

# Oxydation von Wolfram und Molybdän in Sauerstoff-Atmosphäre bei niederen Drucken und hoher Temperatur <sup>\*,\*\*</sup>

GEORG WAHL

Brown, Boveri & Cie AG, Mannheim, Zentrales Forschungslabor, 69 Heidelberg

(Z. Naturforsch. 27 a, 1741—1751 [1972] ; eingegangen am 29. Juli 1972)

*Oxidation of Tungsten and Molybdenum in Oxygen-Atmosphere at Low Pressures and High Temperature*

The oxide evaporation of Mo and W (polycrystalline and 110-oriented) in oxygen ( $2 \cdot 10^{-6}$  to  $6 \cdot 10^{-6}$  Torr) at 1900 K is investigated.

Two parallel discs are operated in an oxygen atmosphere. One of these discs ("emitter", Mo or W) is kept at 1900 K, the other one ("collector") at 1000 K. During operation, oxides of the emitter material are formed on the emitter surface, evaporated, and condensed on the collector. The oxide profile on the collector is measured by microprobe. The profile allows the determination of  $W_M = j_M/j_E$  and  $W_{tot} = j(O_2 \text{ in oxides})/j_E$ .  $j_M$ : evaporation density of W or Mo atoms bound in oxides;  $j(O_2 \text{ in oxides})$ : evaporation density of oxides of emitter metal and impurities (in  $O_2$ -units);  $j_E$ : impingement density of  $O_2$ -molecules.

Calculations used to determine  $W_M$  and  $W_{tot}$  are described.

The measurements gave the following values for  $W_M$  and  $W_{tot}$ :

tungsten, polycrystalline:	$W_M = (7 \pm 1) \%$	$W_{tot} = (8,5 \pm 1) \%$
tungsten, 110-oriented:	$W_M = (2 \pm 0,5) \%$	$W_{tot} \approx 2 \%$
molybdenum, polycryst.:	$W_M = (37 \pm 2) \%$	$W_{tot} = (42 \pm 4) \%$

## 1. Einleitung

Die Oxydation von Wolfram und Molybdän in Sauerstoffatmosphäre bei hohen Temperaturen ( $T > 1500$  K) und niederen Drucken ( $p_{O_2} < 1$  Torr) ist nach verschiedenen Methoden untersucht worden:

- durch massenspektrometrische Untersuchungen (Mo: <sup>1, 2</sup>; W: <sup>2-5</sup>);
- mit Saugleistungsmessungen (W: <sup>6, 7</sup>);
- durch Messung der Dimensionsänderung von Mo- bzw. W-Proben (Mo: <sup>8, 9</sup>; W: <sup>9-11</sup>);
- durch Wägung der abgedampften Oxydmenge (Mo: <sup>12</sup>).

Die Oxydation von Wolfram ist zusammenfassend von BATTY und STICKNEY <sup>13</sup> dargestellt.

Wir wollen in diesem Artikel eine Methode beschreiben, die es ebenfalls ermöglicht, die Oxydation von Mo bzw. W zu untersuchen. Sie ist in jenem Druck- und Temperaturbereich anwendbar, in dem die entstehenden Oxyde vollständig verdampfen, so daß die zu untersuchende Mo- bzw. W-Probe oxydfrei bleibt. Diese Bedingung ist bei den im folgen-

den beschriebenen Messungen bei der Proben temperatur  $T = 1900$  K und den  $O_2$ -Drucken  $2 \cdot 10^{-6}$  Torr  $\leq p_{O_2} \leq 6 \cdot 10^{-6}$  Torr erfüllt.

## 2. Methode, Meßgrößen

Die wesentlichen Teile der Meßanordnung (vgl. Abb. 1) sind zwei kreisförmige Platten mit dem Radius  $R$ , die koaxial im Abstand  $d$  zueinander angeordnet sind. Der „Emitter“ (E) aus dem zu untersuchenen Metall wird auf die Untersuchungstemperatur  $T_E$  erhitzt, der „Kollektor“ (K) dagegen auf der niedrigeren Temperatur  $T_K$  gehalten.

Die Plattenanordnung wird einer  $O_2$ -Atmosphäre ausgesetzt, wobei die an dem Emitter entstehenden Oxyde des untersuchten Metalls (bei Mo und W Dioxyde und Trioxyde <sup>1-5</sup>) verdampfen und größtenteils auf dem Kollektor kondensieren. Zusätzlich können auch aus Verunreinigungen des Probenmaterials Oxyde entstehen (z. B. CO und  $CO_2$ ), die evtl. nicht auf dem Kollektor kondensieren.

Das auf dem Kollektor entstehende, von der radialen Kollektorkoordinate  $r_K$  abhängige Emittmetallbelegungsprofil  $\sigma(r_K)$  wird anschließend mit der Mikrosonde gemessen. Das Profil wird stark von der Oxydier-

Sonderdruckanforderungen an Dr. G. WAHL, Brown, Boveri & Cie AG, Mannheim, Zentrales Forschungslabor, D-6900 Heidelberg, Postfach 206, Deutschland.

\* Ein Teil dieser Arbeit wurde auf dem Symposium „Surface-Vacuum-Space“, Liège, Belgium, 15.—16. 4. 1971, vorge tragen.

\*\* Diese Arbeit wurde z. Tl. innerhalb des ITR-Projektes durch das Bundesministerium für Bildung und Wissenschaft finanziert.



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.

barkeit des Emitters beeinflusst: Wird z. B. der von außen in den Spaltraum eindringende Sauerstoff schon beim ersten Stoß mit dem Emitter vollständig in Oxyd umgewandelt, so vermögen die  $O_2$ -Moleküle bei kleinem Verhältnis  $d/R$  nicht in die Mitte des Spaltes einzudringen und folglich weist das Belegungsprofil ein Minimum bei  $r_K = 0$  auf. Im entgegengesetzten Fall, bei geringer Oxydierbarkeit des Emitters, ist das Minimum bei  $r_K = 0$  nicht vorhanden.

Gemäß dieser anschaulichen Deutung der Entstehung des Oxydprofils werden, wie in den nächsten Abschnitten näher beschrieben, folgende für die Oxydierbarkeit des Emittermaterials charakteristische Größen aus den Profilen bestimmt:

#### 1. Die Oxydationswahrscheinlichkeit

$$W_{\text{tot}} = j(O_2 \text{ in Oxyd})/j_E. \quad (1)$$

In Gl. (1) bedeutet  $j_E$  die  $O_2$ -Auftreffdichte (Moleküle pro  $\text{cm}^2$  und sec) auf die Emitteroberfläche und  $j(O_2 \text{ in Oxyd})$  die auf  $O_2$  bezogene Abdampfdichte aller Oxyde. Dampft z. B. nur  $MO_v$  (M für Mo bzw. W) mit einer Abdampfdichte  $j(MO_v)$  ab, so ist

$$j(O_2 \text{ in Oxyd}) = \frac{v}{2} j(MO_v). \quad (2)$$

Die Größe  $W_{\text{tot}}$  beschreibt anschaulich den Bruchteil des auftretenden  $O_2$ , der am Emitter in Oxyde umgewandelt wird.

#### 2. Die sauerstoffinduzierte Abdampfwahrscheinlichkeit von Metallatomen:

$$W_M = j_M/j_E. \quad (3)$$

In Gl. (3) bedeutet  $j_M$  die sauerstoffinduzierte Abdampfdichte von Emittermetallatomen in Form von Oxyden. Da bei Mo und W – wie oben erwähnt – vorwiegend Trioxyde und Dioxyde entstehen, setzt sich  $j_M$  additiv aus den Abdampfdichten  $j(MO_3)$  von  $MO_3$ -Molekülen und  $j(MO_2)$  von  $MO_2$ -Molekülen zusammen:

$$j_M = j(MO_2) + j(MO_3). \quad (4)$$

Analog zu dem oben definierten  $W_{\text{tot}}$  kann eine Größe  $W_{\text{ox}}$  definiert werden, die den Bruchteil des auftretenden  $O_2$  angibt, der in Emitteroxyde ( $MO_2$  und  $MO_3$ ) umgewandelt wird:

$$W_{\text{ox}} = [j(MO_2) + 3/2 j(MO_3)]/j_E. \quad (5)$$

Da die abdampfenden Emitteroxyde  $MO_2$  und  $MO_3$  aus mindestens zwei O-Atomen gebildet sind, besteht zwischen den in (1), (3) und (5) definierten Größen die Ungleichung

$$W_M \leq W_{\text{ox}} \leq W_{\text{tot}}. \quad (6)$$

### 3. Apparatur zur Herstellung der Oxydprofile

In Abb. 1 ist die experimentelle Ausführung der Plattenanordnung gezeigt. Der Emitter (E), der auf einem Zylinder (Z) aus Ta liegt, wird durch Elektronenbeschuss auf die gewünschte Temperatur erhitzt. Als Emittermaterial wurde polykristallines Molybdän (ge-

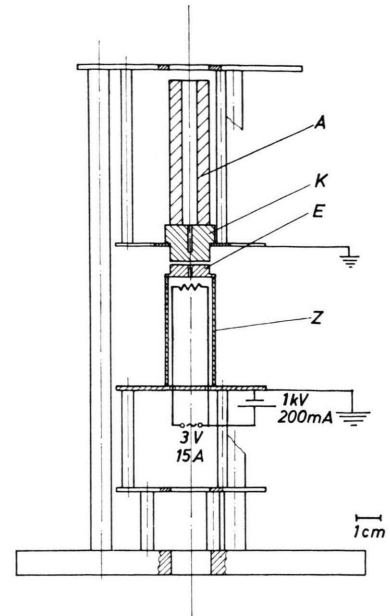


Abb. 1. Experimentelle Anordnung.

schmolzen, Fa. Climax, Goldwater, Mich., USA), polykristallines Wolfram (Sinterwolfram, Metallwerke Plansee, Reutte) sowie ein W-Einkristall mit 110-Orientierung (zonengeschmolzen, Union Carbide Corp., Indianapolis, USA) verwendet. Der Kollektor, der in einem Ring aus Mo befestigt ist, wird mit Hilfe eines Abstrahlzylinders (A), der auf dem Kollektor steht, auf der Temperatur  $T_K$

$$950 \text{ K} < T_K < 1050 \text{ K} \quad (7)$$

gehalten.

Da die entstandenen Belegungsprofile auf dem Kollektor mit der Elektronenstrahl-Mikrosonde gemessen wurden, die die charakteristische Röntgen-Strahlung des nachzuweisenden Elements registriert, mußte ein vom Emittermaterial verschiedenes Kollektormaterial verwendet werden. Bei der Untersuchung von Mo-Emittern wurden deswegen W-Kollektoren, und bei der Untersuchung von W-Emittern entsprechend Mo-Kollektoren benutzt.

Der Radius des Kollektors und des Emitters betrug

$$R = 8,5 \text{ mm}. \quad (8)$$

Die Emitter – Kollektor-Abstände wurden in dem Bereich

$$0,5 \text{ mm} \leq d \leq 3 \text{ mm} \quad (9)$$

mit einer Einstellgenauigkeit von  $\Delta d = \pm 0,1 \text{ mm}$  variiert. Die Temperatur des Emitters und des Kollektors konnte mit einem Mikropyrometer in Temperaturmeßlöchern gemessen werden. Beide Temperaturen waren während einer Messung mit einer Genauigkeit von  $\Delta T = \pm 20 \text{ K}$  konstant.

Die Anordnung wurde in einem ausheizbaren UHV-Metallrezipienten, dessen Wände mit Wasser gekühlt

wurden, betrieben. Das Vakuum wurde über eine  $140 \text{ l s}^{-1}$ -Ionengetterpumpe (Varian) erzeugt (Restgasdruck  $p_{\text{Rest}} < 10^{-8}$  Torr).

Zwischen Pumpe und Rezipient war ein Torventil als Drosselventil geschaltet, über das bei Einstellung höherer Partialdrücke die Saugleistung gedrosselt werden konnte. Über ein ebenfalls ausheizbares Gaseinlaßventil wurde der gewünschte  $\text{O}_2$ -Partialdruck eingestellt.

Der Gesamtdruck ( $p_{\text{ges}}$ ) wurde bei allen Messungen mit einer in den Rezipienten ragenden Bayard-Alpert-Röhre (UHV 24, Varian) gemessen. Der  $\text{O}_2$ -Partialdruck  $p_{\text{O}_2}$  wurde durch ein mit einem 4-Pol-Massenfilter (Siemens AG) aufgenommenes Massenspektrum über die Beziehung

$$p_{\text{O}_2} = \frac{h_{32} + h_{16}}{h_{\text{ges}}} p_{\text{ges}} \quad (10)$$

abgeschätzt, wobei  $h_{32}$  bzw.  $h_{16}$  die Peakhöhen der  $\text{O}_2^+$ - bzw.  $\text{O}_2^{++} + \text{O}^+$ -Linie im Massenspektrum und  $h_{\text{ges}}$  die Gesamtsumme aller Peakhöhen sind (Beispiel eines Gasspektrums siehe Abb. 7). Eine zusätzliche Kontrolle des  $\text{O}_2$ -Partialdruckes während der Glühungen in  $\text{O}_2$ -Atmosphäre war durch die Messung der sauerstoffinduzierten Austrittsleistungsänderung des Glühfadens der Bayard-Alpert-Röhre möglich<sup>14</sup>.

#### 4. Mikrosondeneichung

Um von den Mikrosondensignalen der charakteristischen Röntgen-Strahlung ( $\text{Mo-K}_\alpha$ ,  $\text{W-L}_\alpha$ ) auf die Belegungsichte  $\sigma$  schließen zu können, wurden Eichkurven aufgenommen. Dabei wurde statt des Systems W auf Mo wegen der leichteren experimentellen Durchführung (höherer Dampfdruck) das System Ta auf Nb gemessen. Da diese beiden Elemente zu W und Mo benachbart im Periodensystem stehen, sind Rückstreuungseigenschaften und Elektroneneindringtiefe so ähnlich, daß die erhaltenen Eichkurven auch für das System W auf Mo anwendbar sind.

Zur Aufnahme der Eichkurven wurde auf die polierte W- bzw. Nb-Oberfläche Mo bzw. Ta aufgedampft. Bei der Bedampfung wurde ein Teil der Oberfläche abgedeckt, so daß sich eine Stufe bildete, an der sich interferometrisch die Dicke  $d_s$  der aufgedampften Schicht bestimmen ließ. Aus der Schichtdicke  $d_s$  wurde die atomare Belegungsichte

$$\sigma = \frac{N_L}{V_{\text{Mol}}} d_s \quad (11)$$

( $N_L$ : Loschmidt-Zahl,  $V_{\text{Mol}}$ : Molares Volumen,  $V_{\text{Mol}}(\text{Mo}) = 9,5 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ ,  $V_{\text{Mol}}(\text{Ta}) = 11,0 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ ) berechnet. In Abb. 2 ist der Quotient aus dem jeweils gemessenen Mikrosondensignal  $I$  und dem „Standardsignal“  $I_0$  (bei unendlicher Belegungs-

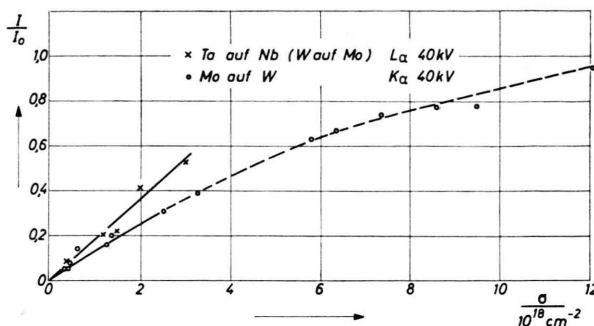


Abb. 2. Mikrosondeneichkurve.

dicke  $d_s$ ) gegen die mittels Gl. (11) bestimmten Belegungsichten  $\sigma$  aufgetragen. Gemäß dieser Abb. können für

$$I/I_0 \leq 0,4$$

die Eichkurven durch lineare Beziehungen angenähert werden:

$$\text{Mo: } \sigma/\text{cm}^{-2} = 8,3 \cdot 10^{18} I/I_0, \quad (12)$$

$$\text{Ta(W): } \sigma/\text{cm}^{-2} = 5,5 \cdot 10^{18} I/I_0, \quad (13)$$

#### 5. Berechnung der Profile

Um aus den gemessenen Profilen die Werte  $W_{\text{tot}}$  und  $W_M$  zu bestimmen, wurden die Profile berechnet. Diese Rechnungen sind nur bei niedrigen Drucken gültig, bei denen Gas-Gas-Stöße im Emitter-Kollektor-Zwischenraum vernachlässigt werden können, die Bahnen aller Moleküle im Spaltraum also geradlinig verlaufen. Bei den von uns verwendeten Gesamtdrücken ( $p_{\text{ges}} < 10^{-5}$  Torr) ist diese Vernachlässigung erlaubt. Den Rechnungen, die im einzelnen im Anhang beschrieben sind, liegen folgende Annahmen zugrunde:

1. Die  $\text{O}_2$ -Auffretrate aus dem umgebenden freien Raum auf ein Flächenelement  $dA$  des Emitters bzw. des Kollektors sei diffus, d. h. die auftreffende Teilchendichte  $dj_{\text{auf}}$  aus dem Raumwinkelement  $d\Omega$  sei durch

$$dj_{\text{auf}} = j_{\text{O}_2} (\cos \vartheta / \pi) d\Omega \quad (14)$$

gegeben.

$\vartheta$  ist der Winkel zwischen der Flächennormalen auf  $dA$  und der Auftreffrichtung. Die Stromdichte  $j_{\text{O}_2}$  ist jene Stromdichte, die sich bei ungestörtem Teilchenzustrom aus allen Richtungen bei fehlender gegenüberliegender Platte ergeben würde.

Die Größe  $j_{\text{O}_2}$  ist mit Hilfe der Hertz-Knudsen-Formel

$$j_{\text{O}_2} = p_{\text{O}_2} / \sqrt{2 \pi m_{\text{O}_2} k T_g} \quad (15)$$

berechenbar, wobei  $m_{O_2}$  die Masse eines  $O_2$ -Moleküls,  $k$  die Boltzmann-Konstante und  $T_g$  die Gastemperatur bedeuten.

Bei der Plattenanordnung ist der Zustrom von Gasteilchen aus dem umgebenden Raum nur für jene Einfallswinkel  $\vartheta$  möglich, die größer als ein Grenzwinkel  $\vartheta_g(\varphi)$  sind, der vom Azimuthwinkel  $\varphi$  abhängt.

2. Die Oxydationswahrscheinlichkeiten  $W_M$  bzw.  $W_{tot}$  werden in dem interessierenden Druckbereich als druckunabhängig angenommen. Die Messungen von MAZUMDAR<sup>4</sup> (siehe auch Abb. 11) zeigen, daß die Oxydationswahrscheinlichkeit  $W_M$  bei Wolfram in dem Druckbereich von  $2,1 \cdot 10^{-8}$  Torr bis  $2,4 \cdot 10^{-6}$  Torr sich nur um etwa 30% ändert. Bei Mo weisen eigene Messungen auf die Konstanz von  $W_M$  hin<sup>12</sup>.

3. Die Reflektion von Molekülen bzw. Atomen vom Kollektor bzw. Emitter erfolge diffus, d. h. gemäß dem cos-Gesetz:

$$dj_{des} = j_{des} (\cos \vartheta / \pi) d\Omega, \quad (16)$$

wobei  $j_{des}$  die Stromdichte der desorbierenden Teilchen und  $dj_{des}$  der Teil von  $j_{des}$  ist, der in die Raumrichtung  $\Omega$  in das Raumwinkelement  $d\Omega$  desorbiert.

4. Auf dem Kollektor auftreffender Sauerstoff möge nur reflektiert werden und nicht mit dem Kollektor reagieren. Diese Annahme scheint gerechtfertigt, da z. B. molekularer Sauerstoff im Kollektortemperaturbereich nur mit einer Reaktionswahrscheinlichkeit  $\cong 10^{-3}\%$ <sup>15</sup> reagiert – also wesentlich schwächer als bei Emittertemperatur. Neben molekularem Sauerstoff dampft bei  $T_E = 1900$  K vom Emitter in der Größenordnung einiger Prozent<sup>1, 3, 4</sup> auch atomarer Sauerstoff ab, dieser dürfte am Kollektor im wesentlichen rekombinieren und als  $O_2$  desorbieren.

5. Die auf dem Kollektor auftreffenden Emitteroxyde mögen vollständig kondensieren (Kondensationskoeffizient  $\alpha = 1$ ) und nicht wieder verdampfen. Wie erwähnt, dampfen hauptsächlich Trioxyde und Dioxyde vom Emitter ab. Gemäß<sup>16</sup> hat bei Kollektortemperatur jedoch nur  $MoO_3$  einen so hohen Dampfdruck ( $p \cong 1$  Torr), daß es verdampft. Da aber nach massenspektrometrischen Messungen<sup>1, 2</sup> bei Molybdän bei  $T_E = 1900$  K vorwiegend  $MoO_2$  (Anteil an verdampfenden Oxyden mindestens 70% bei  $10^{-5}$  Torr  $\leq p_{O_2} \leq 10^{-4}$  Torr) abdampft und sich dieser Anteil nach niederen Drucken eher noch

vergrößert, so wird näherungsweise auch bei Mo angenommen, daß die vom Emitter abdampfenden Mo-Oxyde auf dem Kollektor vollständig kondensieren.

6. Die Oberflächendiffusion von Sauerstoff am Emitter und am Kollektor sei vernachlässigbar.

Mit diesen Annahmen läßt sich das Belegungsprofil auf dem Kollektor bei Kenntnis der Plattengeometrie berechnen: Dazu wird zunächst die  $O_2$ -Auftreffdichte  $j_E(r_E)$  auf dem Emitter in Abhängigkeit von der Emitterradiuskoordinaten  $r_E$  und dann die Aufdampfdichteverteilung  $j_{MK}(r_K)$  der auf den Kollektor auftreffenden in Oxyd gebundenen Emittermetallatome in Abhängigkeit von der Kollektorradiuskoordinaten  $r_K$  berechnet. Aus  $j_{MK}(r_K)$  ergibt sich das Belegungsprofil  $\sigma(r_K)$  des Kollektors mit Emitterratomen.

Bei Verwendung der reduzierten Kollektorradiuskoordinaten  $r_K/R$  wird das Profil nur durch einen Geometrieparameter, nämlich durch das Verhältnis  $d/R$  von Abstand  $d$  und Radius  $R$  bestimmt. In

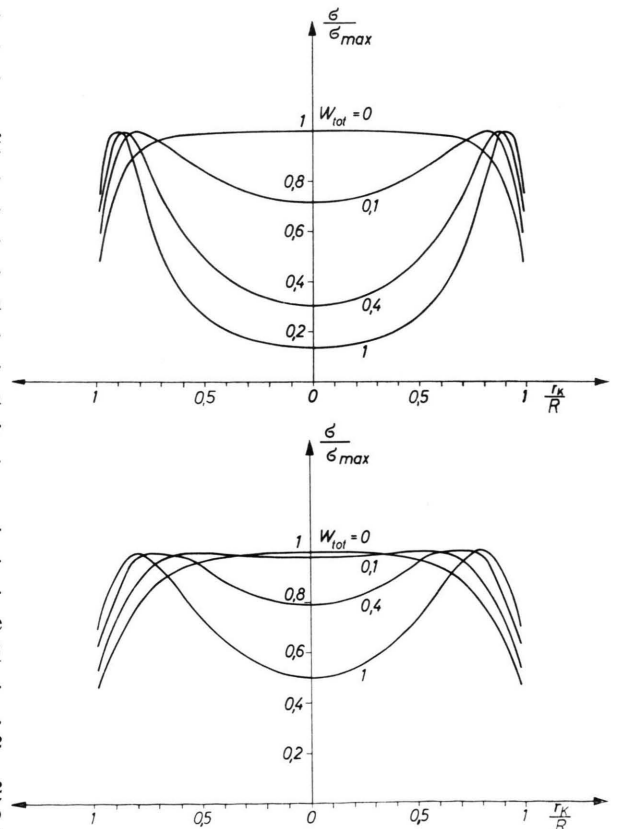


Abb. 3. Berechnete Belegungsprofile:  
a)  $d/R = 0,118$ ; b)  $d/R = 0,235$ .



Abb. 3 a und b sind berechnete Profile für mehrere  $W_{\text{tot}}$ -Werte und solche  $d/R$ -Verhältnisse aufgetragen, die bei den späteren Messungen verwendet werden. Als Abszisse ist die reduzierte Radiuskoordinate  $r_K/R$  verwendet und als Ordinate der Quotient  $\sigma/\sigma_{\text{max}}$ , wobei  $\sigma_{\text{max}}$  der im Profil auftretende Maximalwert ist. Dieser Quotient ist unabhängig von der Meßzeit  $t$ . Bei allen Profilen ist in den Randbezirken ein Absinken der Belegung sichtbar. Diese Verringerung der Belegung ist verständlich, da in den Randzonen des Emitters ein Teil des abdampfenden Oxyds in den umgebenden Raum dampft.

Die für  $W_{\text{tot}} \rightarrow 0$  errechneten Profile stimmen mit den Belegungsprofilen überein, die sich bei Sublimation des Mo bzw. W im Vakuum ergeben.

Die Größe  $W_{\text{tot}}$  kann aus den Profilen mittels der experimentell bestimmaren Profilkenngröße  $\sigma_{\text{max}}/\sigma(r_K=0)$  bestimmt werden, wie Abb. 4 zeigt. Hier ist für solche  $d/R$ -Werte, die bei den Messungen verwendet werden, der Quotient  $\sigma_{\text{max}}/\sigma(r_K=0)$

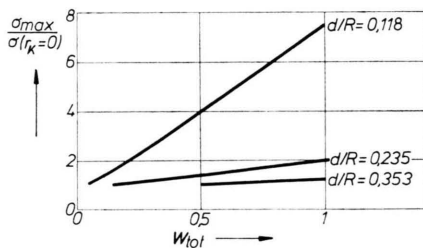


Abb. 4. Die Größe  $\sigma_{\text{max}}/\sigma(r_K=0)$  gegen  $W_{\text{tot}}$ .

gegen  $W_{\text{tot}}$  aufgetragen. Abbildung 5, in der  $W_{\text{tot}}$  gegen  $d/R$  mit  $\sigma_{\text{max}}/\sigma(r_K=0)$  als Parameter aufgetragen ist, zeigt, wie empfindlich bei einem experimentell bestimmten  $\sigma_{\text{max}}/\sigma(r_K=0)$ -Wert der Quotient  $d/R$  in die  $W_{\text{tot}}$ -Bestimmung eingeht.

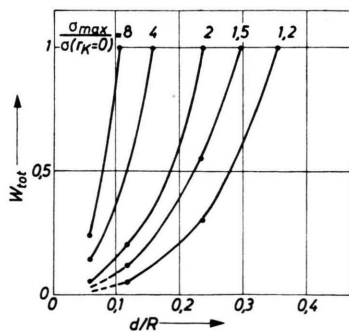


Abb. 5.  $W_{\text{tot}}$  gegen den Quotienten  $d/R$ . Die eingetragenen Punkte sind errechnet.

Die  $O_2$ -induzierte Abdampfwahrscheinlichkeit  $W_M$  kann über die am Profil gemessene maximale Belegungsdichte  $\sigma_{\text{max}}$  nach der Gleichung

$$W_M = \sigma_{\text{max}}/\gamma j_{O_2} t \quad (17)$$

bestimmt werden. Der Faktor  $\gamma$  berücksichtigt, daß die Auftreffdichte des molekularen  $O_2$  auf das Emitterflächenelement  $dA_E$  bei  $r_E = r_{\text{max}}$ , wo  $\sigma_{\text{max}}$  auftritt, kleiner als die maximal mögliche Auftreffdichte  $j_{O_2}$  ist und daß die Oxyde von dem Emitter gemäß dem cos-Gesetz abdampfen.  $\gamma$  ist berechnet worden und in Abb. 6 dargestellt. Die Größe  $j_{O_2}$  ist mit der Hertz-Knudsen-Formel [Gl. (15)] aus dem  $O_2$ -Partialdruck  $p_{O_2}$  und der Gastemperatur  $T_g = 300$  K berechnet.

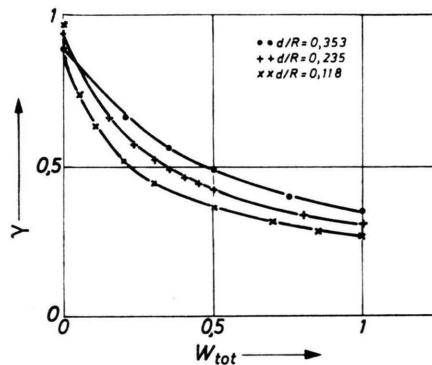


Abb. 6. Die Größe  $\gamma$  [vgl. Gl. (17)] gegen  $W_{\text{tot}}$ . Die eingetragenen Punkte sind errechnet.

## 6. Durchführung der Versuche Ergebnisse und Diskussion

Mit der beschriebenen Anordnung und dem beschriebenen Auswerteverfahren wurden Oxydabdampfmessungen im Druckbereich  $2 \cdot 10^{-6}$  Torr  $\leq p_{O_2} \leq 6 \cdot 10^{-6}$  Torr durchgeführt und die entsprechenden  $W_{\text{tot}}$ - sowie  $W_M$ -Werte bestimmt. Die Mo- bzw. W-Emitter wurden vor Beginn der Messungen 50 h bei 2000 K bzw. 2400 K in  $O_2$ -Atmosphäre ( $2 \cdot 10^{-6}$  Torr) ausgeglüht, um die Emitter zu decarburieren. Der Kollektor wurde vor jeder Messung geschliffen und poliert, um ihn von alten, schon untersuchten Oxydschichten zu befreien. Für die Oxydabdampfmessungen wurde der Rezipient, in dem die Emitter-Kollektor-Anordnung aufgestellt war, zunächst ausgeheizt (24 h, 300 °C, Enddruck:  $< 10^{-8}$  Torr), dann wurde Sauerstoff bis auf einen Druck von etwa  $2 \cdot 10^{-6}$  Torr eingelassen. Nachdem der Emitter auf die gewünschte Temperatur  $T_E =$

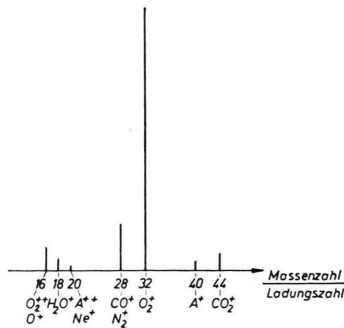


Abb. 7. Mit dem 4-Pol-Massenfilter aufgenommenes Gasspektrum bei einem  $O_2$ -Druck von  $p_{O_2} = 2 \cdot 10^{-6}$  Torr und Emittertemperatur  $T_E = 1900$  K.

1900 K aufgeheizt war, wurde das  $O_2$ -Einlaßventil so nachgestellt, daß sich der gewünschte Partialdruck nach Gl. (10) ergab. Ein mit dem 4-Pol-Massenfilter aufgenommenes Gasspektrum zeigt Abbildung 7. Der geringe CO- und  $CO_2$ -Gehalt beeinflußt die Messung nicht, da beide Gase nur wenig oxydierend wirken<sup>17</sup>.

Nach einer Glühzeit von  $3 \text{ h} \leq t \leq 9 \text{ h}$  wurde die Anordnung abgekühlt, der Rezipient belüftet und der Kollektor herausgenommen. Die Kollektoroberfläche war mit einer deutlich sichtbaren Oxydschicht bedeckt, die bei Verwendung von W-Emittlern blaubraun und bei Mo-Emittlern braun gefärbt war. Elektronenbeugungsaufnahmen zeigten, daß diese Schichten bei Mo aus Mo-Dioxyd bestanden. Die Elektronenbeugungsaufnahmen der W-Oxyde konnten an Hand der ASTM-Kartei keinem bekannten Oxyd zugeordnet werden. Der Sauerstoff in den Oxyden wurde auch mit der Mikrosonde nachgewiesen. Der Emittter blieb bei diesen Messungen immer oxydfrei. Zusätzlich zu der Oxydabdampfung tritt bei den Messungen sowohl bei W als auch bei Mo die durch reine Sublimation erzeugte atomare Abdampfung von Mo und W auf. Dieser Anteil ist jedoch wegen der geringen Dampfdrucke von Mo und W bei 1900 K bei den hier diskutierten Messungen vernachlässigbar<sup>12, 18</sup>.

Die Abb. 8, 9 und 10 zeigen die entstandenen Profile auf dem Kollektor für polykristallines Wolfram, 110-Wolfram und polykristallines Molybdän. Dargestellt sind die mit der Mikrosonde aufgenommenen Schreiber-Kurven der Impulsrate  $I$  der jeweils angegebenen Strahlung gegen die Kollektor-

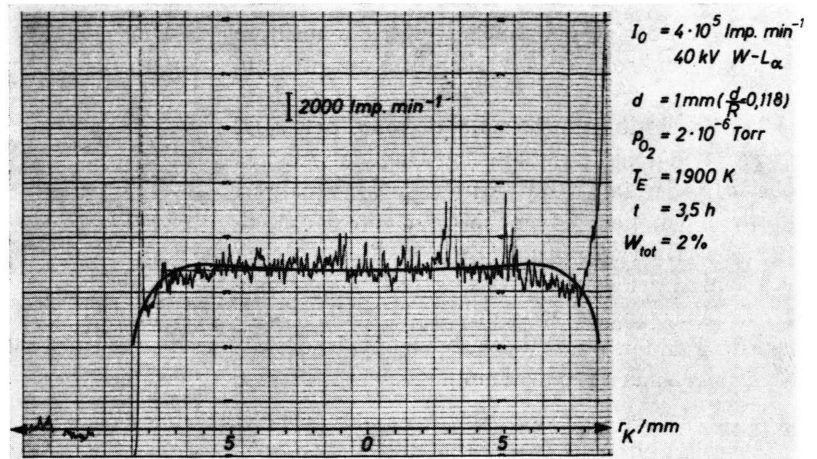


Abb. 9. Gemessenes und berechnetes Profil bei Oxydation von einem W-Einkristall mit 110-Oberfläche (weitere Erklärungen siehe Abbildung 8).

radiuskoordinate  $r_K$ . Die Standard-Impulsrate  $I_0$  (bei unendlich dicker Schicht) der gemessenen Röntgen-Linie und die verwendete Elektronenstrahlspannung sind ebenfalls angegeben. Zusätzlich sind errechnete Profile unter Verwendung der angegebenen  $W_{tot}$ -Werte mit eingezeichnet. Die Kurven sind beim Profilmaximum angepaßt. Die  $W_M$ -Werte wurden mittels Gl. (12), (13) und (17) aus dem Profilmaximum berechnet und die  $\gamma$ -Werte aus Abb. 6 entweder bei dem jeweils gemessenen  $W_{tot}$ -Wert bestimmt – oder aber, wenn eine  $W_{tot}$ -Bestimmung wegen fehlenden Minimums nicht möglich war, bei den unten angegebenen  $W_{tot}$ -Mittelwerten.

Aus den Messungen ergeben sich für  $W_M$  und  $W_{tot}$  die folgenden Mittelwerte:

Wolfram, polykristallin:

$$W_M = (7 \pm 1) \% ; W_{tot} = (8,5 \pm 1) \% , N = 11 ;$$

Wolfram, 110-orientiert:

$$W_M = (2 \pm 0,5) \% ; W_{tot} \approx 2 \% , N = 3 ;$$

Molybdän, polykristallin:

$$W_M = (37 \pm 2) \% ; W_{tot} = (42 \pm 4) \% , N = 11 .$$

Hierbei bedeutet  $N$  die Anzahl der Messungen. Für die Abweichungen vom Mittelwert ist der mittlere quadratische Fehler

$$\Delta A = \sqrt{\frac{1}{N(N-1)} \sum_i (A_i - \bar{A})^2} \quad (18)$$

angegeben, wobei  $A_i$  die Meßwerte von  $W_M$  bzw.  $W_{tot}$  und  $\bar{A}$  der arithmetische Mittelwert von  $W_{tot}$  bzw.  $W_M$  bedeuten.

Die gute Übereinstimmung zwischen gemessenen und errechneten Kurven zeigt, daß die Modellannahmen zur Berechnung der Profile vernünftig sind.

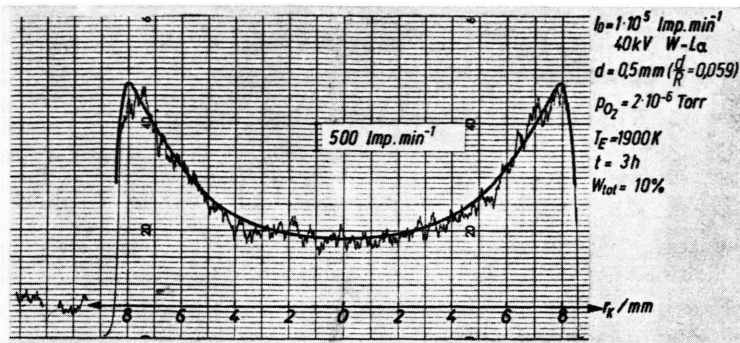


Abb. 8 a.

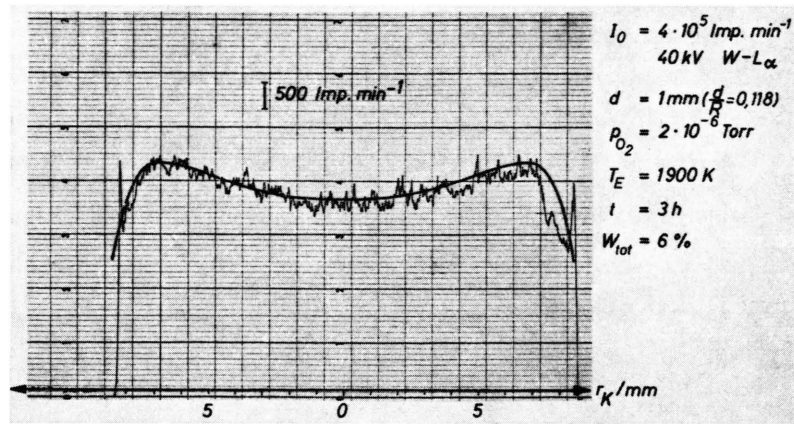


Abb. 8 b.

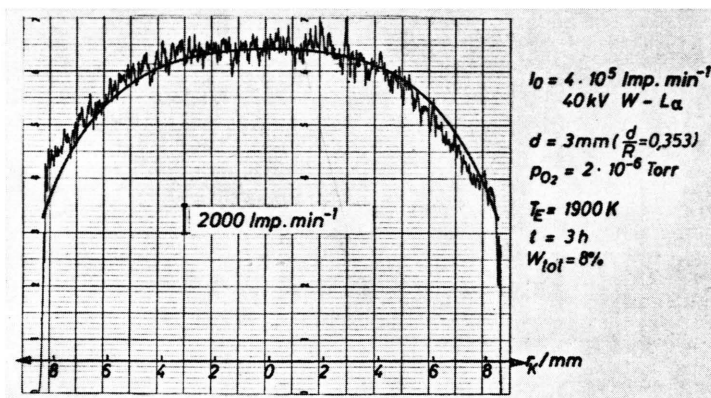


Abb. 8 c.

Abb. 8. Gemessene und berechnete Profile bei Oxydverdampfung von polykristallinem W. Die teilweise vorhandenen Belegungsspitzen an den Rändern ( $r_K = R$ ) sind auf nicht vollständige Reinigung des Kollektors zurückzuführen (Imp. = Impulse;  $I_0$ : „Standardsignal“ der Mikrosonde bei unendlicher W- bzw. Mo-Schichtdicke). Die Lage der Abszisse markiert den Untergrund.

Gleichzeitig ist auch die Ungleichung (6) erfüllt. Aus der annähernden Gleichheit von  $W_M$  und  $W_{tot}$  bei Molybdän folgt, daß die Bildung von  $MoO_3$  (siehe Annahme 5) offenbar gering gegenüber der Bildung von  $MoO_2$  ist.

Abbildung 11 zeigt einen Vergleich unserer Ergebnisse mit Literaturwerten. Da je nach der Meßmethode entweder nur  $W_M$  oder nur  $W_{ox}$  oder aber beide Größen gemeinsam bestimmbar sind, sind in Abb. 11 sowohl die gemessenen  $W_{ox}$ - als auch die  $W_M$ -Werte

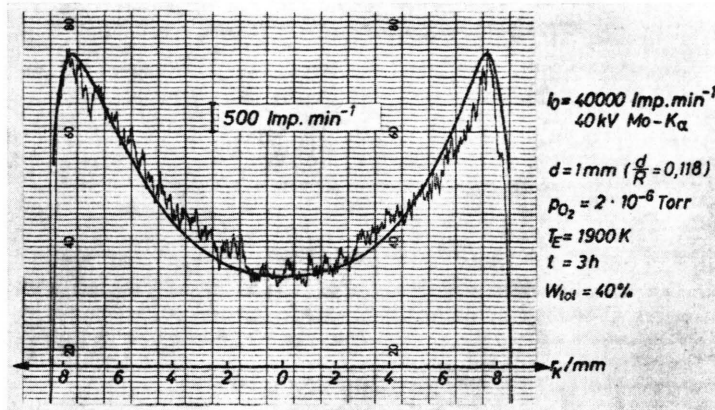


Abb. 10 a.

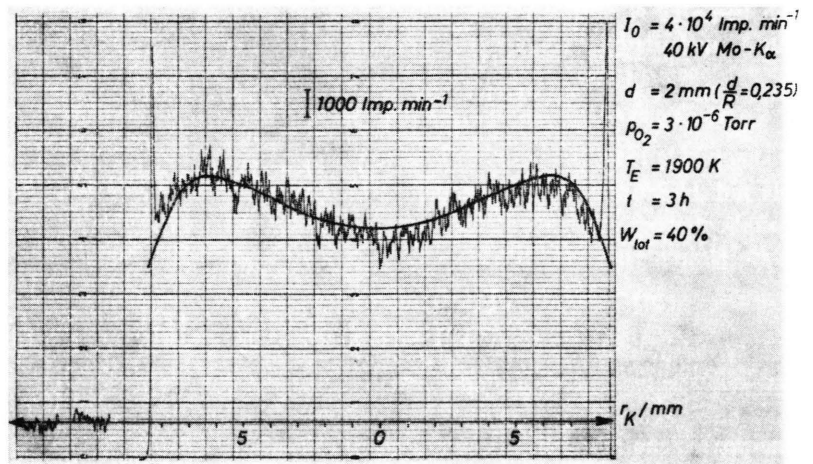


Abb. 10 b.

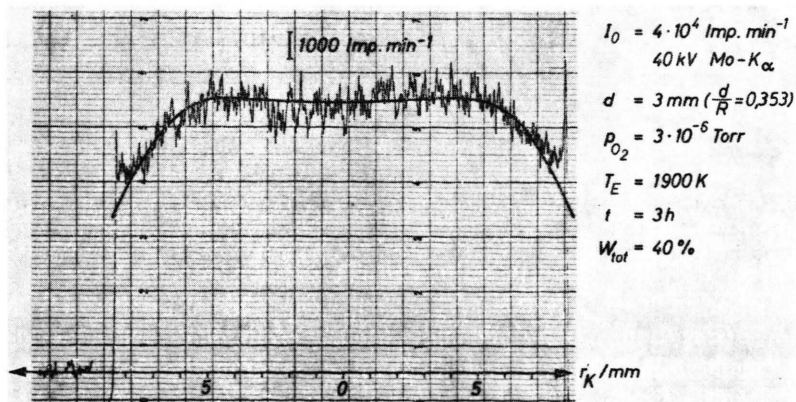


Abb. 10 c.

Abb. 10. Gemessene und berechnete Profile bei Oxydation von Mo (weitere Erklärungen siehe Abbildung 8).



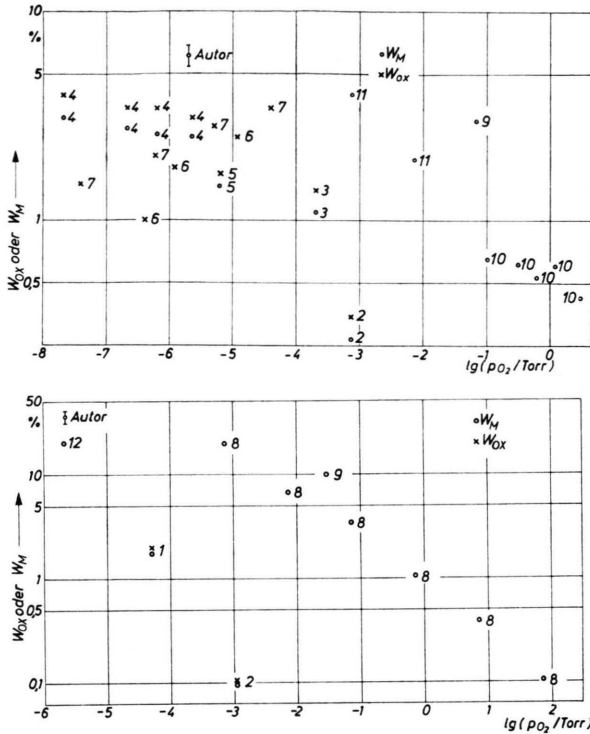


Abb. 11. Vergleich unserer Ergebnisse mit der Literatur. Die Zahlen verweisen auf das Literaturverzeichnis (Abb. 11 a: Wolfram, Abb. 11 b: Molybdän). Zu Literaturstelle 9: Messung wurde bei Gesamtdruck  $p=1$  atm durchgeführt, Argonzusatz.

eingetragen. Die Werte wurden, sofern sie nicht von den Autoren angegeben wurden, unter der Annahme einer Gastemperatur  $T_g=300$  K unter Verwendung der Hertz-Knudsen-Gleichung, Gl. (15), berechnet. Unsere Ergebnisse fügen sich gut in die vorhandenen Messungen ein.

Die beschriebenen Ergebnisse zeigen, daß aus Oxydprofilen, deren Entstehung in dieser Arbeit beschrieben wurde, Informationen über die Oxydation von Metallen gewonnen werden können. Vorläufige Messungen weisen darauf hin, daß dieselbe Anordnung auch für Messungen der Sauerstoffabsorptionswahrscheinlichkeit  $W_{ab}$  von Metallen mit großem  $O_2$ -Aufnahmevermögen verwendbar ist, falls  $W_{ab}$  größer als etwa 1% ist. Wenn z. B. Nb oder Ta mit einem Sauerstoffgehalt  $C_0 < 200$  ppm statt W oder Mo als Kollektoren verwendet werden, dann zeigt sich nach Glühung in  $O_2$ -Atmosphäre keine Oxydbelegung, sondern eine Belegung aus Emittiermetall, da das Oxyd durch die Affinität des  $O_2$  zu Nb bzw. Ta reduziert wird. Gleichzeitig hat das Profil im Vergleich zu den Messungen mit W- bzw. Mo-

Kollektoren ein wesentlich stärkeres Minimum, weil der Sauerstoff wegen Absorption im Nb bzw. Ta nicht in den Spalt eindringen kann. Zur Auswertung solcher Messungen müssen die oben beschriebenen Rechnungen durch Berücksichtigung der Absorptionswahrscheinlichkeit  $W_{ab}$  modifiziert werden.

## 7. Anhang: Zur Berechnung der Profile

Die auf dem Emitter bei der Radiuskoordinate  $r_E$  vorhandene  $O_2$ -Auftreffdichte  $j_E(r_E)$  kann in Summanden aufgliedert werden:

$$j_E(r_E) = \sum_{\nu=1}^{\infty} j_{E\nu}(r_E), \quad (19)$$

wobei die Größe  $j_{E\nu}(r_E)$  die Auftreffdichte der  $O_2$ -Teilchen ist, die nach ihrem Eindringen in den Spalt zum  $\nu$ -ten Mal auf den Emitter treffen. Die Größe der einzelnen Summanden hängt von der Geometrie und von  $W_{tot}$  ab.

Die „primäre“ Auftreffdichte  $j_{E1}(r_E)$  setzt sich aus zwei Komponenten zusammen:

$$j_{E1}(r_E) = j_{E1a}(r_E) + j_{E1b}(r_E), \quad (20)$$

wobei  $j_{E1a}(r_E)$  die Auftreffdichte der direkt aus dem umgebenden Raum auftreffenden  $O_2$ -Moleküle ist und  $j_{E1b}$  die Auftreffdichte jener Teilchen, die nach Reflektion am Kollektor auf den Emitter treffen.

Die Größe  $j_{E1a}(r_E)$  ist gemäß Gl. (14) durch

$$j_{E1a}(r_E) = \frac{j_{O_2}}{\pi} \int_{-\pi}^{+\pi} \int_{\vartheta_g(\varphi)}^{\pi/2} \cos \vartheta \sin \vartheta \, d\vartheta \, d\varphi \quad (21)$$

gegeben, wobei der Grenzwinkel  $\vartheta_g$  sich aus rein geometrischen Überlegungen herleiten läßt (Abbildung 12 a):

$$\tan[\vartheta_g(\varphi)] = [-r_E \cos \varphi + \sqrt{r_E^2 \cos^2 \varphi + R^2 - r_E^2}] / d. \quad (22)$$

Unter Verwendung der reduzierten Koordinaten

$$r_E^+ = r_E/R, \quad d^+ = d/R \quad (23)$$

ergibt die Integration über  $\vartheta$  aus Gleichung (21):

$$j_{E1a}(r_E^+) = d^{+2} \frac{j_{O_2}}{\pi} \cdot \int_0^{\pi} \frac{d\varphi}{d^{+2} + (-r_E^+ \cos \varphi + \sqrt{r_E^{+2} \cos^2 \varphi + 1 - r_E^{+2}})^2}. \quad (24)$$

Zur Berechnung von  $j_{E1b}(r_E)$  muß zunächst die primäre Auftreffdichteverteilung  $j_{K1a}(r_K)$  auf dem Kollektor (K = Kollektor) berechnet werden. Diese Ver-

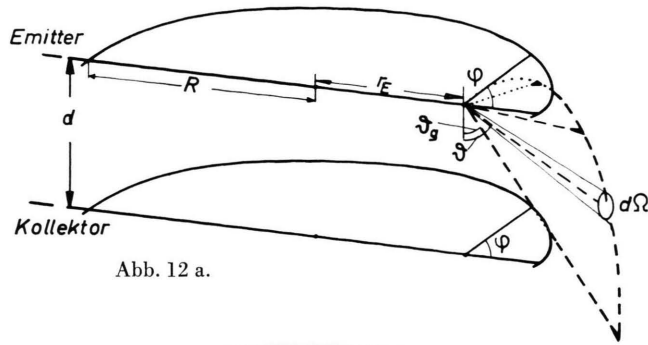


Abb. 12 a.

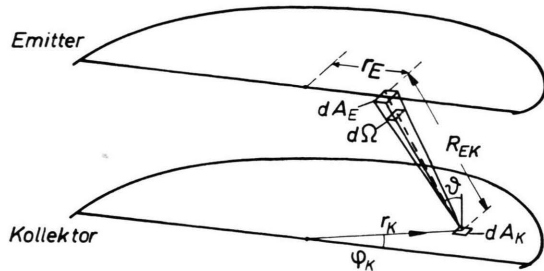


Abb. 12 b.

Abb. 12. Zur Berechnung der Profile.

teilung ergibt sich durch eine zu Gl. (24) analoge Gleichung, bei der nur der Index „E“ durch „K“ ersetzt ist. Die auf dem Kollektor auftreffenden  $O_2$ -Moleküle werden nach einer  $\cos$ -Verteilung reflektiert (Annahme 3). Die auf dem Emitterflächenelement  $dA_E$  (Abb. 12 b) vom Kollektorflächenelement  $dA_K$  auftreffende  $O_2$ -Teilchendichte  $dj_{E1b}$  ist dann durch

$$dj_{E1b} = j_{K1a}(r_K) \frac{\cos \vartheta}{\pi} \frac{dA_K}{dA_E} d\Omega \quad (25)$$

gegeben, wobei  $d\Omega$  das Raumwinkelement ist, welches von  $dA_K$  aus durch  $dA_E$  gebildet wird:

$$d\Omega = dA_E \cos \vartheta / R_{EK}^2. \quad (26)$$

Der Abstand  $R_{EK}$  ist durch

$$R_{EK}^2 = r_K^2 + r_E^2 - 2 r_E r_K \cos \varphi_K + d^2 \quad (27)$$

und der Winkel  $\vartheta$  durch

$$\cos \vartheta = d / R_{EK} \quad (28)$$

berechenbar. Einsetzen von Gl. (26) bis (28) in Gl. (25) ergibt unter Verwendung der in Gl. (23) eingeführten reduzierten Koordinaten und der zusätzlichen reduzierten Radiuskoordinate des Kollektors

$$r_K^+ = r_K / R \quad (29)$$

die Gleichung

$$j_{E1b}(r_E^+) = \int_0^1 j_{K1a}(r_K^+) \frac{2 d^2 r_K^+ (r_E^{+2} + r_K^{+2} + d^2) dr_K^+}{((r_K^{+2} - r_E^{+2})^2 + 2 d^2 (r_E^{+2} + r_K^{+2}) + d^4)^{3/2}}. \quad (30)$$

Diese Gleichung wird abkürzend, gleichzeitig die Funktion  $F$  definierend, geschrieben:

$$j_{E1b}(r_E^+) = \int_0^1 F(r_E^+, r_K^+) j_{K1a}(r_K^+) dr_K^+. \quad (31)$$

Von der primären  $O_2$ -Auftreffdichte

$$j_{E1}(r_E^+) = j_{E1a}(r_E^+) + j_{E1b}(r_E^+) \quad (32)$$

wird der Bruchteil  $(1 - W_{\text{tot}})$  am Emitter reflektiert. Der Teil der Sauerstoffmoleküle, der nicht in den umgebenden Raum zurückfliegt, trifft auf den Kollektor und wird von diesem erneut reflektiert.

Ein Teil des Sauerstoffs trifft nun zum zweitenmal auf den Emitter und bildet die „sekundäre“ Auftreffdichteverteilung:

$$j_{E2}(r_E^+) = (1 - W_{\text{tot}}) \int_0^1 F(r_E^+, r_K^+) \cdot \int_0^1 F(r_K^+, r_{E1}^+) j_{E1}(r_{E1}^+) dr_{E1}^+ dr_K^+. \quad (33)$$

Diese Gleichung wird abkürzend geschrieben

$$j_{E2}(r_E^+) = (1 - W_{\text{tot}}) \mathbf{A}^2 j_{E1}(r_{E1}^+), \quad (34)$$

wobei der Operator  $\mathbf{A}$  stellvertretend für eine Integration über die Funktion  $F$  stehen soll und der Operator  $\mathbf{A}^v$  ( $v = 1, 2, \dots$ ) für  $v$  Integrationen. Entsprechend können die Auftreffdichten  $j_{E\nu}(r_E^+)$  ( $\nu = 1, 2, \dots$ ) berechnet werden. Für die gesamte Auftreffdichteverteilung ergibt sich:

$$j_E(r_E^+) = \sum_{\nu=1}^{\infty} (1 - W_{\text{tot}})^{\nu-1} \mathbf{A}^{2(\nu-1)} j_{E1}(r_{E1}^+). \quad (35)$$

Gemäß Gl. (35) und unter der Annahme Nr. 3 in Abschnitt 5, daß die entstehenden Oxyde gemäß einer  $\cos$ -Verteilung abdampfen, ist die Aufdampfdichteverteilung  $j_{MK}(r_K^+)$  der in Oxydform auf den Kollektor auftreffenden Emittermetallatome durch

$$j_{MK}(r_K^+) = W_M \int_0^1 F(r_K^+, r_E^+) j_E(r_E^+) dr_E^+ \quad (36)$$

gegeben. Nach der Meßzeit  $t$  hat sich auf dem Kollektor das Belegungsprofil

$$\sigma(r_K^+) = j_{MK}(r_K^+) t \quad (37)$$

gebildet, falls  $j_{MK}(r_K^+)$  bzw.  $j_E(r_E^+)$  zeitlich konstant sind.

Für die numerische Berechnung der Profile wurde ein Rechenprogramm erstellt, welches die Integrale gemäß der Simpson-Regel zu errechnen gestattet. Über den Radius  $R$  wurden für die numerische Integration maximal 31 äquidistante Stützpunkte

gewählt. Die Summation in Gl. (35) wurde maximal bis  $\nu_0 = 31$  durchgeführt. Die genügende Näherung dieser numerischen Rechnungen wurde durch Änderung der Stützpunktzahl und des  $\nu_0$ -Wertes nachgewiesen.

Herrn Dr. J. DEMNY danke ich für die Ausführung der Mikrosondenmessungen und Herrn W. SICK für die Durchführung der Oxydabdampfmessungen.

- <sup>1</sup> W. C. STEELE, unveröffentlicht, zitiert nach J. C. BATTY u. R. E. STICKNEY, *J. Chem. Phys.* **51**, 4475 [1969].
- <sup>2</sup> J. B. BERKOWITZ-MATTUCK, A. BÜCHLER, J. L. ENGELKE u. S. N. GOLDSTEIN, *J. Chem. Phys.* **39**, 2722 [1963].
- <sup>3</sup> P. O. SCHISSEL u. O. C. TRULSON, *J. Chem. Phys.* **43**, 737 [1965].
- <sup>4</sup> A. K. MAZUMDAR, Dissertation, Marburg 1970.
- <sup>5</sup> J. DROWART, A. PATTORÉ, S. SMOES, F. DEGREVE u. D. DETRY, *Advances in Mass Spectrometry*, Vol. 3, Publ. Institute of Petroleum, Pergamon Press, London 1965, S. 931.
- <sup>6</sup> J. EISINGER, *J. Chem. Phys.* **30**, 412 [1959].
- <sup>7</sup> J. H. SINGLETON, *J. Chem. Phys.* **45**, 2819 [1966].
- <sup>8</sup> R. W. BARTLETT, *J. Electrochem. Soc.* **112**, 744 [1965].
- <sup>9</sup> D. E. ROSNER u. H. D. ALLENDORF, *J. Electrochem. Soc.* **114**, 305 [1967].
- <sup>10</sup> P. N. WALSH, J. M. QUETS u. R. A. GRAFF, *J. Chem. Phys.* **46**, 1144 [1967].
- <sup>11</sup> R. W. BARTLETT, *Trans. Met. Soc. AIME* **230**, 1097 [1964].
- <sup>12</sup> G. WAHL u. P. BATZIES, *Thermionic Spec. Conf.*, October 26–29, Miami 1970, p. 119.
- <sup>13</sup> J. C. BATTY u. R. E. STICKNEY, *Oxidation of Met.* **3**, 331 [1971].
- <sup>14</sup> P. BATZIES, *LeVide* **148–149**, 198 [1970].
- <sup>15</sup> J. H. SINGLETON, *J. Chem. Phys.* **47**, 73 [1967].
- <sup>16</sup> P. E. BLACKBURN, M. HOCH u. H. L. JOHNSTON, *J. Phys. Chem.* **62**, 769 [1958].
- <sup>17</sup> P. N. WALSH, J. M. QUETS, R. A. GRAFF u. I. R. LADD, *J. Chem. Phys.* **46**, 3571 [1967].
- <sup>18</sup> A. N. NESMEYANOV, *Vapor Pressure of the Chemical Elements*, Elsevier Publ. Co., London 1963.

## Concentration Quenching and Depolarisation of Photoluminescence in Solutions

C. BOJARSKI and J. DUDKIEWICZ

Institute of Physics, Technical University, Gdańsk, Poland

(Z. Naturforsch. **27 a**, 1751–1755 [1972]; received 9 August 1972)

The emission anisotropy  $r/r_0$  and quantum yield  $\eta/\eta_0$  of the photoluminescence of glycerin-water solutions of Na-fluorescein has been measured at concentrations  $10^{-8}$ – $3 \cdot 10^{-1}$  M. The drop of  $\eta/\eta_0$  is connected with a repolarisation effect, which is interpreted by a completed theory of concentrational depolarisation of photoluminescence (CDPL), accounting the self-quenching by nonluminescent dimers and the remigration of excitation energy. The dimerisation constant and the critical concentrations have been determined.

### 1. Introduction

During the last 50 years, the CDPL has intensively been investigated. A survey of the existing CDPL theories is shown in the articles <sup>1–4</sup>. In this theories the influence of self-quenching on emission anisotropy is neglected; it is essential however at high concentrations <sup>5</sup>. Recently <sup>6</sup> we observed a repolarisation effect at high concentrations on glycerin-water solutions of rhodamin 6G connected with a strong concentration quenching by nonluminescent dimers <sup>7</sup>. We have compared these results with the CDPL theory regarding the self-quenching but neglecting the remigration of excitation energy <sup>6</sup>. A generalization <sup>8</sup> regarding the energy remigration from the next neighbours (see also Ref. <sup>9</sup>) gives the following expression for the emission anisotropy.

$$\frac{r}{r_0} = (1 - \alpha f) \left[ 1 + \frac{1}{2} \frac{(\alpha f)^2}{1 - 3(\alpha f)^2/4} \right], \quad (1)$$

where

$$\alpha = \alpha_0 \frac{\gamma_D}{\gamma_D + \gamma_{D''}}, \quad (2)$$

$$f \equiv f(\gamma) = \pi^{1/2} \gamma \exp\{\gamma^2\} \cdot \left[ 1 - 2 \pi^{-1/2} \int_0^\gamma \exp\{-t^2\} dt \right], \quad (3)$$

$$\gamma = \gamma_D + \gamma_{D''} = \frac{(\pi \eta_0)^{1/2}}{2} \left( \frac{C'}{C'_0} + \frac{C''}{C''_0} \right). \quad (4)$$

$\alpha_0$  is a dimensionless constant (not depending on concentration),  $C'$  and  $C''$  are the concentrations of monomers D and dimers  $D''$ ,  $C'_0$ ,  $C''_0$  the corresponding critical concentrations,  $\eta_0$  is the quantum yield (at  $C \rightarrow 0$ ).

According to <sup>5</sup> the relativ quantum yield is given by

$$\eta/\eta_0 = [1 - f(\gamma)]/[1 - \alpha f(\gamma)]. \quad (5)$$

Reprint requests to Dr. C. BOJARSKI, Institute of Physics, Technical University, ul. Majakovskiego 11/12, Gdańsk, Poland.