

INSTITUT FÜR PLASMAPHYSIK

GARCHING BEI MÜNCHEN

Über den Einfluß eines Ionenbeschusses auf Struktur und Sorptionseigenschaften von Wolfram-Oberflächen. Beobachtungen mit dem Feldelektronenmikroskop +).

Ion Bombardment of Tungsten by Inert-Gas Ions and Subsequent Adsorption of Oxygen as Observed in the Field Emission Microscope.

H. Vernickel

IPP 2/40

Juni 1965

+) Auszugsweise vorgetragen auf dem 3. Intern. Vakuum Kongress Stuttgart 1965

Die nachstehende Arbeit wurde im Rahmen des Vertrages zwischen dem Institut für Plasmaphysik GmbH und der Europäischen Atomgemeinschaft über die Zusammenarbeit auf dem Gebiete der Plasmaphysik durchgeführt.

Abstract

The tungsten point of a field emission microscope was bombarded by varying amounts of inert-gas ions (He, Ar, Xe) of 4 keV energy.

During the early stages of the bombardment the work function is reduced by 0.1 eV. Continued bombardment produces a rough surface until finally the point consists of many small emitting centres and the FEM picture has almost entirely lost its structure and symmetry.

For all values of the ion bombardment the change in work function and the sticking probability on a subsequent O₂-adsorption is, however, unchanged, although many defects have been produced on the surface.

The FEM pictures taken during the O₂-adsorption indicate that many details of the surface structure are destroyed during the bombardment. Basically, however, the crystalline structure is preserved.

Problemstellung

Die Gasadsorption an Metallen hängt u.a. ab von der kristallographischen Orientierung der Oberfläche, vielleicht auch von Baufehlern. Es ist daher möglich, daß Ionenbeschuß die Sorptionseigenschaften einer zunächst thermisch geglätteten Einkristalloberfläche verändert. Das soll bei Sauerstoffadsorption an Wolfram untersucht werden.

In den Anfangsstadien der Festkörperzerstäubung wird die zunächst relativ fehlerfreie Oberfläche in einer gewissen Tiefe stark gestört. Über Art und Ausmaß dieser Störung liegen nur wenige Daten vor.

Die Sauerstoffadsorption an Wolfram ist stark flächenabhängig, wie z.B. Beobachtungen mit dem Feldelektronenmikroskop (FEM) ^{1,2)} zeigen. Ihre Untersuchung nach einem Ionenbeschuß gibt daher zugleich in gewissem Umfang Auskunft über den Oberflächenzustand des Metalls nach dem Beschuß.

II. Überblick über die Literatur

Berücksichtigt sind nur Arbeiten an Metallen, da Halbleiter mit ihrer anderen Bindung nicht ohne weiteres vergleichbar sind.

a) Einfluß von Oberflächenfehlern auf die Gasadsorption

Während über den Einfluß der Oberflächenorientierung schon einige Daten vorliegen, die vor allem mit dem FEM und mit der Beugung langsamer Elektronen gewonnen wurden (ein Überblick über das Gebiet wurde kürzlich von EHRlich ³⁾ gegeben), ist der Einfluß von Baufehlern noch umstritten.

FARNSWORTH und MADDEN ⁴⁾ finden einen Einfluß des Temperaturzustandes auf die Sauerstoffadsorption an (110)-Ni-Flächen. Sie deuten das mit der Annahme, daß Fehlstellen auf der Oberfläche als Keime für die geordnete Adsorption dienen, so daß die geordnete Chemisorptionsschicht auf Flächen großer Fehlstellendichte rascher wächst. Dagegen können GEORGE und STIER ⁵⁾ bei O₂-Adsorption keinen Unterschied zwischen abgeschreckten und atomar glatten Wolframspitzen feststellen. OMAN und DILLON ⁶⁾ untersuchen die Sauerstoffadsorption an Niob (111)-Flächen vor und nach Ar-Ionenbeschuß. An der beschossenen Fläche (10¹⁷ Ionen/cm², 500 eV) ist die Adsorption wesentlich verlangsamt (etwa um den Faktor 10, soweit das aus den publizierten Meßkurven zu entnehmen ist). HICKMOTT und EHRlich ⁷⁾ schließen aus einer Analyse ihrer Flash-filament-Daten des Systems N₂ auf W, daß Gitterstufen eine wichtige Rolle spielen. Jedoch hängen diese Schlußfolgerungen von speziellen Eigenschaften des zur Analyse verwendeten Modells ab. Weitere Untersuchungen an Metallen scheinen nicht vorzuliegen.

b) Oberflächenbeschaffenheit nach Ionenbeschuß

Die Zerstäubung von Metallen durch Ionenbeschuß wurde vielfach untersucht. Neuere Zusammenfassungen dieses Gebiets geben BEHRISCH ⁸⁾ und KAMINSKY ⁹⁾. Jedoch ist über die Struktur der Oberflächenschicht im atomaren Maßstab nur wenig bekannt. Folgende Störungen treten auf:

- 1) Die Oberfläche wird durch Zerstäubung abgetragen.
- 2) Durch Wegstoßen der Gitteratome von ihren Plätzen entstehen Fehlstellen und Zwischengitteratome. Diese Defekte können sich zu ausgedehnten Störungen zusammenlagern.
- 3) Ein Teil der eingeschossenen Fremdatome bleibt im Kristall stecken. Diese sammeln sich manchmal zu Gasblasen wechselnder Größe.

- 4) Reagieren die eingeschossenen Fremdatome mit dem Metall, so bilden sich Oberflächen-schichten geänderter chemischer Zusammensetzung (Oxyde etc.) bzw. Adsorptionsschichten aus den an die Oberfläche zurückdiffundierten eingeschossenen Atomen. Diese Effekte treten bei den in der vorliegenden Arbeit verwendeten Edelgasionen nicht auf.

Die meisten Untersuchungen der beschossenen Oberfläche befassen sich mit Strukturen, die größer sind oder höchstens vergleichbar mit den Abmessungen einer Feldemissionsspitze. (Der Durchmesser der Spitze ist 0,1 bis 0,5 μm .) Dies gilt z.B. von den in ^{8,9,10,11,12} wiedergegebenen Oberflächenbildern. Fehler im fast atomaren Maßstab wurden mit dem Elektronenmikroskop untersucht (z.B. die in ⁸) zitierten Arbeiten von OGILVIE und Mitarbeitern sowie einige Arbeiten in ¹⁰). Jedoch geben auch diese in Durchstrahlung hergestellten Aufnahmen keinen Aufschluß über die Struktur der obersten Atomlagen.

Über das Aufsammeln der Edelgasionen berichtet COLLIGON ¹³) zusammenfassend. Neuere sehr sorgfältige Arbeiten stammen von KORNELSEN, BROWN, DAVIES und Mitarbeitern ¹⁴) (dort weitere Zitate) und LUTZ und SIZMANN ¹⁵). Jedoch darf man vermutlich die dort gefundene Tiefenverteilung der Ionen nicht bis zu den obersten Atomlagen extrapolieren, da die Edelgasatome dort unter Umständen schon bei Raumtemperatur entweichen können.

Zur direkten Untersuchung der Struktur der obersten Atomlagen eignen sich vor allem das FIM, das FEM und die Beugung langsamer Elektronen (10 bis 300 eV). Einige wenige Untersuchungen mit diesen Methoden liegen bisher vor:

Mit Hilfe der Beugung langsamer Elektronen untersuchten BOGGIO und FARNSWORTH ¹⁶) die Oberfläche einer (110)-Ebene von Ta vor und nach dem Beschuß mit Ar^+ -Ionen von 200 bis 2000 eV. Dabei wird die Oberfläche derart "angeätzt", daß sich Facetten der Orientierung $\{130\}$ bilden; anders orientierte Oberflächenelemente wurden nicht gefunden. Ein geringes Tempern der Oberfläche ist nötig, um die Reflexe gut sichtbar werden zu lassen. Bei Beschuß einer Ni-(111)-Fläche mit 500 eV Ar-Ionen nimmt nach Messungen von PARK und FARNSWORTH ^{16a}) die Intensität der Beugungsreflexe stark ab. Nach Beschuß bei Raumtemperatur ist also die Oberfläche gestört.

Die durch kleinen Ionenbeschuß erzeugten Fehler untersuchten MÜLLER und SINHA ¹⁷) im Feldionenmikroskop. Sie beschießen die gekühlte W-Spitze seitlich mit He-Ionen von 20 keV Energie und beobachten die Gitterstörungen, die auf der durch Feldverdampfen hergestellten nahezu idealen Wolframoberfläche erzeugt werden. Sie beobachten dabei Zwischengitteratome, Fehlstellen und Anhäufungen dieser Fehler, wobei die Gesamtzahl der auf der Oberfläche erscheinenden Fehler nahezu die Hälfte aller in der Spitze erzeugten Fehler ist. Letzteres rührt allerdings zum Teil daher, daß infolge der starken mechanischen Spannungen, denen die Spitze infolge der großen Feldstärke unterworfen ist, ein Teil der Fehlstellen leichter wandern kann und so noch zur Oberfläche gelangt. Ein direkter Schluß über die Zahl der Fehler, die im feldfreien Fall an der Oberfläche wären (oder die bei der geringeren Feldstärke im FEM an die Oberfläche kommen), ist nicht möglich. MÜLLER und SINHA stellen auch fest, daß Beschuß mit den schwereren Hg-Ionen zu stärkerer Störung der Oberfläche führt.

Ähnliche Untersuchungen bei Beschuß mit 5 MeV α -Teilchen führten BRANDON und WALD ¹⁸) und bei n-Beschuß RALPH, HREN und BOWKETT ¹⁹) durch.

Eine indirekte Aussage über die Struktur der beschossenen Schicht kann man aus den Zerstäubungsuntersuchungen an Einkristallen gewinnen. Bekanntlich beobachtet man dort Emission der weggestäubten Atome in bestimmte Vorzugsrichtungen, die mit Kristallrichtungen dichter Packung zusammenfallen. Da dies auch nach längerem Beschuß noch auftritt, muß die Kristallstruktur im wesentlichen erhalten bleiben. BULGAKOV ²⁰) findet, daß die beobachtete Emission noch mit einer mittleren ungestörten Länge von 6 bis 8 Atomen in einer Kette gedeutet werden kann.

Eine genaue Kenntnis der Struktur der obersten Atomlagen einer beschossenen Oberfläche besitzen wir also nicht, wir können insbesondere keine Aussagen machen über die Art der Fehler und ihre Dichte nach vorgegebenem Beschuß. Jedoch zeigen die Experimente im FIM und mit der Beugung langsamer Elektronen, daß die Oberfläche nach dem Beschuß zahlreiche elementare Baufehler aufweist, während die Emission der zerstäubten Atome in Vorzugsrichtung beweist, daß man auch nach längerem Beschuß nicht von einer nahezu amorphen Oberflächenschicht sprechen kann.

Soweit die im folgenden zu besprechenden Messungen die Oberflächenstruktur betreffen, bestätigen sie dieses Bild: Die Oberfläche wird im submikroskopischen Maßstab aufgeraut, die Kristallstruktur bleibt jedoch in ihren Grundzügen erhalten.

Die Messungen wurden mit dem FEM durchgeführt. Mit der Feldemission wurde schon früh von E.W. MÜLLER ²¹⁾ die Zerstäubung von Th-Schichten auf W beobachtet. ERNST ²²⁾ untersuchte die Möglichkeit, W-Spitzen durch Ar⁺-Beschuß und nachfolgendes Tempern bei 930°C zu reinigen. Einige Angaben über die Wirkung des Ar⁺-Beschusses auf reine W-Spitzen wurden von EHRLICH und HUDDA ²³⁾ mitgeteilt. Sie sind im Anschluß an unsere eigenen Messungen im Abschnitt IVA diskutiert.

c) Änderung der Austrittsarbeit bei Ionenbeschuß

Mit den Oberflächenveränderungen beim Beschuß geht eine Änderung der Austrittsarbeit Hand in Hand. BOGGIO und FARNSWORTH ¹⁶⁾ berichten in der zitierten Arbeit über eine Abnahme der Austrittsarbeit von 4,74 auf 4,57 eV, FARNSWORTH und MADDEN ⁴⁾ im Fall der (100)-Fläche von Ni über eine Abnahme von 5,22 auf 5,08 eV, DILLON und OMAN ⁶⁾ an (111)-Nb-Flächen über eine Abnahme von 4,66 auf 4,09 eV. Der Ionenbeschuß war 10^{17} Ionen/cm² oder mehr. Untersuchungen über die Oberflächenstruktur nach dem Beschuß finden sich nur in der Arbeit von BOGGIO und FARNSWORTH ¹⁶⁾. Es kann daher noch nicht entschieden werden, ob die Änderung der Austrittsarbeit dadurch verursacht ist, daß die Oberfläche aus Flächenelementen geänderter Orientierung gebildet wird, oder ob auch schon eine starke atomare Fehlordnung zu Austrittsänderungen führt.

III. Apparatur, Meßmethode

FEM: Eine konventionelle FEM-Röhre mit einem leitfähigen Belag von SnO₂ als Anode wurde an laufender Pumpe verwendet.

Pumpstand: Es wurde ein normaler UHV-Pumpstand aus Pyrex-Glas benützt. Als Pumpe diente eine 3-stufige Hg-Diffusionspumpe. Das Endvakuum war stets unter $5 \cdot 10^{-10}$ Torr. Abb. 1 zeigt den Aufbau des Pumpstandes. Zwei FEM-Röhren waren symmetrisch zur Manometerröhre, Pumpe und Gaseinlaß angeordnet. Damit konnte die Adsorption an beschossener und unbeschossener Spitze in der gleichen Atmosphäre direkt miteinander verglichen werden, eventuell vorhandene Gasverunreinigungen (B.A.-Röhre I) und Ungenauigkeiten der Druckmessung beeinflussten das Ergebnis nicht. Der Druck wurde mit einer Bayard-Alpert-Ionisationsmanometerröhre (Veeco RG 75) gemessen. Wegen der bekannten Schwierigkeiten bei der Messung von Sauerstoffdrücken können die Angaben nach Sauerstoffeinlaß nur als Abschätzungen betrachtet werden.

Gaseinlaß: Die Edelgase ("reinst" der Firma Linde) wurden aus Glasampullen durch ausheizbare Granville-Phillips-Dosierventile eingelassen, der Sauerstoff durch ein geheiztes Ag-Röhrchen oder durch ein Dosierventil mit nachfolgender Kühlfalle. Alle Messungen fanden an laufender Pumpe statt, um zu vermeiden, daß sich die durch den Elektronenbeschuß des Leuchtschirms möglicherweise desorbierten Verunreinigungen ansammelten.

Ionenbeschuß: Nach Einlaß der Edelgase wurde ein FE-Strom gezogen. Die Ionen wurden von diesen Elektronen durch Stoß erzeugt und mit der anliegenden Spannung auf die Spitze beschleunigt.

Da der gesamte Spannungsabfall in unmittelbarer Nähe der Spitze liegt, treffen die Ionen mit der Energie auf die Spitze auf, die der gesamten am FEM liegenden Spannung entspricht ⁺).

Der Einfallswinkel der Ionen ist nicht genau bekannt. Aus der Symmetrie des Feldes folgt nur, daß die Ionen am Scheitel der Spitze nahezu senkrecht auftreffen, während sie gegen die Peripherie zu mehr streifend einfallen.

Die Ionenstromdichte ist proportional zum Druck und zum Feldemissionsstrom. Der Absolutwert läßt sich höchstens größenordnungsmäßig abschätzen, da vor allem der Bruchteil der Ionen, der auf den abgebildeten Teil der Spitze auftrifft, nur näherungsweise bekannt ist. Die angegebenen Werte sind geschätzte Mittelwerte über die Spitzenfläche. Sie wurden mit der Annahme berechnet, daß alle in einem Abstand von weniger als 1 mm vor der Spitze erzeugten Ionen den abgebildeten Teil erreichen (diese Grenze läßt sich aus den in ²⁴⁾ und ²⁵⁾ gegebenen Daten abschätzen).

Messungen mit dem FEM

Zur Messung wurden einerseits die Leuchtschirmbilder des FEM photographiert, andererseits die Veränderung der Steigung D der Fowler-Nordheim-Geraden sowohl während des Beschusses wie während der Adsorption kontinuierlich registriert. Letzteres geschah mit einer verbesserten Form des von LAUKIEN und VERNICKEL ²⁵⁾ angegebenen Verfahrens, die an anderer Stelle genauer beschrieben ist ²⁶⁾.

Die Steigung der F.N.-Geraden ist im wesentlichen

$$D = \frac{C_2 \varphi^{3/2}}{\beta},$$

wobei $C_2 = \frac{8\pi \sqrt{2m}}{3eh}$,

φ ... Austrittsarbeit,

β ... ein Geometriefaktor, definiert durch $F = \beta \cdot U$ (F ... Feldstärke, U ... Spannung).

Die Meßergebnisse werden durch Angabe von $\delta = \left(\frac{D}{D_0}\right)^{2/3}$ charakterisiert. Dabei ist D_0 die Steigung der F.N.-Geraden der reinen verrundeten Spitze bei allen Messungen des Ionenbeschusses und der Adsorption an unbeschossenen Spitzen, während bei Untersuchungen der Adsorption an beschossenen Spitzen die Steigung der F.N.-Geraden nach dem Beschuß als Bezugswert D_0 verwendet wurde. Soweit keine Änderung der Geometrie auftritt, ist δ der Faktor, um den sich die Austrittsarbeit geändert hat.

IV. Meßergebnisse

a) Ionenbeschuß der Spitze

Die Veränderung der Wolfram-Spitze bei Beschuß mit 4 kV-Ar-Ionen kann man in verschiedene Stadien unterteilen. Bis zu einem Beschuß von ca. 10^{16} Ionen/cm² ändert sich das FEM-Bild kaum (Abb. 3b), die Austrittsarbeit sinkt jedoch um ca. 0,1 eV ab. Größerer Ionenbeschuß rauht die Spitze auf, zunächst vor allem um die (110)-Flächen. Dabei sinkt δ stark ab, wohl hauptsächlich infolge einer Vergrößerung des Geometriefaktors β . Nach einem Beschuß von einigen 10^{18} Ionen/cm² ist die Spitze fast gleichmäßig rauh, die Kristallstruktur ist im Feldemissionsbild kaum noch zu erkennen, δ sinkt nur noch langsam. Nach einem Beschuß von

⁺) Dies Argument wäre selbst dann noch gültig, wenn der Radius des Gebietes, aus dem die Ionen kommen, um den Faktor 100 bis 1000 kleiner wäre als unten angenommen. Wir können daher die Annahme von EHRLICH und HUDDA ²³⁾, daß die Energie fast aller auftreffenden Ionen unter 500 eV liegt, nicht übernehmen.

einigen 10^{20} Ionen/cm² tritt die Symmetrie wieder stärker hervor, Bereiche nahe den $\langle 101 \rangle$ -Polen erscheinen heller (es sind etwa die $\langle 102 \rangle$ - oder $\langle 203 \rangle$ -Pole). Auf Abb. 2 ist der Verlauf von δ zu sehen, auf Abb. 3 einige zugehörige Leuchtschirmbilder. Der Ablauf der FEM-Bilder wird zunächst vom allmählichen Aufräumen der Oberfläche beherrscht. Erst im letzten Stadium überlagert sich eine Veränderung der Spitzenform, was zum Heraus-treten der genannten Bereiche infolge Feldüberhöhung führt (Abb. 3f). Im Anschluß an FLUIT und DATZ ¹¹⁾ kann man diese Veränderung folgendermaßen diskutieren:

Da die Ionen zur Peripherie hin mehr streifend einfallen und die Zerstäubungsrate bei streifenden Einfall wächst, erwartet man ein Anschärfen der Spitze. Dem überlagert sich die richtungsabhängige Zerstäubung. Durch sie werden diejenigen Flächen zu Ecken abgebaut, die am langsamsten zerstäubt werden. Das sind aber die Flächen, die von der kleinsten Zahl dichtgepackter Kristallrichtungen durchstoßen werden. Unter den Formen $\{100\}$, $\{110\}$ und $\{111\}$ sind das im kubisch raumzentrierten Gitter die $\{110\}$ -Flächen. Man wird also erwarten, daß sie nach längerem Beschuß hervortreten. Das wird auch ungefähr beobachtet. Warum jedoch nicht exakt die $\{110\}$ -Flächen, sondern dazu benachbarte Bereiche hervortreten und warum die mittlere (110)-Fläche, die durch beide Effekte begünstigt werden sollte, nicht erscheint, ist nicht klar. Eine genauere Diskussion würde die Kenntnis der Einfallswinkel der Ionen und die Kenntnis der Ionenstromdichte als Funktion des Spitzenorts erfordern, die wir jedoch nicht haben. Vielleicht können geplante Versuche mit separater Ionenquelle diese Frage klären. Dabei soll die in den vorliegenden Experimenten vorhandene Rückwirkung der Feld-emission auf den Ionenbeschuß ausgeschaltet werden.

Ähnliche Messungen führten EHRLICH und HUDDA ²³⁾ durch. Sie setzten jedoch den Beschuß nicht über ca. $2 \cdot 10^{18}$ Ionen/cm² fort. (Diese Zahl erhält man, wenn man die in der Arbeit ²³⁾ gemachten Angaben über FE-Strom, Ar-Druck und Beschußzeit wie bei der Auswertung unserer Messungen umrechnet.) Die FEM-Bilder sind unseren Aufnahmen 3a - 3d sehr ähnlich. Die Autoren berichten, daß der gleiche Beschuß größere Wirkung hat, wenn die Spitze während des Beschusses auf 80°K statt auf Raumtemperatur gehalten wird, was darauf hindeutet, daß ein Teil der Fehler schon bei Raumtemperatur ausheilt.

Beschuß mit Xe⁺-Ionen zeigt ähnlichen Verlauf. Zwei FEM-Bilder enthält Abb. 4. Der Beschuß wurde nicht über $2 \cdot 10^{19}$ Ionen/cm² fortgesetzt. Zu den Angaben über die Ionenzahl ist zu beachten, daß sie mit den gleichen Annahmen wie beim Ar-Beschuß berechnet wurden, obwohl wahrscheinlich der Radius, aus dem die Ionen auf den abgebildeten Teil der Spitze auf-treffen, bei den schwereren Ionen kleiner ist.

Alle genannten Versuche wurden mit Ionen-Stromdichten zwischen $10 \mu\text{A/cm}^2$ und 10mA/cm^2 durchgeführt (berechnet mit den gleichen Annahmen wie die Ionenzahlen). Eine Abhängigkeit der Effekte von der Ionenstromdichte war nicht zu bemerken.

Ein anderes Verhalten erhält man bei He⁺-Beschuß. Bei kleinem Beschuß bis ca. 10^{16} Ionen/cm² tritt auch hier das Absinken der Austrittsarbeit um 0,1 eV auf. Bei längerem Beschuß bilden sich jedoch in nicht-reproduzierbarer Weise Emissionszentren, auf die sich die gesamte Emission einschnürt (Abb. 4d). Die Spannung muß dann abgeschaltet werden, da die Spitze sonst zerstört würde. Wahrscheinlich wird das Einschnüren der Emission dadurch verursacht, daß die leichten He-Ionen den Feldlinien besser folgen können, so daß Feldüber-höhungen, die sich zufällig ausbilden, nicht wieder abgebaut werden sondern rasch anwachsen.

b) Sauerstoff-Adsorption

Im folgenden wird die O₂-Adsorption an W-Spitzen besprochen, die verschieden stark mit Ar-Ionen beschossen wurden. Sie wird verglichen mit der Sauerstoff-Adsorption an thermisch verrundeten W-Spitzen. An diese sei daher kurz erinnert (vgl. ^{1,2)}). Man beobachtet zunächst einen raschen Anstieg der Austrittsarbeit, mit fortschreitender "Begasung" biegt die Aus-trittsarbeit in einen Sättigungswert ein. Abb. 5 zeigt den Verlauf der Austrittsarbeit als

Funktion der "Begasung" $\int p \cdot dt$, Abb. 6 zugehörige Leuchtschirmbilder. Der O_2 -Druck war zunächst rund 10^{-9} Torr und stieg im Verlauf der Messung auf 10^{-8} Torr. Vor dem letzten Meßpunkt war das Gas wieder auf $3 \cdot 10^{-9}$ Torr abgepumpt. Der Restgasdruck vor Öffnen des O_2 -Einlasses war 3 bis $4 \cdot 10^{-10}$ Torr, der Emissionsstrom in der B.A.-Röhre 1 mA.

Die hier nicht gezeigten FEM-Bilder im Anfangsstadium der Adsorption sind ähnlich den von anderen Autoren^{1,2)} publizierten. Am besten vergleichbar mit unserer Bildserie ist die von E.W. MÜLLER¹⁾ veröffentlichte.

Bei den Bildern nach längerer Begasung (Abb. 6b - 6d) sei speziell auf die hellen Bereiche um die (100)-Ebenen mit den "Brücken" zu den (112)-Ebenen hingewiesen und darauf, daß die hellen Ringe um die (110)-Ebenen schließlich wieder verschwinden.

Die hier besprochene Bildfolge wird allerdings nur durchlaufen, wenn die Spitze vorher ca. 20 min lang in 10^{-6} Torr Sauerstoff bei der Temperatur geglüht wurde, bei der auch die Reinigung der Spitze erfolgt. Die Spitze wird dann im UHV nicht länger als insgesamt 2 min gereinigt und nach jeder Messung erneut einige Minuten in 10^{-6} Torr Sauerstoff geglüht. Befolgt man diese Vorsichtsmaßnahmen nicht, so ist eine Verunreinigung auf der "reinen" Spitze (wahrscheinlich Kohlenstoff), die zwar im FEM-Bild der "reinen" Spitze nicht zu erkennen ist, die aber die O_2 -Adsorption beeinflusst: Die Details der Bildfolge bei höheren Bedeckungsgraden sind verändert und die Geschwindigkeit, mit der sich die Austrittsarbeit (bei gleichem O_2 -Druck) ändert, ist zum Teil beträchtlich reduziert.

Das Vorhandensein dieser Verunreinigung und die Unsicherheit, ob sie völlig entfernt wurde, beschränkt die Genauigkeit der im folgenden zu besprechenden Messungen. Über genauere Untersuchungen des Einflusses der Kohlenstoffverunreinigung hoffen wir bald an anderer Stelle berichten zu können.

c) Einfluß des Ionenbeschusses auf Haftwahrscheinlichkeit und Austrittsarbeitsänderung einer anschließenden Sauerstoffadsorption

Die Messungen erfolgten in der beschriebenen Anordnung mit zwei symmetrisch angeordneten FEM-Röhren. Nachdem Ar bis zum gewünschten Druck (10^{-4} bis 10^{-5} Torr) eingelassen war, wurden beide Spitzen gereinigt, anschließend folgte sofort der Ionenbeschuss einer Spitze. Ar-Druck und FE-Strom wurden so eingeregelt, daß der gewünschte Beschuss nach 2 min erreicht war. Der FE-Strom war stets (wie auch bei allen Messungen) unter 10^{-7} A, lediglich bei der Messung mit einem Ionenbeschuss von $1,5 \cdot 10^{19}$ Ionen/cm² war er 10^{-6} A und bei der mit $8 \cdot 10^{19}$ Ionen/cm² $8 \cdot 10^{-6}$ A während des Beschusses. Zu Ende des Beschusses (also 2 min nach dem Reinigen der Spitze) wurde das Ar-Ventil geschlossen und das Sauerstoffventil geöffnet, ca. 5 min später mit der Messung begonnen. Der Ar-Druck war dann stets unter 1 bis $2 \cdot 10^{-8}$ Torr abgesunken. Zur Bestimmung der "Sauerstoffbegasung" $\int p(O_2) \cdot dt$ wurde der Verlauf der Austrittsarbeitsänderung in der Vergleichsröhre an den Verlauf der ohne Ar-Einlaß gemessenen Kurve angepaßt. Die beiden Röhren stimmten ohne Beschuss auf $\pm 10\%$ überein, wenn beide Spitzen in der beschriebenen Weise gereinigt waren. Die Genauigkeit, mit der die Vergleichskurven aneinander angepaßt werden konnten, ist im steilen Teil der Kurve auch ca. $\pm 10\%$, so daß sich bis $2 \cdot 10^{-8}$ Torr·min ein Fehler von $\pm 20\%$ ergibt. Im flachen Teil der Kurve ist der Fehler größer, dieser Teil ist aber für unsere Versuche ohne Bedeutung. Abb.7 zeigt den Verlauf der Austrittsarbeit nach verschieden starkem Beschuss.

Alle Kurven stimmen innerhalb einer Abweichung von $\pm 30\%$ mit der an unbeschossener Spitze gemessenen überein. Diese Abweichungen sind zwar etwas größer als die Meßgenauigkeit. Jedoch können sie schon durch kleine Mengen einer Kohlenstoffverunreinigung bewirkt werden, so daß eine weitere Diskussion wenig sinnvoll ist. Für die Verzögerung nach stärkerem Beschuss kann auch die Vergrößerung der Fläche infolge des Aufrauhens verantwortlich sein.

Wir können daher gegenwärtig nur sagen, daß nach Ionenbeschuß die gesamte Änderung der Austrittsarbeit, die durch O_2 -Adsorption bei Zimmertemperatur bewirkt wird, unverändert ($1,6 \pm 0,1$) eV ist und daß die Haftwahrscheinlichkeit auf $\pm 30\%$ konstant bleibt.

Die in Abb. 7 eingetragene gestrichelte Kurve würde man für $s = \begin{cases} 1 & \dots \theta < 1 \\ 0 & \dots \theta > 1 \end{cases}$ ($s \dots$ Haftwahrscheinlichkeit, $\theta \dots$ Bedeckungsgrad) erwarten, wenn noch folgende Voraussetzungen erfüllt wären:

- 1) Die gesamte Austrittsarbeitsänderung von 1,6 eV wird durch 10^{15} O-Atome/cm² (genannt $\theta = 1$) bewirkt.
- 2) Die Änderung der Austrittsarbeit ist proportional zur Zahl der adsorbierten Atome.
Zum Vergleich mit den Meßkurven muß man noch
- 3) voraussetzen, daß die Druckanzeige auch nach Sauerstoffeinlaß richtig ist.

Da vermutlich alle drei Voraussetzungen nicht erfüllt sind, ist es nur Zufall, daß die theoretische Kurve und die gemessene Kurve für $\theta < 0,5$ so gut zusammenfallen. Es kann dies aber als Anzeichen dafür dienen, daß die anfängliche Haftwahrscheinlichkeit von der Größenordnung 1 ist. Ist aber $s = 1$ schon an der getemperten Oberfläche, so ist ein Anwachsen von s beim Einbau von Störungen in die Oberfläche nicht mehr möglich.

d) Änderung der Oberflächenstruktur beim Beschuß

Die zu den eben besprochenen Messungen angefertigten Leuchtschirmbilder (Abb. 8) geben Auskunft über die Störung der Kristallstruktur in den obersten Atomlagen. Nach kleinem Beschuß (Abb. 8a - 8c) verläuft die Adsorption auch in den Details unverändert, erste Anzeichen des Beschusses zeigen sich in der Körnigkeit der Bilder. Nach stärkerem Beschuß (Abb. 8d - 8f) sind alle Einzelheiten im Ablauf der Adsorption verschwunden. (Z.B. wird Erscheinen und Verschwinden der hellen Ringe um (110) und die Ausbildung der dunklen Bereiche um (012) nicht mehr beobachtet.)

Zunächst steigt die Austrittsarbeit ohne wesentliche Bildänderung, im weiteren Verlauf übernehmen die Bereiche um die (111)-Ebenen den Hauptteil des Feldemissionsstromes (Abb. 8f). Das entspricht aber in den Grundzügen der Adsorption an unbeschossener Spitze, wo ja auch die zunächst ziemlich dunklen Bereiche um (111) im Verlauf der Adsorption immer mehr heraustreten.

Die gleiche Beobachtung macht man auch nach Xe^+ -Beschuß. Dort treten im Verlauf der Adsorption die (111)-Bereiche sogar noch deutlicher hervor, da das Bild nach dem Ionenbeschuß (Abb. 4b) einheitlicher erscheint.

Dieser Befund kann nur bedeuten, daß die Kristallstruktur der Unterlage sich in ihren Grundzügen noch bis in die obersten Atomlagen hinein fortsetzt, es bildet sich weder eine aus winzigen Mikrokristallen aufgebaute polykristalline noch eine amorphe Oberflächenschicht.

V. Zusammenfassung

Die Resultate der vorliegenden Arbeit seien nochmals kurz zusammengefaßt:

- 1) Die Austrittsarbeitsänderung bei Sauerstoffadsorption an Wolfram ist ($1,6 \pm 0,1$) eV, unabhängig davon, wie stark die Oberfläche gestört ist.
- 2) Die Haftwahrscheinlichkeit von Sauerstoff an Wolfram wird durch Störungen der Oberfläche innerhalb der Meßgenauigkeit von $\pm 30\%$ nicht beeinflusst. Die gemessenen kleinen Abwei-

chungen werden u.U. durch Sekundäreffekte vorgetäuscht, nämlich durch Zerstäubung nicht restlos entfernter Kohlenstoffverunreinigungen bzw. durch Vergrößern der Oberfläche infolge des Aufrauhens.

- 3) Die Kristallstruktur der Oberflächenschicht bleibt auch nach längerem Ionenbeschuß in ihren Grundzügen erhalten.

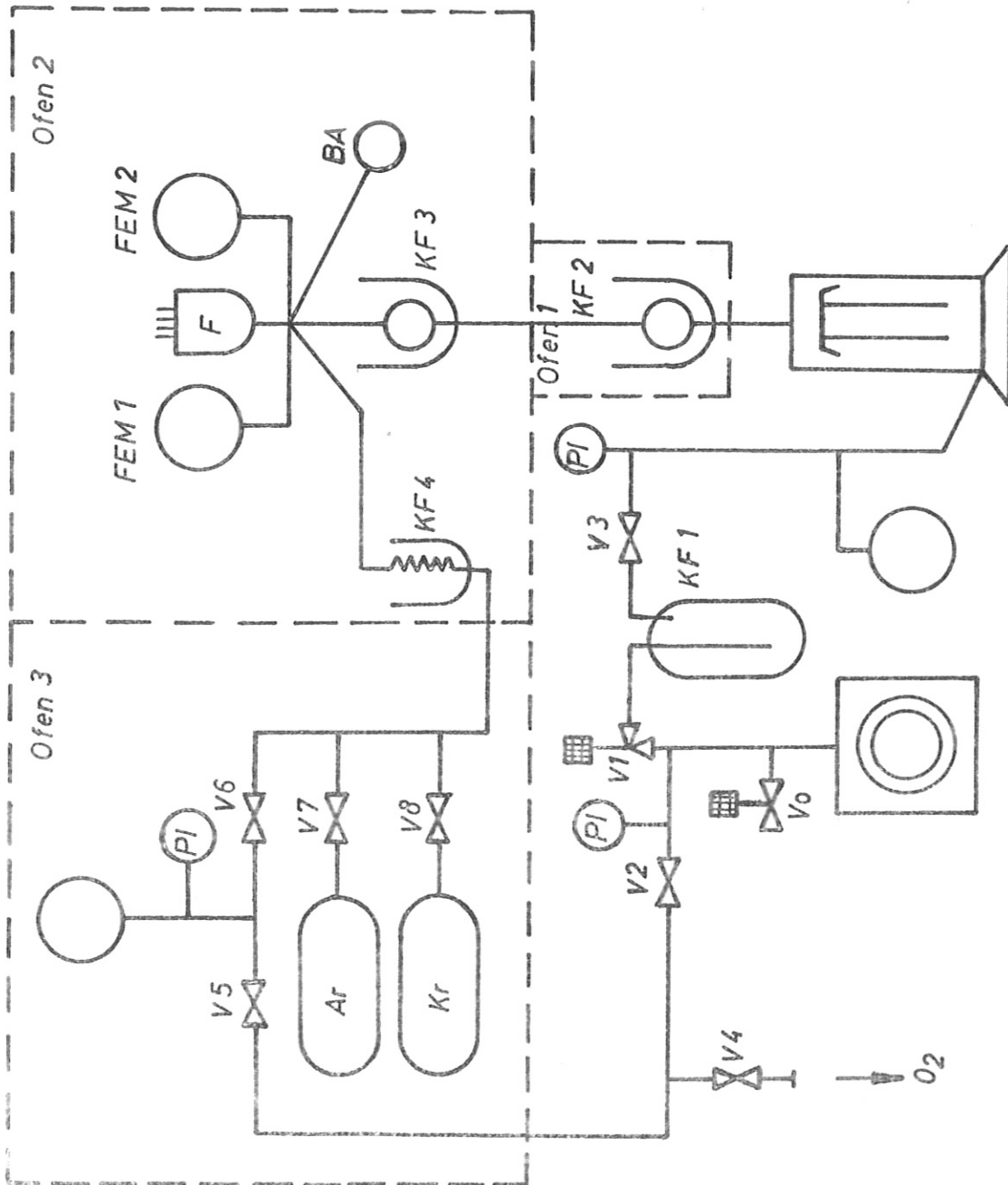
Literatur

- 1) E.W. Müller, Z. Elektrochemie 59, 372 (1955)
- 2) R. Gomer, J.K. Hulm, J. Chem. Phys. 27, 1363 (1957)
- 3) G. Ehrlich, "Metal Surfaces", Am. Soc. Metals (1962)
- 4) H.E. Farnsworth, H.H. Madden jr., J. Appl. Phys. 32, 1933 (1961)
- 5) T.H. George, P.M. Stier, J. Chem. Phys. 37, 1935 (1962)
- 6) R.M. Oman, J.A. Dillon jr., Surface Science 2, 227 (1964)
- 7) T.W. Hickmott, G. Ehrlich, J. Phys. Chem. Solids 5, 47 (1958)
- 8) R. Behrisch, "Ergebnisse der exakten Naturwissenschaften", 35, 295, Springer-Verlag, Berlin (1964)
- 9) M. Kaminsky, "Atomic and Ionic Impact Phenomena on Metal Surfaces", Springer-Verlag, Berlin (1965)
- 10) "Le Bombardement Ionique", Editions du Centre National de la Recherche Scientifique, Paris 1962
- 11) J.M. Fluit, S. Datz, Physica 30, 345 (1964)
- 12) H. Heinen, H. Lutz, R. Sizmann, Z. Naturforschung 19a, 1131 (1964)
- 13) J.S. Colligon, Vacuum 11, 272 (1961)
- 14) E.V. Kornelsen, F. Brown, J.A. Davies, B. Domeij, G.K. Piercy, Phys. Rev. 136, A 849 (1964)
- 15) H. Lutz, R. Sizmann, Z. Naturforschung 19a, 1079 (1964)
- 16) J.E. Boggio, H.E. Farnsworth, Surface Science 1, 399 (1964)
- 16a) R.L. Park, H.E. Farnsworth, Surface Science 2, 527 (1964)
- 17) E.W. Müller, M.K. Sinha, J. Appl. Phys. 35, 1256 (1964)
- 18) D.G. Brandon, M. Wald, Phil. Mag. 6, 1035 (1961)
- 19) B. Ralph, J.J.A. Hren, K.M. Bowkett, Report of a symposium on atomic collision cascades in radiation damage, Harwell 1964 (AERE-R 4694)
- 20) Yu.V. Bulgakov, Soviet Physics - Solid State 6, 912 (1964)
- 21) E.W. Müller, Z. Phys. 106, 132 (1937)
- 22) L. Ernst, Proc. Symp. El. Vac. Phys., Hungary 1962, S. 177
- 23) G. Ehrlich, F.G. Hudda, J. Chem. Phys. 30, 493 (1959)
- 24) M.I. Elinson, V.A. Gor'kov, G.F. Vasiliev, Radio Eng. and Electronics 2, 107 (1957)
- 25) G. Laukien, H. Vernickel, Z. Phys. 176, 21 (1963)
- 26) H. Vernickel, Z. angew. Physik, im Druck

Bildunterschriften

- Abb. 1 Vakuumteil der Apparatur (schematisch)
- Abb. 2 Verlauf von δ als Funktion des Ar^+ -Ionen-Beschusses. Ionenstromdichte ca. 20 mA/cm^2 . Die Spannung wurde im Verlauf der Messung von 4 auf 3 kV zurückge-regelt (die Streuung der Meßpunkte ist durch das starke Funkelrauschen während des Ionenbeschusses verursacht).
- Abb. 3 Beschuß einer W-Spitze mit Ar^+ -Ionen (Leuchtschirmbilder zur Messung der Abb. 2).
Ar-Druck: $2,5 \cdot 10^{-5}$ Torr (bzw. $2,5 \cdot 10^{-7}$ Torr für Abb. 3b).
- a) Reine Spitze, $U = 4 \text{ kV}$, FE-Strom $7 \cdot 10^{-7} \text{ A}$
- b) nach Beschuß mit 10^{16} Ionen/cm²; $\delta = 0,98$, $U = 4 \text{ kV}$, FE-Strom $7 \cdot 10^{-7} \text{ A}$
- c) " $5 \cdot 10^{17}$ " ; $\delta = 0,93$, $U = 3,7 \text{ kV}$, " $5 \cdot 10^{-7} \text{ A}$
- d) " $3 \cdot 10^{18}$ " ; $\delta = 0,92$, $U = 3,6 \text{ kV}$, " $7 \cdot 10^{-7} \text{ A}$
- e) " $5 \cdot 10^{19}$ " ; $\delta = 0,82$, $U = 3,6 \text{ kV}$, " $7 \cdot 10^{-6} \text{ A}$
- f) " $3 \cdot 10^{20}$ " ; $\delta = 0,66$, $U = 2,8 \text{ kV}$, " $5 \cdot 10^{-6} \text{ A}$
- Abb. 4 Beschuß einer W-Spitze mit Xe- bzw. He-Ionen von 4 keV.
- a) Nach Beschuß mit $4 \cdot 10^{17}$ Xe-Ionen/cm²; $\delta = 0,98$
- b) " $2 \cdot 10^{19}$ " ; $\delta = 0,92$
- c) " $4 \cdot 10^{16}$ He-Ionen/cm²; $\delta = 0,98$
- d) " $2 \cdot 10^{17}$ " ; ($\delta = 0,88$)
- Abb. 5 Austrittsarbeit einer W-Spitze als Funktion der "Sauerstoffbegasung" $\int p(\text{O}_2) \cdot dt$
(1 Torr·min entspricht bei Zimmertemperatur $2 \cdot 10^{22}$ aufgetroffenen Molekülen/cm²).
- Abb. 6 Sauerstoffadsorption an Wolfram (Leuchtschirmbilder zur Messung der Abb. 5).
- a) Reine Spitze
- b) nach $2 \cdot 10^{-8}$ Torr·min, $\varphi = 5,5 \text{ eV}$
- c) " $1 \cdot 10^{-7}$ " , $\varphi = 5,95 \text{ eV}$
- d) " $1 \cdot 10^{-6}$ " , $\varphi = 6,05 \text{ eV}$
- Abb. 7 Änderung der Austrittsarbeit bei O_2 -Adsorption an Wolfram nach verschieden starken Ar^+ -Ionen-Beschuß (4 keV).
- Ausgezogene Kurve: Kein Beschuß
- Gestrichelte Kurve: Theoretischer Verlauf, wenn $s = 1$ bis $\theta = 1$ und $s = 0$ für $\theta > 1$ unter den im Text angegebenen Voraussetzungen.
- Am rechten Bildrand ist der nach 10^{-6} Torr·min erreichte Wert eingetragen.
- Abb. 8 Einige Leuchtschirmbilder zu den Messungen der Abb. 7.
- a - c: Sorption nach Beschuß mit 10^{17} Ionen/cm².
- a) Nach $3 \cdot 10^{-8}$ Torr·min O_2 , $\varphi = 5,8 \text{ eV}$
- b) " $1 \cdot 10^{-7}$ " , $\varphi = 6,05 \text{ eV}$
- c) " $1 \cdot 10^{-6}$ " , $\varphi = 6,15 \text{ eV}$
- d - f: Sorption nach Beschuß mit $8 \cdot 10^{19}$ Ionen/cm².
- d) Nach Ende des Beschusses, $\varphi = 4,5 \text{ eV}$ (als Bezugswert festgesetzt)
- e) Nach $2 \cdot 10^{-8}$ Torr·min O_2 , $\varphi = 5,4 \text{ eV}$
- f) " $1 \cdot 10^{-6}$ " , $\varphi = 6,1 \text{ eV}$

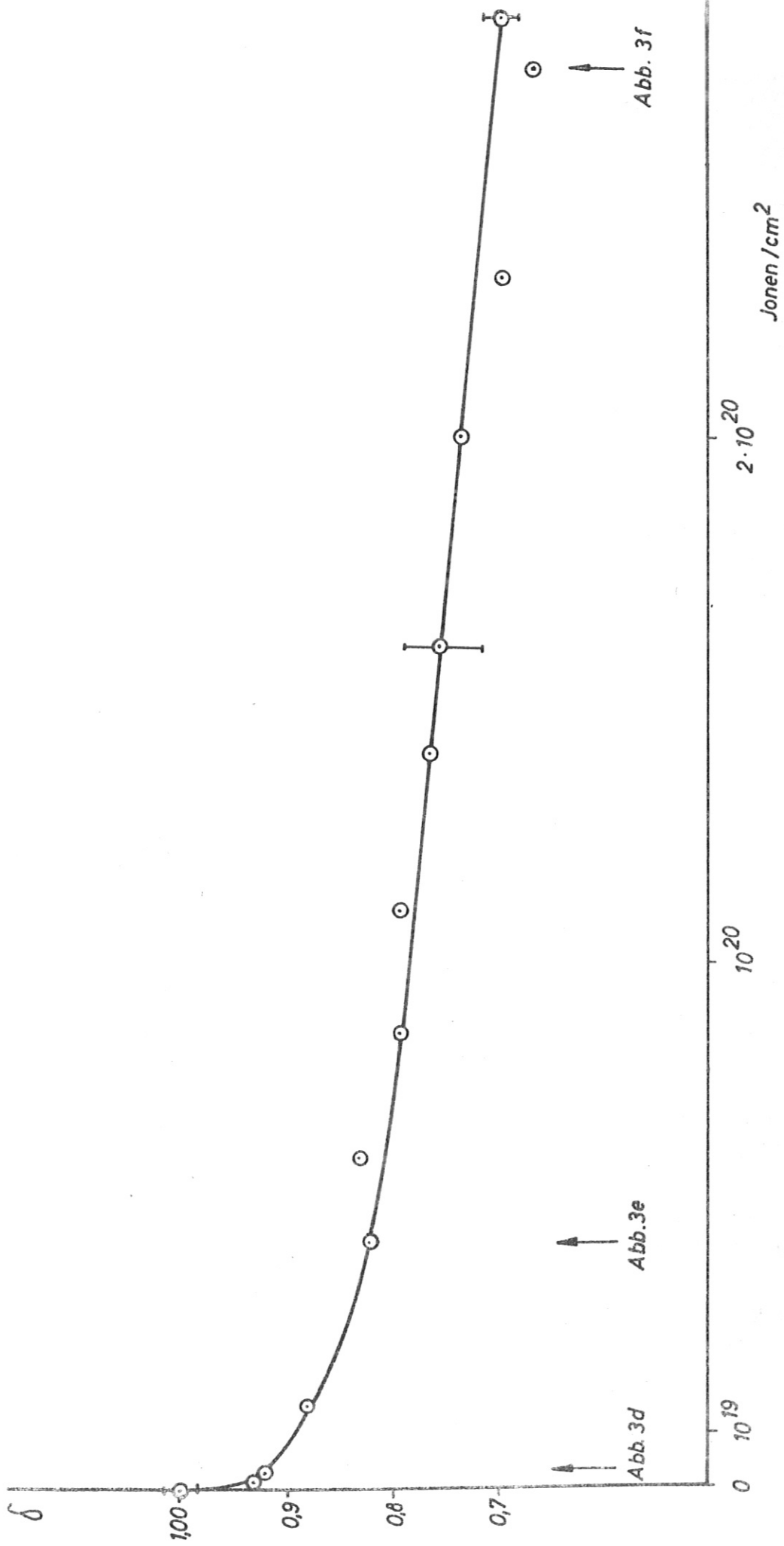
Abb. 7

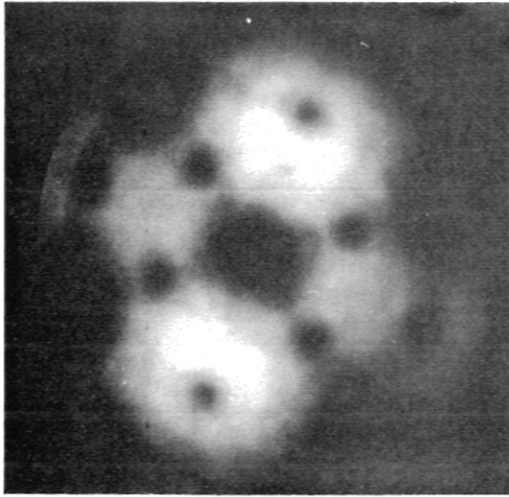


- V₀ El. Magn. Belüftungsventil
- V₁ El. Magn. Eckventil
- V₃ "Atlas"-Ventil (Handrad)
- V₂ } Eckventile (handbetätigt)
- V₄ }
- V₅ Granville-Phillips-Ventil
- V₆ } Granville-Phillips
- V₇ } Dosierventil
- V₈ }
- F Farvitron
- PI Pirani - Manometer

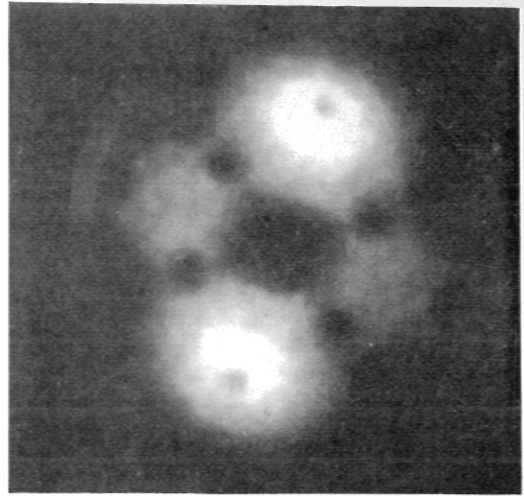
Pumpstand
„QUAX“

Abb. 2

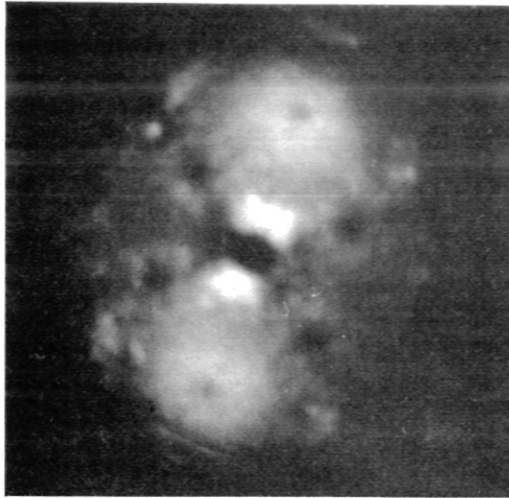




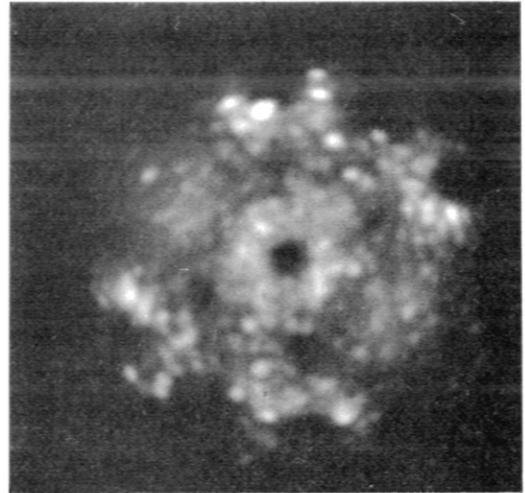
a



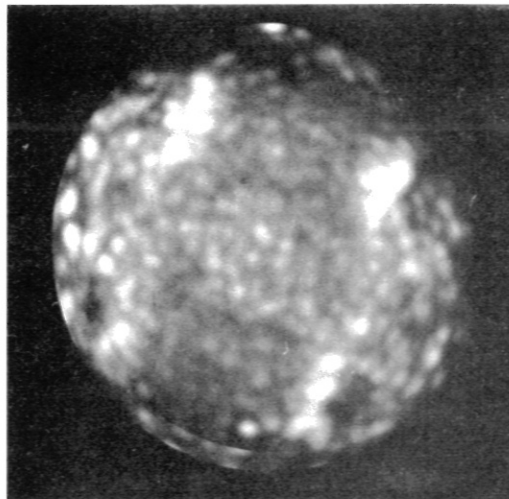
b



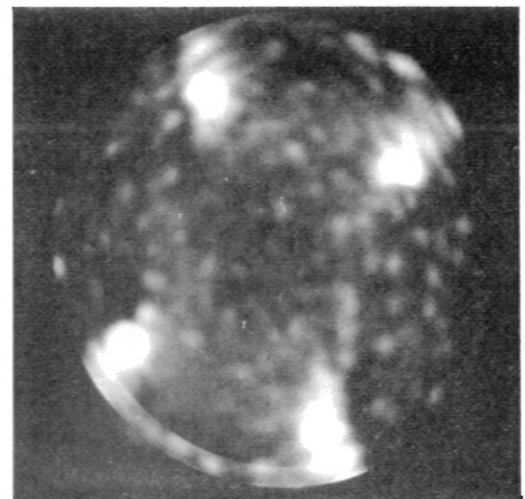
c



d

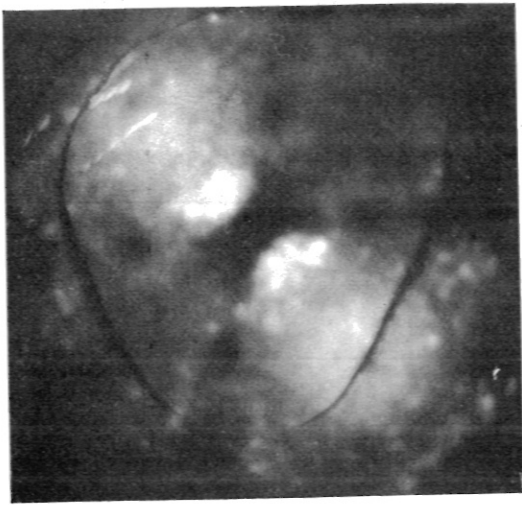


e

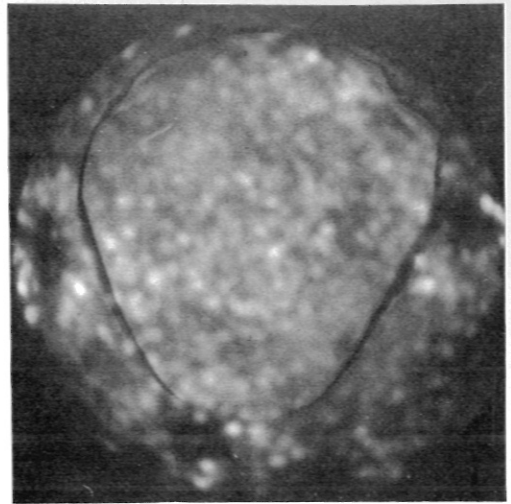


f

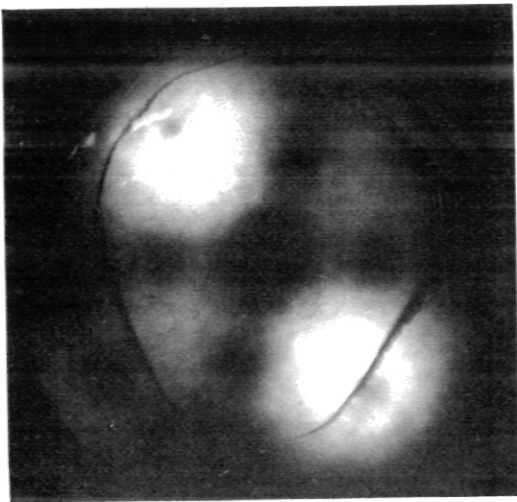
Abb. 3



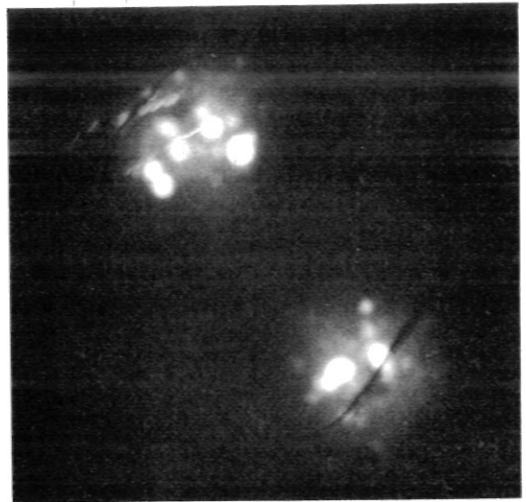
a



b

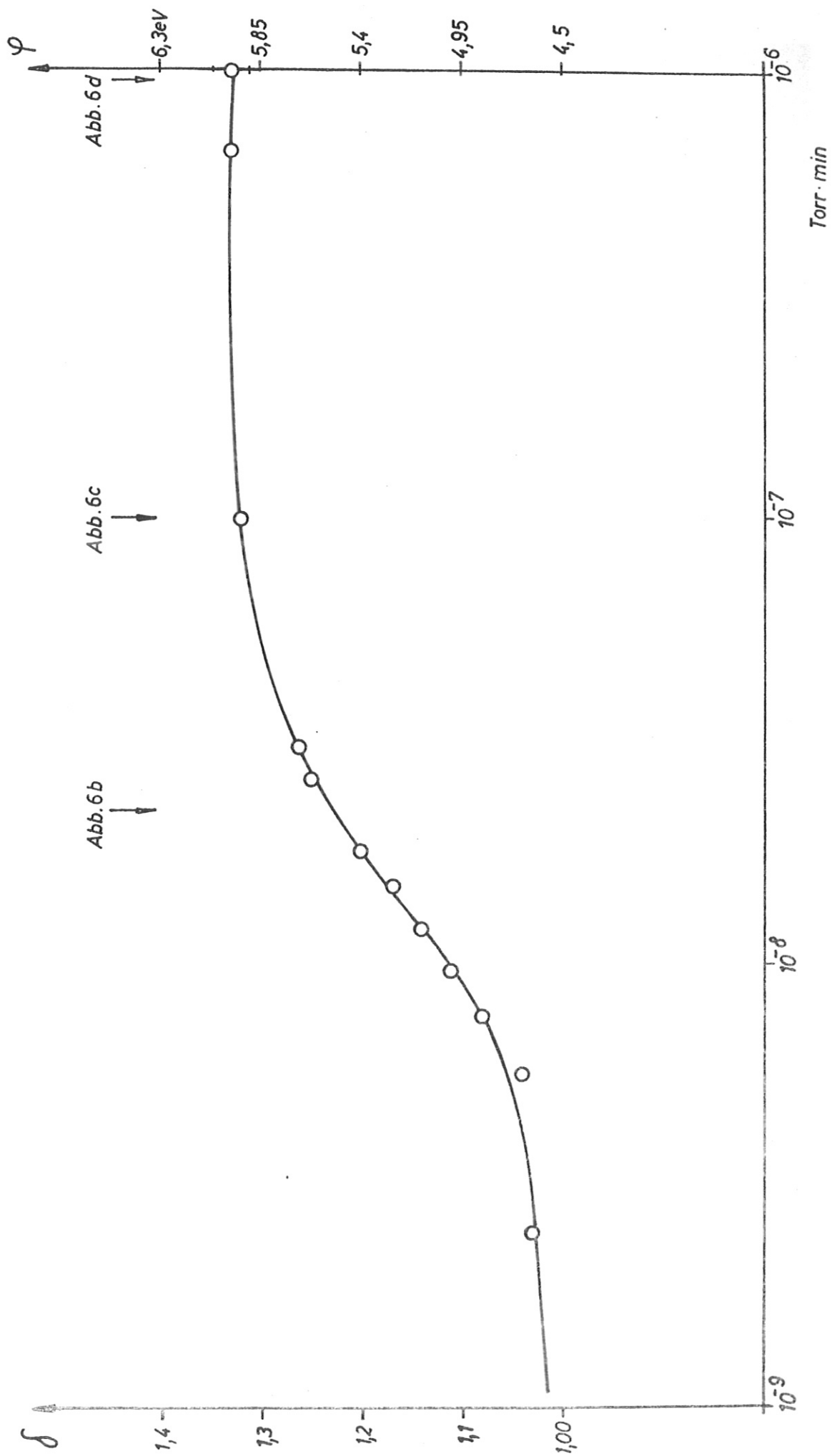


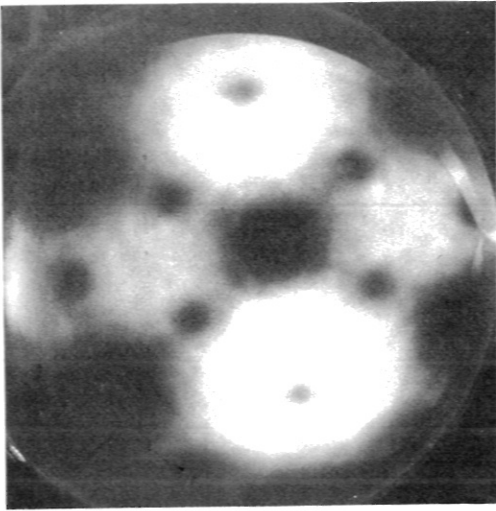
c



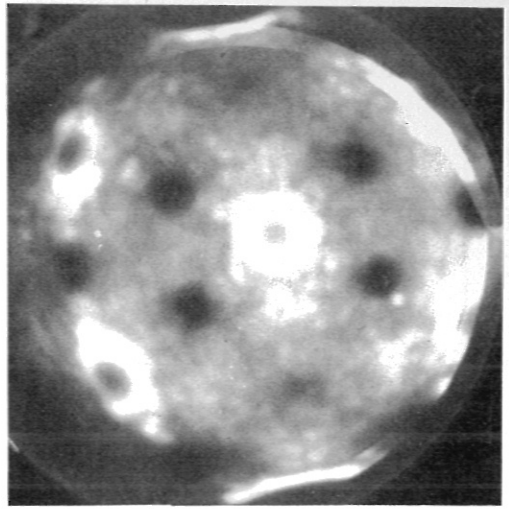
d

Abb. 5

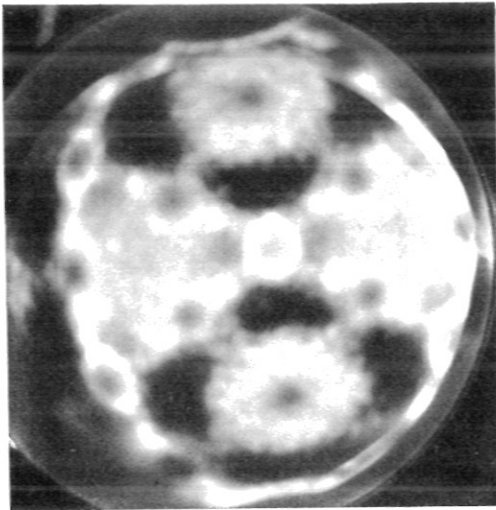




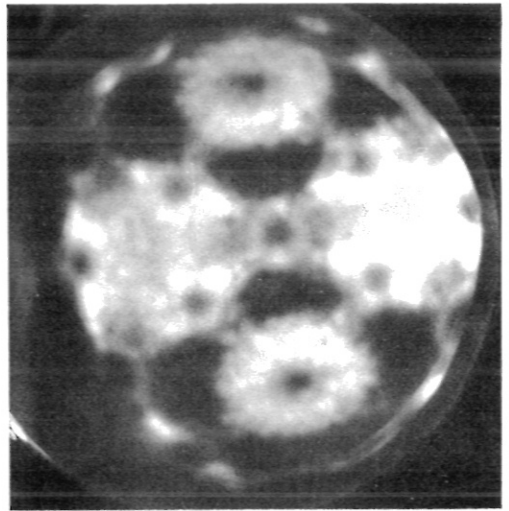
a



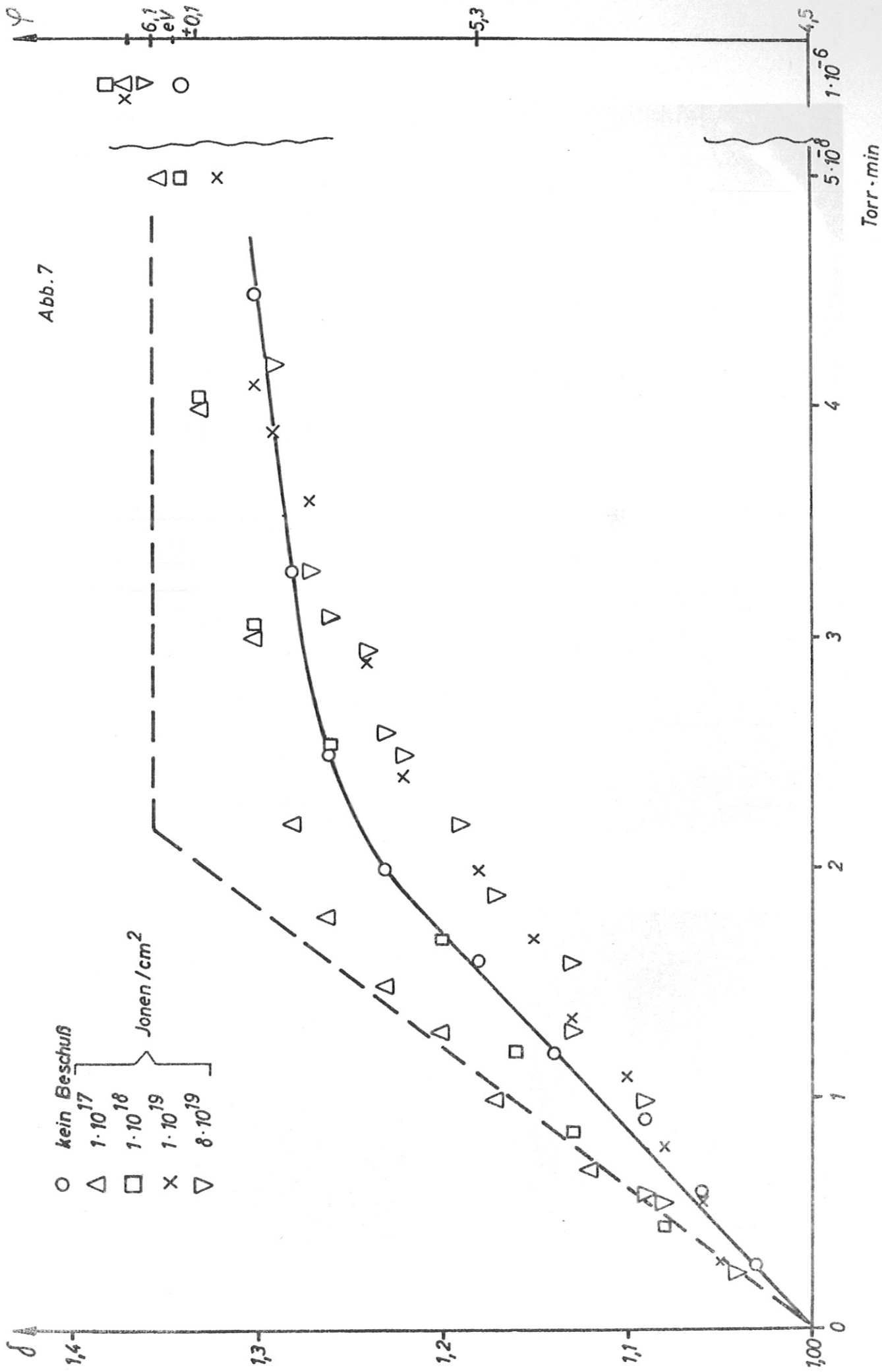
b

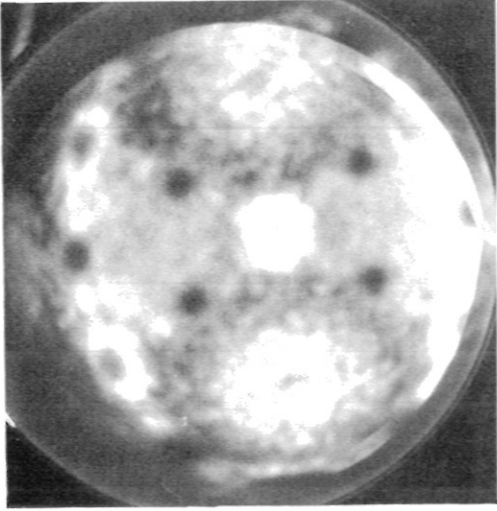


c

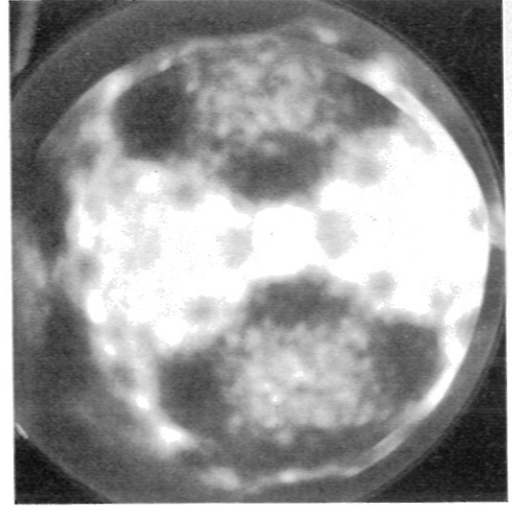


d

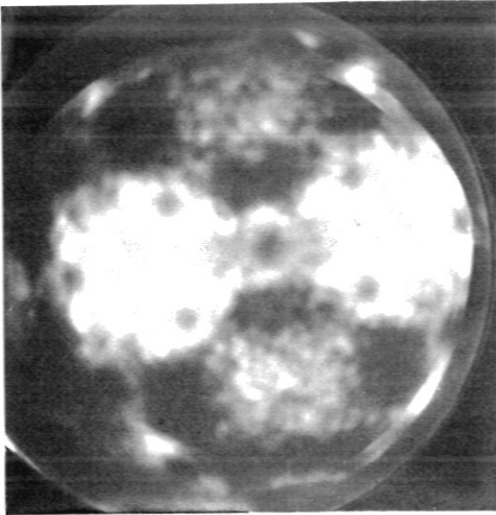




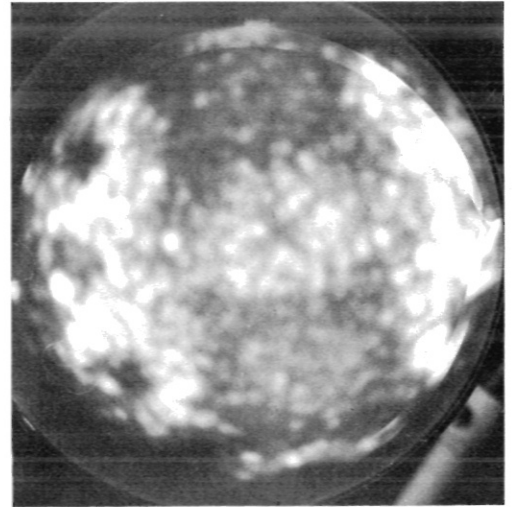
a



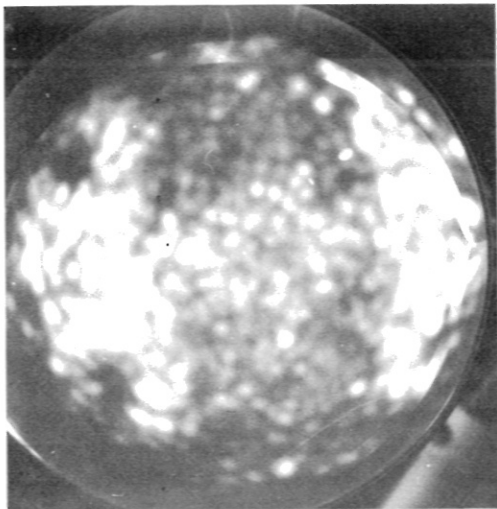
b



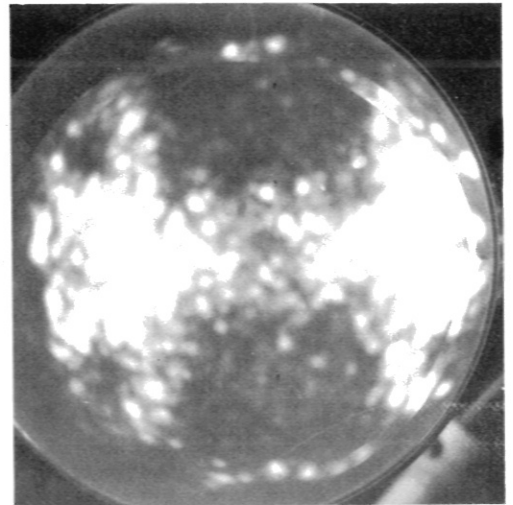
c



d



e



f