZIG am Beispiel von Gold beschriebenen Untersuchungsmethode. Als Markierung für die Geschwindigkeit des Elektrotransportes wurden in dieser Anordnung die Grenzflächen zwischen den Metallplättchen selbst benutzt und ihre Verschiebung experimentell verfolgt (Abb. 5). Die Wanderungsgeschwindigkeit der Grenzfläche wird aber bestimmt durch die Geschwindigkeit, mit der die Gitterbausteine bzw. die Leerstellen von der einen Seite der

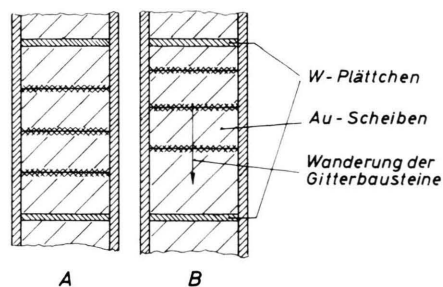


Abb. 5. Versuchsanordnung nach HEUMANN und HERZIG
A vor und B nach dem Elektrotransport.

Phasengrenze auf die gegenüberliegende gelangen und diese ist identisch mit der Geschwindigkeit der Leerstellendiffusion in der Korngrenze, als welche die Phasengrenze betrachtet werden kann.

Grundsätzlich gleichsinnig sind die Betrachtungen für die Untersuchung des Elektrotransportes mit Hilfe von Oberflächenmarkierungen (Oberflächenkratzer oder Mikrohärteeindrücke). Erschwerend kommt allerdings hier hinzu, daß eine Aussage über die Reinheit und Beschaffenheit der Oberfläche bzw. deren Kontamination durch die umgebende Gasatmosphäre nur äußerst schwierig zu machen ist. Man darf daher in diesen Fällen nicht erwarten als Aktivierungsenergie des Elektrotransportes die entsprechende Aktivierungsenergie der Oberflächendiffusion zu erhalten, sondern muß mit einem Wert rechnen, der zwischen der Aktivierungsenergie der Oberflächendiffusion und der der Volumendiffusion liegt.

Die experimentellen Daten ordnen sich, wie aus Tab. 2 ersichtlich ist, gut in den Rahmen dieser Betrachtungen ein. Allgemein läßt sich daher sagen, daß, da das elektrische Feld die Häufigkeit der einzelnen Platzwechselreaktionen nicht beeinflusst, sondern ihnen lediglich eine Vorzugsrichtung überlagert, als Aktivierungsenergie des Elektrotransportes stets die Aktivierungsenergie des korrelierten thermischen Diffusionsvorganges zu erwarten ist.

Für die Unterstützung dieser Untersuchungen danken wir der Deutschen Forschungsgemeinschaft.