

Pennsylvania State University, University Park, Pa., USA

Beobachtung von nahezu fehlerfreien Metallkristallen und von Punktdefekten im Feldionenmikroskop*

Von

ERWIN W. MÜLLER

Mit 8 Figuren im Text

(Eingegangen am 6. Juli 1959)

Die Vollkommenheit der Oberfläche der im Tieftemperatur-Feldionenmikroskop feldverdampften Metallkristalle hängt nur von der Vollkommenheit und Reinheit des Kristallinnern ab. Damit eine Fläche mit einem hohen Miller Index h ausgebildet werden kann, muß die Konzentration von störenden Verunreinigungen kleiner als h^{-3} sein. Feldverdampfte Kristalle von hochreinem Pt und W sowie von gewöhnlichem Re, Pd und Ni werden gezeigt. Statistisch verteilte Flecke im Bild eines Rhodiumkristalles werden als Sauerstoffatome in Zwischengitterplätzen gedeutet. In Platin werden durch Glühen und Abschrecken Gitterleerstellen erzeugt und einzeln sichtbar gemacht. Aus ihrer direkt beobachtbaren Konzentration und der Abschrecktemperatur ergibt sich eine Bildungsenergie von 1,15 eV.

Ein hoher Grad von Vollkommenheit einer Kristalloberfläche kann durch Feldverdampfung der feinen Metallspitze im Feldionenmikroskop¹ erreicht werden. Durch vorsichtiges Entfernen von Oberflächenschichten kann das Innere des Spitzenkristalles bloßgelegt werden, und da das starke Feld die Annäherung und Adsorption von Verunreinigungsmolekülen mit einer Ionisierungsspannung kleiner als der des Heliums verhindert, wird die Vollkommenheit der Oberfläche nur durch die Vollkommenheit und Reinheit des Kristallinnern bestimmt.

Die zur Entfernung von Oberflächenatomen in der Form von Ionen nötige Feldstärke kann berechnet werden, indem man die Erniedrigung der aus äußerem Feld und Bildkraft bedingten Potentialschwelle gleich der Bindungsenergie ($\mathcal{A} + V_i - \Phi$) setzt² (unter Vernachlässigung von Polarisationsbeiträgen). Bei tiefer Temperatur ergibt sich

$$F = \frac{1}{e^3} (\mathcal{A} + V_i - \Phi)^{\frac{1}{2}}.$$

Wegen der Abhängigkeit von der Austrittsarbeit ist die dynamische Feldverdampfungsform nur angenähert eine halbkugelige Kalotte auf dem Spitzenkegel. Genauer betrachtet ändert sich der lokale Krüm-

* MAX VON LAUE zum achtzigsten Geburtstag gewidmet.

¹ MÜLLER, E. W.: Z. Naturforsch. **11a**, 88 (1956). — J. Appl. Phys. **28**, 1 (1957).

² MÜLLER, E. W.: Phys. Rev. **102**, 618 (1956).

mungsradius im gleichen Sinne wie die Austrittsarbeit der betreffenden Kristallfläche und ihrer Vizinalen³. Da die Austrittsarbeiten verschiedener Kristallflächen sich um Beträge bis zu 1,5 eV unterscheiden, können die sich während der Feldverdampfung einstellenden lokalen Krümmungsradien selbst in der Nähe des Spitzenscheitels um einen

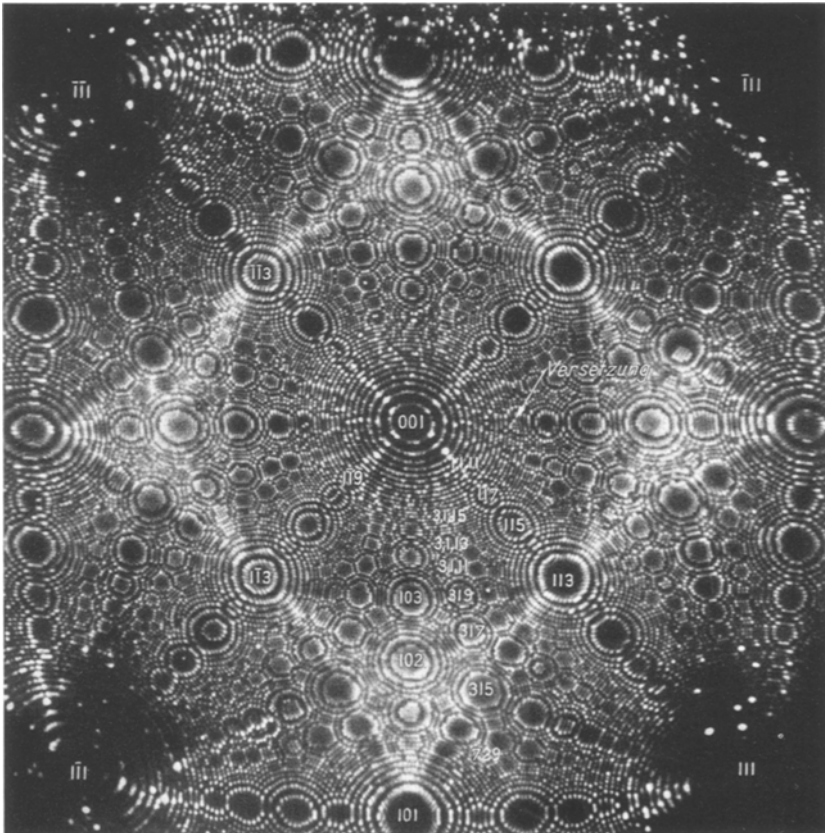


Fig. 1. Feldverdampfter Platinkristall mit hochindizierten Netzebenen

Faktor 2 bis 3 variieren. Der in Fig. 1 wiedergegebene Platinkristall hat z. B. in der Umgebung der zentralen 001-Fläche bis zur 115-Fläche einen Krümmungsradius von 1850 Å, während der lokale Radius in der Nähe von 012 nur 800 Å beträgt.

Die im Feldionenmikroskop praktisch gebrauchten Spitzen haben mittlere Radien zwischen 100 und 3000 Å. Feinere Spitzen haben einen zu geringen Bildinhalt, und wesentlich gröbere würden mehr als 30000 V

³ MÜLLER, E. W.: Acta metallurg. 6, 620 (1958).

zur Erzeugung der für die Ionisation des Helium nötigen 400 bis 500 MV/cm verlangen, was in der gasgefüllten Röhre einige Schwierigkeiten bereitet. Mit diesen Spitzenradien liegt das Gesichtsfeld des Feldionenmikroskops zwischen $3 \cdot 10^{-12}$ und $3 \cdot 10^{-9}$ cm². Die Versetzungsdichte in ausgeglühten Metallen ist meist so gering, daß nur selten eine Versetzung in dem kleinen Gesichtsfeld zu erwarten ist. Auf dem Platin-kristall in Fig. 1 konnte z. B. nur eine Versetzung gefunden werden. Sonst ist die Kristalloberfläche mit ihren etwa 1000 einzeln erkennbaren und indizierbaren Kristallflächen wirklich vollkommen. Flächen mit hohen Indizierungen wie (1, 1, 11), (7, 2, 9) oder (3, 1, 19) treten auf.

Das Erscheinen einer hohen Indizierung verlangt geometrisch einen genügend großen Krümmungsradius der Kristallkugel oder genauer des Polyeders. Für die zwei wichtigsten Zonen des flächenzentrierten kubischen Gitters sind die für das Auftreten einer einfachen Gitterstufe nötigen Radien in Fig. 2 dargestellt. Praktisch ist der minimale Radius $\frac{a}{2} \cdot h^3$.

Ob die geometrisch möglichen hoch indizierten Flächen bei einer gegebenen Spitze wirklich auftreten, hängt von der Stetigkeit der lokalen Bedingungen ab, die die Feldverdampfung bestimmen. Die Verdampfungenergie der neutralen Atome an der Gitterstufe, die Austrittsarbeit und die lokale Feldstärke dürfen sich nur langsam ändern, wenn man von einer hoch indizierten Fläche zur nächst höheren übergeht. Alle Kristallbaufehler wie Leerstellen, Fremdatome auf normalen oder auf Zwischengitterplätzen, Versetzungen und die mit diesen Defekten verbundenen elastischen Spannungen und elektrischen Ladungen werden die Regelmäßigkeit der Oberfläche beeinflussen müssen. Vermutlich genügt ein einziges Fremdatom, wenigstens wenn es genügend verschieden von denen des Kristalles ist, um auf den sehr kleinen hochindizierten Netzebenen mit einer Stufenbreite der Größenordnung $h \cdot a$ die Feldverdampfungenergie so zu ändern, daß diese Fläche nicht mehr regelmäßig entwickelt werden kann. Bei annähernd gleichmäßiger Verteilung der Verunreinigungsatome sollte daher ihre Konzentration nicht größer als h^{-3}

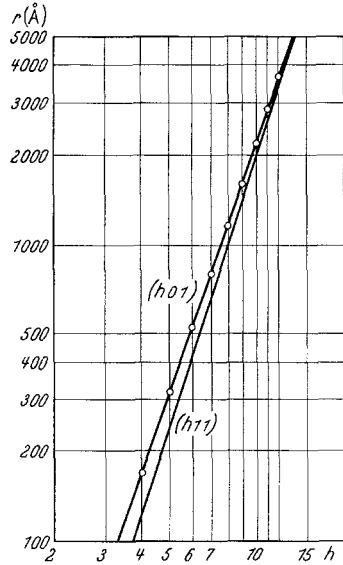


Fig. 2. Mindestradius des Kristallpolyeders, der zum Erscheinen einer Fläche (h01) oder (h11) beim kubisch flächenzentrierten Gitter erforderlich ist

sein dürfen, um das Auftreten der Fläche mit dem Index h zu erlauben.

Diese Erwartung wird durch die Erfahrung bestätigt, obgleich noch keine Versuche mit Spitzenkristallen gemacht worden sind, in denen der Verunreinigungsgrad systematisch verändert wurde. So regelmäßig aus-

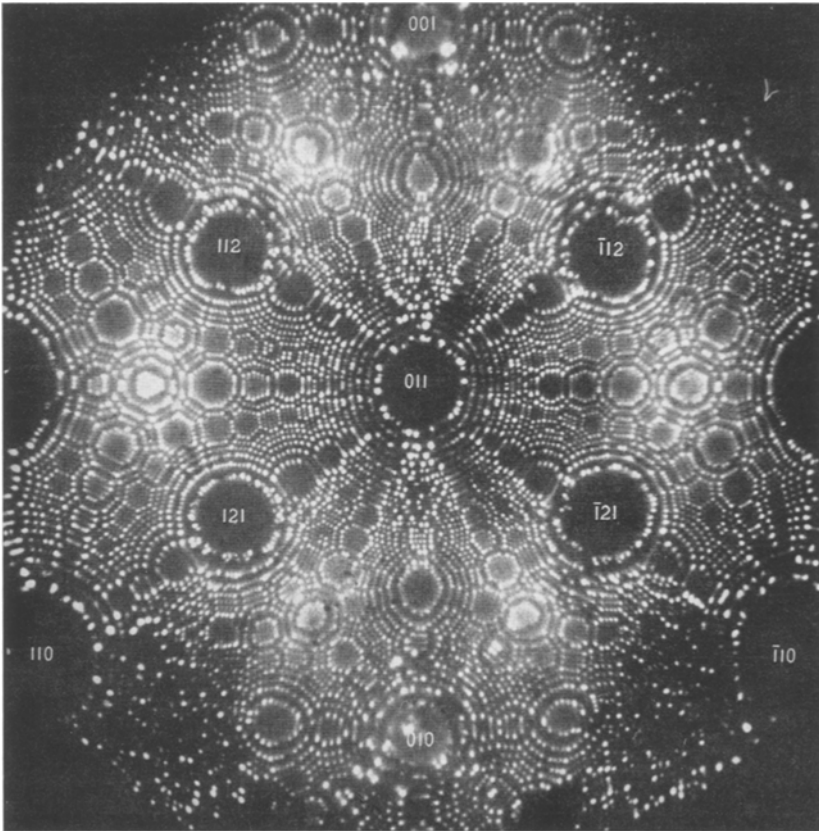


Fig. 3. Wolframkristall aus sehr hoch geglühtem Draht. Die Ausdehnung der 011 und der 112 Flächen zeigt an, daß die Endform der Feldverdampfung noch nicht erreicht ist

gebildete Oberflächen wie in Fig. 1 mit Miller-Indices bis 18 oder 19 konnten nur mit 99,99%igem Platin erhalten werden. Nahezu dieselbe Vollkommenheit kann an Wolframspitzen beobachtet werden, wenn diese aus sehr reinem Drahtmaterial hergestellt werden, das für mehrere Stunden bis zum Durchbrennen in extrem gutem Vakuum erhitzt wurde (Fig. 3). Andererseits werden mit weniger reinem Material, nach Herstellerangaben mit bis zu 1% Verunreinigungen, nur die niedrig indizierten Flächen entwickelt, bis etwa zum Index $h=5$ in Übereinstim-

mung mit unserer h^{-3} -Regel der Verunreinigungskonzentration. Solche Kristallflächen wurden mit folgenden Metallen im Heliumionenmikroskop erhalten: Gewöhnlicher Wolframdraht mit der Bezeichnung NS oder 218, Drähte aus Re (Fig. 4), Ta, Mo, Nb, Ir, Pd (Fig. 5), Zr, V, Ni (Fig. 6), Fe und Eisenwhisker die durch Zersetzung von Eisenchlorid-dampf hergestellt wurden und vermutlich nicht extrem rein sind.

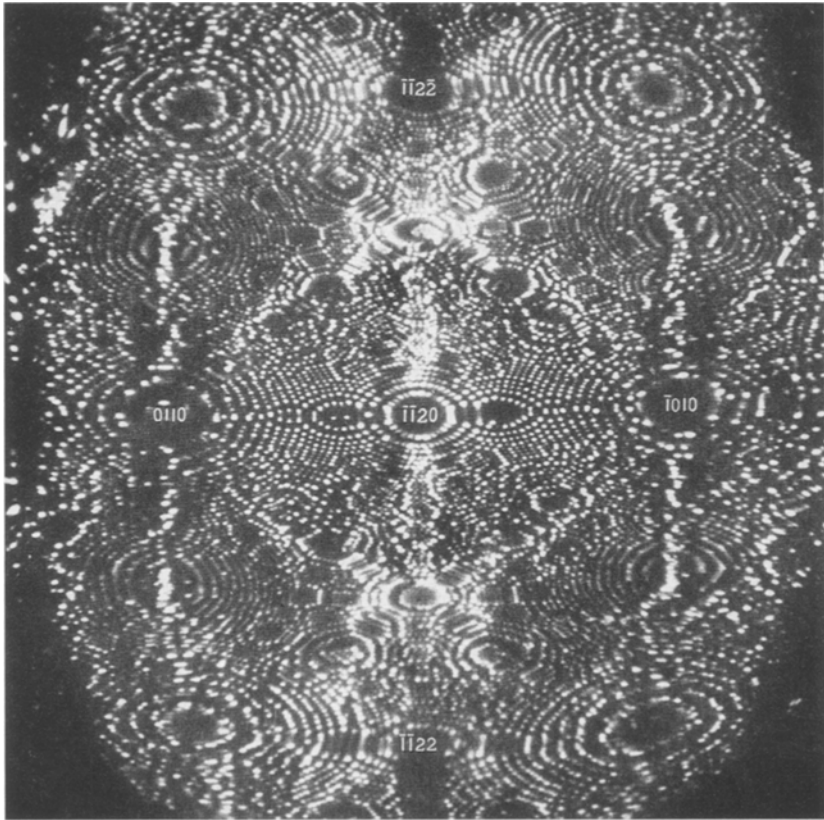


Fig. 4. Oberfläche eines Rheniumkristalles (hexagonal)

Auf reinen Kristallspitzen können Punktdefekte auch bei geringer Konzentration unter günstigen Umständen sehr deutlich sichtbar werden. Der in Fig. 7 wiedergegebene Rhodiumkristall von 99,9%iger Reinheit ist einem Platinkristall gleicher Reinheit sehr ähnlich, nur daß etwa 100 anscheinend statistisch verteilte helle Flecke auftreten, deren Feldverdampfungsenergie etwa der Unterlage gleicht. Da das Gesichtsfeld in Fig. 7 etwa 10^{-10} cm² umfaßt, entspricht die Konzentration der hellen Flecke (10^{12} /cm², vergleichen mit 10^{15} Gitterplätzen/cm²) dem an-

gegebenen Verunreinigungsgrad von $\frac{1}{10}\%$. Zur Deutung der großen Intensität der Flecke wird vorgeschlagen, sie als eingelagerte elektrisch geladene Fremdatome anzusehen, vermutlich Sauerstoffatome auf Zwischengitterplätzen. Diese Erklärung wird unterstützt durch das Auf-

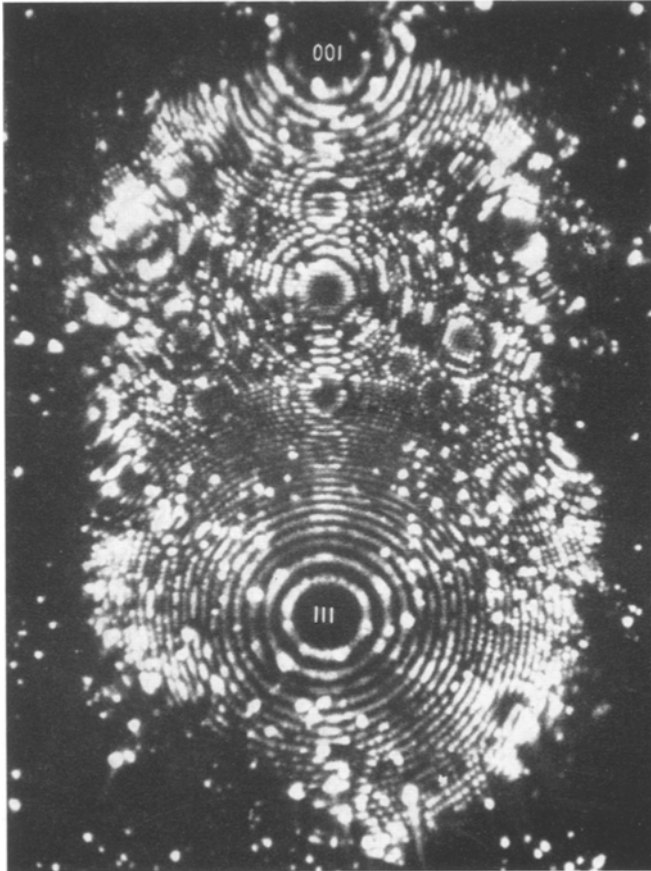


Fig. 5. Palladiumspitze von geringer Materialreinheit (etwa 99,9%)

treten genau gleich aussehender heller Bildflecke auf hochreinem Platin, wenn dieses bei Gegenwart einer sehr geringen adsorbierten Sauerstoffmenge (viel weniger als eine monomolekulare Schicht) mit langsamen (25 bis 1000 V) Heliumionen bombardiert wird. Vermutlich werden dabei adsorbierte Sauerstoffatome in das Platingitter hineingeschossen. Wenn das elektronegative Sauerstoffatom dicht unter der Oberfläche liegt, wird in den darüber liegenden etwas herausstehenden Platinatomen ein positiver Ladungsüberschuß auftreten und eine lokale Feld-

stärkenerhöhung bewirken, die sich als heller Fleck im Ionenbild bemerkbar macht.

Andere Punktdefekte, deren Beobachtung im Feldionenmikroskop erfolgversprechend erscheint, sind Leerstellen, wie sie im thermischen Gleichgewicht bei hoher Temperatur entstehen. Durch Abschrecken

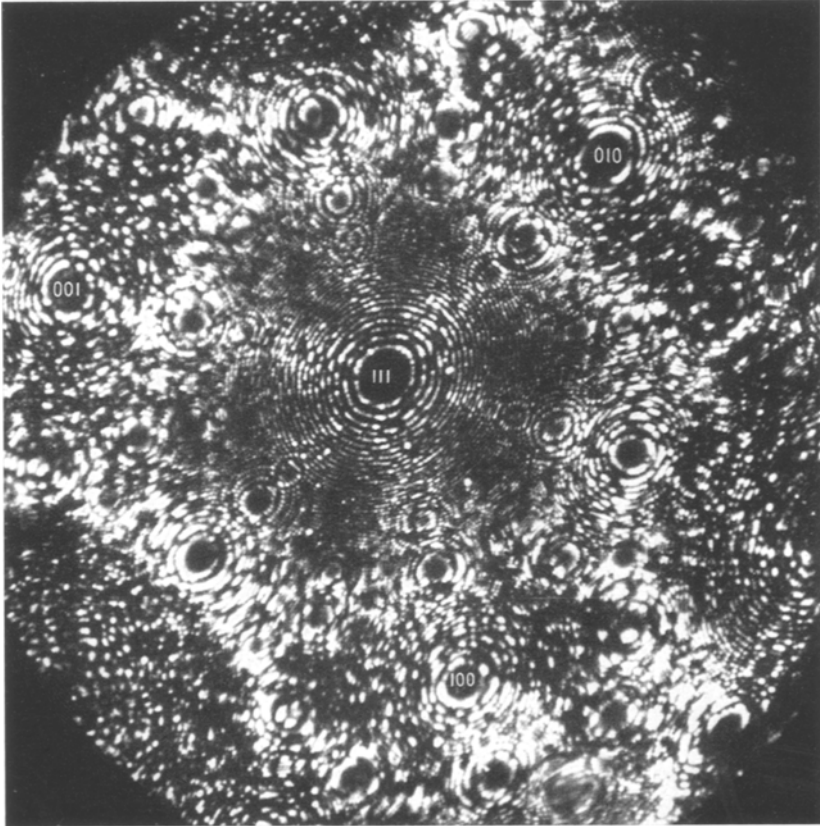


Fig. 6. Nickelspitze von 99% Reinheit mit mehreren Versetzungen

können sie im Gitter fixiert werden. Diese Fehlstellen können einwandfrei identifiziert werden, wenn sie im Innern von vollständig abgebildeten Netzebenen gefunden werden. Die Feldverdampfung von versetzungsfreien Netzebenen erfolgt immer von der Berandung her, wo die lokale Feldstärke am größten und die Bindungsenergie am geringsten ist. Zur Beobachtung von Fehlstellen faßt man eine der vollständig mit allen Atomen abgebildeten Netzebenen ins Auge, wie die 012-Fläche des von 1500° C abgeschreckten und dann bei Zimmertemperatur elektrolytisch in wäßriger KCN-Lösung zur Spitze geätzten Platinkristalles in Fig. 8a.

Schrittweise wird dann eine Netzebene nach der anderen vorsichtig durch Feldverdampfung bei der Temperatur des flüssigen Wasserstoffes entfernt, und jede neue Netzebene auf Fehlstellen beobachtet. Fig. 8b zeigt denselben Kristall nach Entfernung von 15 Atomlagen, jetzt mit einer Leerstelle in der 012-Fläche. Die folgenden Netzebenen waren

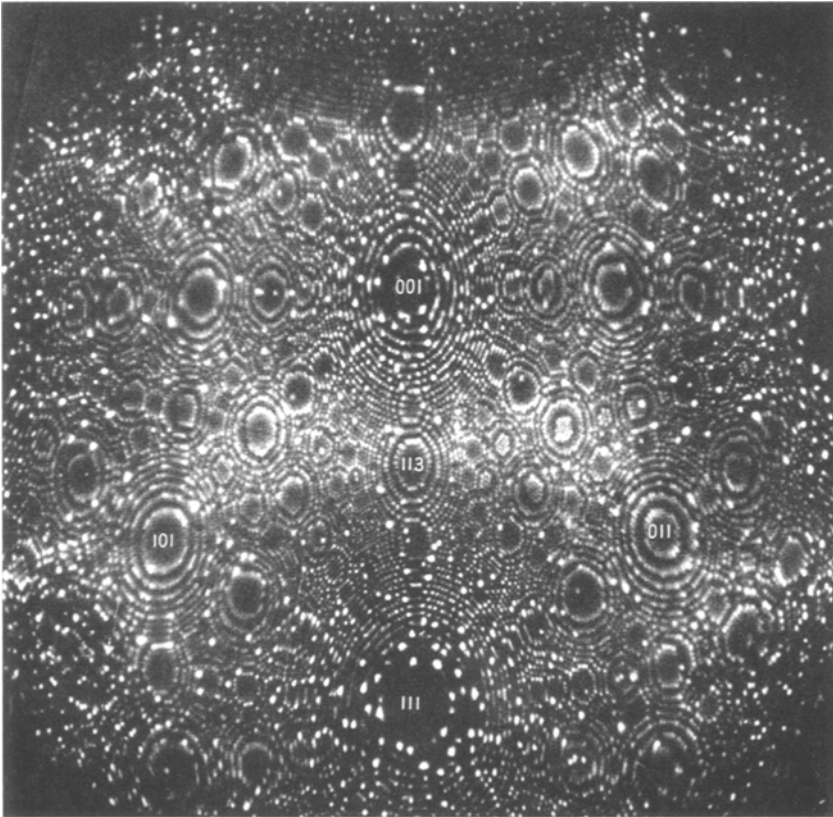


Fig. 7. Rhodiumkristall. Die verstreuten hellen Flecke sind vermutlich einzelne Sauerstoffatome auf Zwischengitterplätzen unmittelbar unter der Oberfläche

wieder vollkommen besetzt, bis nach der Entfernung von 21 weiteren Netzebenen eine Doppelfehlstelle in der freigelegten nächsten 012-Netzebene erschien (Fig. 8c). Durch vorsichtiges Feldverdampfen von 6 Atomen von der Netzebenenberandung verschwand eine der Fehlstellen am Rande, während die andere noch verblieb (Fig. 8d). Aus dem gleichmäßigen Fortgang der Feldverdampfung kann man schließen, daß keine wesentlichen mechanischen Spannungen um die Fehlstelle herum existieren. Bei der Fortsetzung der Feldverdampfung wurde eine neue einzelne

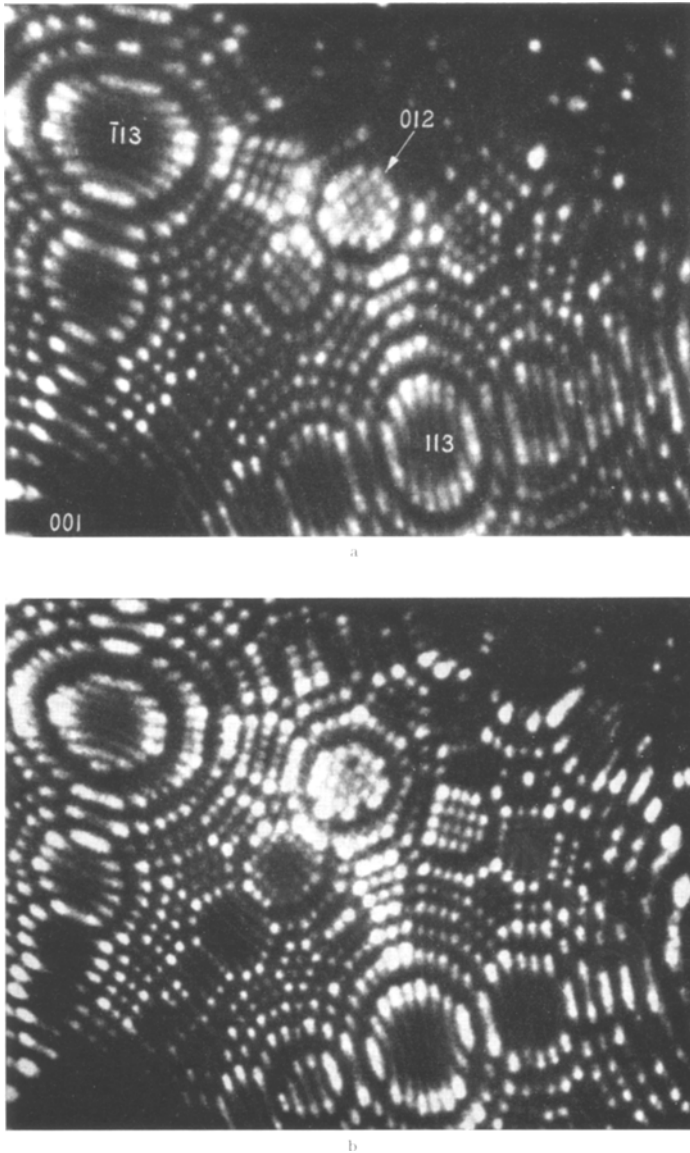


Fig. 8a—f. Gitterleerstellen in Platin. a Vollständige 012 Netzebene. b Eine Leerstelle erscheint nach Feldverdampfung von 15 Atomlagen

Fehlstelle in der zwölften folgenden Netzebene gefunden, und eine andere nach Entfernung von 20 weiteren Atomlagen. Kurz danach wurde die Spitze durch Zerreißen infolge der hohen Feldkraft zerstört. Die Fehl-

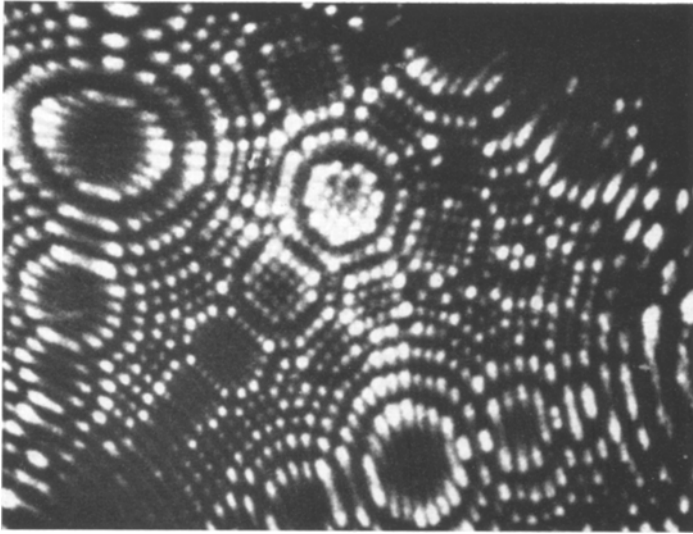


Fig. 8 c. 22 Netzebenen tiefer finden sich zwei benachbarte Leerstellen

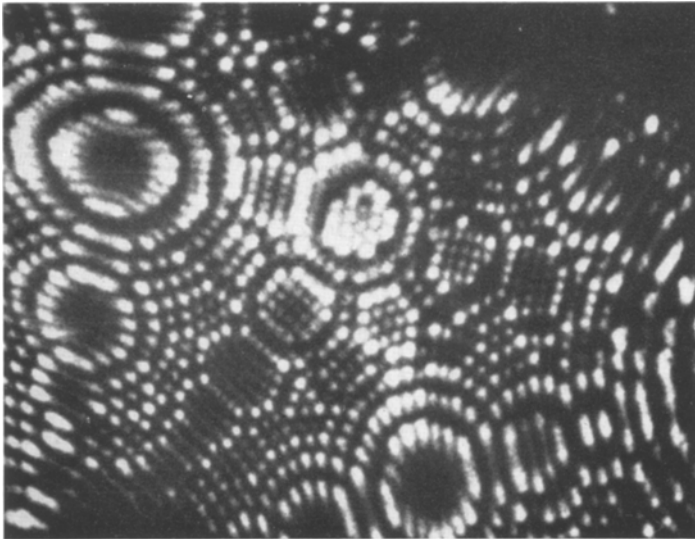


Fig. 8 d. 6 weitere Atome wurden feldverdampft, eine der beiden Leerstellen ist noch sichtbar

stellendichte in dem untersuchten Volumenelement des Platinkristalles kann während der Beobachtung direkt abgezählt werden. Insgesamt enthielten $16 + 22 + 12 + 21 = 71$ Atomlagen, die im Durchschnitt aus je etwa 120 Atomen bestanden, 5 Leerstellen, d. h. die Fehlstellenkon-

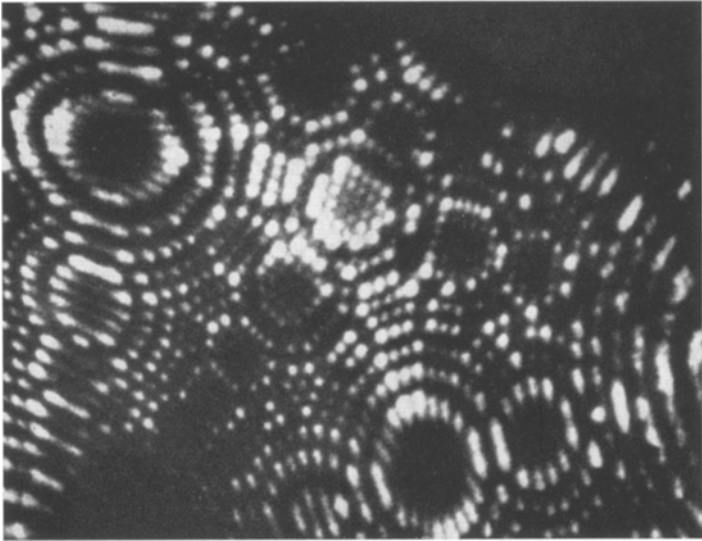


Fig. 8 e. Eine vollständige Netzebene nach weiterer Feldverdampfung

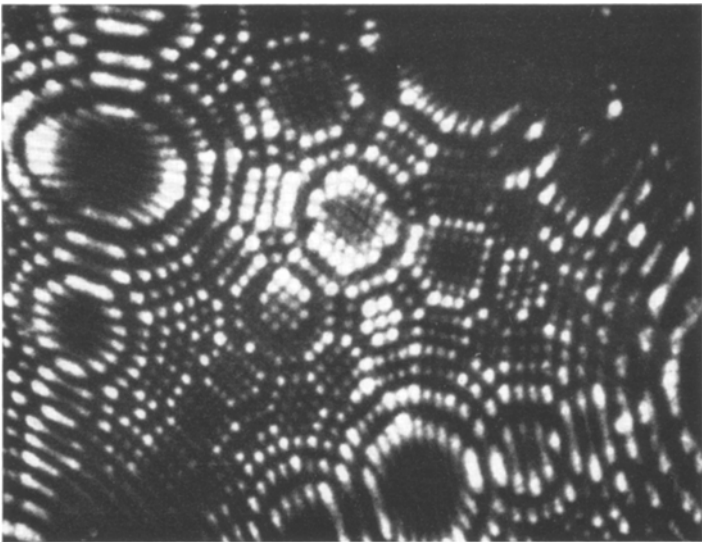


Fig. 8 f. Eine neue Leerstelle nach fortgesetzter Feldverdampfung

zentration war $5,9 \cdot 10^{-4}$. Im thermischen Gleichgewicht, das durch das Abschrecken eingefroren ist, ist die Konzentration der Fehlstellen

$$\frac{n}{n_0} = e^{-\frac{E_f}{kT}},$$

wobei E_f die Bildungsenergie der Fehlstellen darstellt. Aus den vorliegenden Beobachtungsdaten berechnet sich diese Energie zu

$$\begin{aligned} E_f &= -kT \ln \frac{n}{n_0} \\ &= -1,38 \cdot 10^{-16} \cdot 1800 \cdot \ln \cdot 5,9 \cdot 10^{-4} \\ &= 1,84 \cdot 10^{-12} \text{ erg} = 1,15 \text{ eV.} \end{aligned}$$

Dieser Wert ist in guter Übereinstimmung mit Messungen der Aktivierungsenergie für die Bildung von Fehlstellen auf Grund der durch Abschrecken bewirkten Vergrößerung des elektrischen Widerstandes von Platin, wobei $E_f = 1,2 \text{ eV}$ gefunden wurde^{4,5}. Unser Wert beruht nur auf einer Statistik von 5 Fehlstellen und ist deshalb nicht genau, jedoch kann die Messung durch Aufwendung von mehr Geduld verfeinert werden.

Wesentlich ist, daß die bisher nur auf einem theoretischen, wenn auch wohl fundierten Konzept beruhende Vorstellung von Gitterleerstellen durch direkte Beobachtung des atomaren Gitters im Tieftemperatur-Feldionenmikroskop bestätigt werden konnte.

Die Arbeit wurde in dankenswerter Weise vom Office of Scientific Research der U.S. Air Force unterstützt.

⁴ LAZAREV, B. G., u. O. N. OVCHARENKO: Dokl. Akad. Nauk. SSSR. **100**, 875 (1955).

⁵ ASCOLI, ASDENTE, GERMAGNOLI u. MANARA: J. Phys. Chem. Solids **6**, 59 (1958).