

# Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie

Achte völlig neu bearbeitete Auflage

Main Series, 8th Edition

---

## **W** **Wolfram**

**Ergänzungsband**

**Teil B 1**

**Die Systeme mit Edelgasen, Wasserstoff und Sauerstoff**

**System-Nummer 54**

**1978**

# Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie

Achte völlig neu bearbeitete Auflage

Main Series, 8th Edition

---

## W Wolfram

Ergänzungsband

Teil B 1

Die Systeme mit Edelgasen, Wasserstoff und Sauerstoff

Mit 99 Figuren

HAUPTREDAKTEUR  
(EDITOR IN CHIEF)

Hartmut Katscher

REDAKTEURE DIESES BANDES  
(EDITORS)

Lieselotte Berg, Hiltrud Hein, Hartmut Katscher

WISSENSCHAFTLICHE  
MITARBEITER  
(AUTHORS)

Hermann Jehn  
(Max-Planck-Institut für Metallforschung, Stuttgart)  
Dietrich Schneider, Friedrich Schröder (Gmelin-Institut)

System-Nummer 54



Springer-Verlag  
Berlin · Heidelberg · New York 1978

Gmelin Handbuch  
der Anorganischen Chemie

**ENGLISCHE FASSUNG-DER STICHWÖRTER NEBEN DEM TEXT:  
ENGLISH HEADINGS ON THE MARGINS OF THE TEXT:**

**J. F. ROUNSAVILLE**

**DIE LITERATUR IST BIS ENDE 1976 AUSGEWERTET,  
IN VIELEN FÄLLEN DARÜBER HINAUS**

**LITERATURE CLOSING DATE: UP TO END OF 1976,  
IN MANY CASES MORE RECENT DATA HAVE BEEN CONSIDERED**

**Die vierte bis siebente Auflage dieses Werkes erschien im Verlag von  
Carl Winter's Universitätsbuchhandlung in Heidelberg**

Library of Congress Catalog Card Number: Agr 25-1383

ISBN 3-540-93379-4 Springer-Verlag, Berlin · Heidelberg · New York  
ISBN 0-387-93379-4 Springer-Verlag, New York · Heidelberg · Berlin

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. im Gmelin Handbuch berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, daß solche Namen im Sinne der Warenzeichen- und Markenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.

Das Werk ist urheberrechtlich geschützt. Die dadurch begründeten Rechte, insbesondere die der Übersetzung, des Nachdruckes, der Entnahme von Abbildungen, der Funksendung, der Wiedergabe auf photomechanischem oder ähnlichem Wege und der Speicherung in Datenverarbeitungsanlagen bleiben, auch bei nur auszugsweiser Verwendung, vorbehalten.

Printed in Germany.—All rights reserved. No part of this book may be reproduced in any form—by photoprint, microfilm, or any other means—without written permission from the publishers.

© by Springer-Verlag, Berlin · Heidelberg 1978

LN-Druck Lübeck

## Vorwort

Der vorliegende Band ist der erste Ergänzungsband mit Verbindungen des Wolframs zum 1933 erschienenen Hauptband „Wolfram“.

Im ersten Kapitel werden hauptsächlich die Adsorption von Edelgasen an Wolfram und der Beschuß von Wolfram mit Edelgas-Ionen behandelt. Wolfram bildet dabei keine Verbindungen mit Edelgasen. Das Interesse an diesen Vorgängen wird an dem vorliegenden Umfang deutlich; 1933 umfaßte das ganze Kapitel nur sechs Zeilen.

Das zweite Kapitel beschreibt die Reaktion von Wolfram mit Wasserstoff. Bei tiefen Temperaturen herrscht die Adsorption vor, während bei hohen Temperaturen geringe Mengen von Wasserstoff in Wolfram gelöst werden. Hydride werden dabei aber nicht gebildet. Auch hier ist der Umfang der Literatur gegenüber 1933, wo der Sachverhalt auf einer knappen halben Seite behandelt werden konnte, deutlich angewachsen, da sich Wolfram als ideale Modellsubstanz für Adsorptionsuntersuchungen erwiesen hat.

Im dritten Teil des Bandes wird mit dem umfangreichen Kapitel „Wolfram und Sauerstoff“ begonnen. Zuerst wird die Adsorption beschrieben, und zwar wird der Sauerstoff bei tiefen Temperaturen wie die Edelgase und der Wasserstoff nur physisorbiert, bei höheren Temperaturen dagegen chemisorbiert. Ferner liegen einige Untersuchungen über die Diffusion von Sauerstoff in Wolfram vor.

Es folgt die Oxidation von Wolfram in Sauerstoff und in sauerstoffhaltigen Gasgemischen im Bereich von Raumtemperatur bis oberhalb 2100 K. Die Natur der Oxidationsprozesse ist vor allem von der Temperatur abhängig, darüber hinaus noch vom Gasdruck. Auch hier sind die Untersuchungen stark intensiviert worden im Vergleich zum Stand von 1933, wo der Stoff nur etwa eine halbe Seite beanspruchte.

Am Schluß wird eine kurze Übersicht über das Zustandsdiagramm des Systems Wolfram-Sauerstoff gegeben. Die einzelnen Oxide und Doppeloxide werden in den folgenden Bänden beschrieben

## Preface

This volume on the compounds of tungsten is the first supplement volume to the main volume "Wolfram", which appeared in 1933.

In the first chapter mainly the adsorption of noble gases on tungsten and the bombardment of tungsten with noble gas ions are treated. Tungsten does not form compounds with the noble gases. Interest in these processes has increased greatly since 1933. Then the entire chapter required only six lines of print.

The second chapter describes the interaction of tungsten and hydrogen. At low temperatures adsorption predominates. At high temperatures small amounts of hydrogen dissolve in tungsten. But hydrides are not formed. Tungsten is an ideal model substance for adsorption studies. Also here the volume of literature is much greater today than in 1933 when a half page sufficed.

In the third part of the volume, the large chapter on tungsten and oxygen is begun. First the adsorption is described. At low temperature oxygen is physisorbed, like noble gases and hydrogen; at higher temperature it is chemisorbed. In addition some data on the diffusion of oxygen in tungsten are reported.

Then the oxidation of tungsten by oxygen or gas mixtures containing oxygen is described from room temperature to above 2100 K. The nature of the oxidation depends strongly on the temperature and less strongly on the gas pressure. In 1933 the same topics were covered on a half page.

Concluding the volume is a brief discussion of the phase diagram of the tungsten-oxygen system. The oxides and double oxides themselves will be described in the following volumes.

Frankfurt am Main, September 1978

Hartmut Katscher

# Inhaltsverzeichnis

(Table of Contents see page V)

	Seite
<b>1 Wolfram und Edelgase</b> . . . . .	<b>1</b>
Übersicht . . . . .	1
<b>1.1 Adsorption</b> . . . . .	<b>1</b>
1.1.1 Adsorbierte Menge . . . . .	1
1.1.2 Adsorptionswärme, Desorptionsenergie . . . . .	4
1.1.3 Kinetik der Adsorption und Desorption . . . . .	7
1.1.4 Oberflächendiffusion . . . . .	8
1.1.5 Austrittsarbeit . . . . .	9
1.1.6 Dipolmoment . . . . .	11
1.1.7 Spezielle Untersuchungen . . . . .	12
<b>1.2 Ionenbeschuß</b> . . . . .	<b>14</b>
1.2.1 Einbau der eingeschossenen Ionen . . . . .	15
1.2.2 Wechselwirkungen bei Sekundär-Ionen-Beschuß . . . . .	17
1.2.3 Übergroße Eindringtiefen . . . . .	18
1.2.4 Eingebaute Menge . . . . .	21
1.2.5 Energetische Verhältnisse . . . . .	23
1.2.6 Reaktionswahrscheinlichkeit . . . . .	25
1.2.7 Thermische Desorption . . . . .	27
1.2.8 Thermische Desorption nach Sekundär-Ionen-Beschuß . . . . .	31
1.2.9 Desorption durch Ionenbeschuß . . . . .	33
1.2.10 Spezielle Untersuchungen . . . . .	33
1.2.11 Ionenzerstäubung . . . . .	36
<b>1.3 Beugung und Streuung</b> . . . . .	<b>36</b>
<b>1.4 Diffusion</b> . . . . .	<b>37</b>
<b>1.5 Thermischer Akkommodationskoeffizient</b> . . . . .	<b>38</b>
<b>1.6 Weitere Untersuchungen</b> . . . . .	<b>42</b>
<b>2 Wolfram und Wasserstoff</b> . . . . .	<b>43</b>
Übersicht . . . . .	43
<b>2.1 Adsorption</b> . . . . .	<b>43</b>
2.1.1 Adsorbierte Menge . . . . .	44
Leichter Wasserstoff . . . . .	44
Deuterium . . . . .	48
Koadsorption . . . . .	48
2.1.2 Adsorptionswärme, Desorptionsenergie . . . . .	50
Leichter Wasserstoff . . . . .	50
Deuterium . . . . .	54
Koadsorption . . . . .	54

	Seite
2.1.3 Kinetik . . . . .	54
Adsorptionskinetik, Haftwahrscheinlichkeit . . . . .	54
Leichter Wasserstoff . . . . .	55
Deuterium . . . . .	58
Koadsorption . . . . .	58
Thermische Desorption . . . . .	59
Leichter Wasserstoff . . . . .	59
Deuterium . . . . .	60
Austauschreaktionen . . . . .	61
Leichter Wasserstoff-Deuterium . . . . .	61
Orthowasserstoff-Parawasserstoff . . . . .	62
2.1.4 Oberflächendiffusion . . . . .	62
2.1.5 Physikalische Eigenschaften . . . . .	63
Austrittsarbeit . . . . .	63
Dipolmoment . . . . .	66
Weitere physikalische Eigenschaften . . . . .	67
Wechselwirkungsenergie, Energieniveaus . . . . .	67
Elektrische Leitfähigkeit dünner W-Schichten . . . . .	67
Halleffekt dünner W-Schichten . . . . .	67
2.1.6 Ergebnisse spezieller Untersuchungsmethoden . . . . .	68
Desorptionsspektren . . . . .	68
Desorption durch Elektronenbeschuß . . . . .	71
Weitere Desorptionsprozesse . . . . .	74
Elektronenbeugung . . . . .	75
Beugung niederenergetischer Elektronen, LEED . . . . .	75
Beugung hochenergetischer Elektronen, HEED, RHEED . . . . .	76
Feldelektronenmikroskopie . . . . .	76
Feldionenmikroskopie . . . . .	77
Feldelektronenspektroskopie . . . . .	77
Photoelektronenspektroskopie . . . . .	78
Elektronenenergieverlust-Spektroskopie . . . . .	79
2.1.7 Weitere Adsorptionsuntersuchungen . . . . .	80
2.2 Reaktionskinetik von Entgasung und Absorption . . . . .	82
2.3 Diffusion, Permeation . . . . .	82
2.4 Lösung von Wasserstoff in Wolfram . . . . .	85
2.5 Weitere Untersuchungen . . . . .	87
2.5.1 Ionenbeschuß . . . . .	87
2.5.2 Streuung . . . . .	88
2.5.3 Akkommodationskoeffizient . . . . .	88
3. Wolfram und Sauerstoff . . . . .	89
3.1 Das System W-O . . . . .	89
3.1.1 Adsorption . . . . .	89
Übersicht . . . . .	89
Adsorbierte Menge . . . . .	90
Adsorption bei tiefen und mittleren Temperaturen . . . . .	91
Einkristallflächen . . . . .	91
Polykristallines Wolfram . . . . .	91

	Seite
Dünne Schichten . . . . .	93
Hochtemperaturuntersuchungen . . . . .	93
Koadsorption . . . . .	96
<b>Energetische Verhältnisse</b> . . . . .	97
Adsorptionsenergie, Adsorptionswärme . . . . .	97
Desorptionsenergie . . . . .	99
Einkristallflächen . . . . .	99
Polykristallines Wolfram . . . . .	100
<b>Kinetik</b> . . . . .	101
<b>Adsorptionskinetik, Haftwahrscheinlichkeit</b> . . . . .	101
Einkristallflächen . . . . .	101
Polykristallines Wolfram . . . . .	104
Dünne Schichten . . . . .	105
Koadsorption . . . . .	107
<b>Desorptionskinetik</b> . . . . .	107
Einkristallflächen . . . . .	108
Polykristallines Wolfram . . . . .	108
Stationäre Zustände . . . . .	109
<b>Oberflächen-Diffusion</b> . . . . .	110
Sauerstoff-Diffusion . . . . .	110
Wolfram-Diffusion . . . . .	112
<b>Physikalische Eigenschaften</b> . . . . .	112
<b>Austrittsarbeit</b> . . . . .	112
Einkristallflächen . . . . .	112
Polykristallines Wolfram . . . . .	116
Dünne Schichten . . . . .	119
Koadsorption . . . . .	119
<b>Dipolmoment, Polarisierbarkeit</b> . . . . .	119
<b>Elektrische Eigenschaften</b> . . . . .	120
<b>Desorptionsuntersuchungen</b> . . . . .	121
<b>Flash-Desorption</b> . . . . .	121
Einkristallflächen . . . . .	121
Polykristallines Wolfram . . . . .	123
Koadsorption . . . . .	123
<b>Elektronenangeregte Desorption</b> . . . . .	124
Einkristallflächen . . . . .	125
Polykristallines Wolfram . . . . .	127
Koadsorption . . . . .	128
<b>Desorption durch Ionenbeschuß</b> . . . . .	128
<b>Photodesorption</b> . . . . .	130
<b>Felddesorption</b> . . . . .	130
<b>Spezielle Untersuchungen</b> . . . . .	130
<b>Elektronenbeugung</b> . . . . .	130
Beugung niederenergetischer Elektronen, LEED . . . . .	130
Beugung hochenergetischer Elektronen, RHEED . . . . .	133
<b>Auger-Elektronenspektroskopie</b> . . . . .	134
<b>Feldelektronenmikroskopie</b> . . . . .	136
<b>Feldionenmikroskopie</b> . . . . .	137
<b>Photoelektronenspektroskopie, UPS, XPS</b> . . . . .	137
<b>Elektronenenergie-Verlustspektroskopie</b> . . . . .	140
<b>Ellipsometrie</b> . . . . .	140
<b>Weitere Untersuchungen</b> . . . . .	141

	Seite
3.1.2 Diffusion, Permeation . . . . .	142
3.1.3 Oxidation von Wolfram in Sauerstoff und O <sub>2</sub> -haltigen Gasgemischen . . . . .	143
Übersicht . . . . .	143
Oxidation von kompaktem Wolfram . . . . .	144
Bei gewöhnlicher Temperatur . . . . .	144
Oxidation bei mäßig erhöhter Temperatur (bis etwa 600 K) . . . . .	145
Oxidation im Temperaturbereich von etwa 600 bis 850 K . . . . .	146
Oxidation im Bereich von ungefähr 850 bis etwa 1050 K . . . . .	149
Oxidation im Bereich von etwa 1050 bis ungefähr 1300 K . . . . .	151
Bei 1 atm Druck (O <sub>2</sub> oder Luft) . . . . .	151
Oxidation im Druckbereich bis 21 atm . . . . .	154
Oxidation bei niedrigen Drücken . . . . .	154
Einfluß mechanischer Deformation auf die Oxidation zwischen 800 und 1200 K . . . . .	157
Oxidation im Bereich von etwa 1300 bis ungefähr 2100 K . . . . .	157
Bei 1 atm Druck (O <sub>2</sub> oder Luft) . . . . .	157
Oxidation im Druckbereich von etwa 0.2 bis 0.001 atm . . . . .	158
Oxidation bei Drücken von etwa 1 bis etwa 10 <sup>-3</sup> Torr . . . . .	161
Oxidation bei Drücken unterhalb etwa 10 <sup>-3</sup> Torr . . . . .	162
Oxidation bei Temperaturen oberhalb etwa 2100 K . . . . .	164
O <sub>2</sub> -Drücke oberhalb 0.1 Torr . . . . .	164
Oxidation bei O <sub>2</sub> -Drücken von 0.1 bis 0.001 Torr . . . . .	165
Oxidation bei O <sub>2</sub> -Drücken unterhalb von 0.001 Torr . . . . .	166
Oxidation von Wolframpulver . . . . .	167
Bei Temperaturen bis etwa 500 K . . . . .	167
Oxidation bei etwa 500 bis 1000 K . . . . .	168
O <sub>2</sub> -Drücke oberhalb von 20 Torr . . . . .	168
Oxidation bei O <sub>2</sub> -Drücken von etwa 1 bis 20 Torr . . . . .	169
Oxidation bei O <sub>2</sub> -Drücken unterhalb von 1 Torr . . . . .	170
3.1.4 Zustandsdiagramm . . . . .	171

**Umrechnungsfaktoren für physikalische Einheiten s. am Ende des Bandes**

181	
182	
183	
184	
185	
186	
187	
188	
189	
190	
191	
192	
193	
194	
195	
196	
197	
198	
199	
200	
201	
202	
203	
204	
205	
206	
207	
208	
209	
210	
211	
212	
213	
214	
215	
216	
217	
218	
219	
220	
221	
222	
223	
224	
225	
226	
227	
228	
229	
230	
231	
232	
233	
234	
235	
236	
237	
238	
239	
240	
241	

# Table of Contents

(Inhaltsverzeichnis s. S. I)

	Page
<b>1 Tungsten and Noble Gases</b> . . . . .	1
Review in English . . . . .	1
<b>1.1 Adsorption</b> . . . . .	1
1.1.1 Amount of Adsorbed Gas . . . . .	1
1.1.2 Heat of Adsorption, Desorption Energy . . . . .	4
1.1.3 Adsorption and Desorption Kinetics . . . . .	7
1.1.4 Surface Diffusion . . . . .	8
1.1.5 Work Function . . . . .	9
1.1.6 Dipole Moment . . . . .	11
1.1.7 Special Investigations . . . . .	12
<b>1.2 Ion Bombardment</b> . . . . .	14
1.2.1 Implantation . . . . .	15
1.2.2 Secondary Ion Bombardment . . . . .	17
1.2.3 Channelling Effect . . . . .	18
1.2.4 Amount of Implanted Gas . . . . .	21
1.2.5 Energetics- . . . . .	23
1.2.6 Trapping Probability . . . . .	25
1.2.7 Thermal Desorption After Ion Bombardment . . . . .	27
1.2.8 Thermal Desorption After Secondary Ion Bombardment . . . . .	31
1.2.9 Ion Stimulated Desorption . . . . .	33
1.2.10 Special Investigations . . . . .	33
1.2.11 Sputtering . . . . .	36
<b>1.3 Diffraction and Scattering</b> . . . . .	36
<b>1.4 Diffusion</b> . . . . .	37
<b>1.5 Thermal Accommodation Coefficient</b> . . . . .	38
<b>1.6 Other Investigations</b> . . . . .	42
<b>2 Tungsten and Hydrogen</b> . . . . .	43
Review in English . . . . .	43
<b>2.1 Adsorption</b> . . . . .	43
2.1.1 Amount of Adsorbed Hydrogen . . . . .	44
Hydrogen . . . . .	44
Deuterium . . . . .	48
Coadsorption . . . . .	48
2.1.2 Heat of Adsorption, Desorption Energy . . . . .	50
Hydrogen . . . . .	50
Deuterium . . . . .	54
Coadsorption . . . . .	54

	Page
2.1.3 Kinetics . . . . .	54
Adsorption Kinetics. Sticking Probability . . . . .	54
Hydrogen . . . . .	55
Deuterium . . . . .	58
Coadsorption . . . . .	58
Thermal Desorption . . . . .	59
Hydrogen . . . . .	59
Deuterium . . . . .	60
Exchange Reactions . . . . .	61
Hydrogen-Deuterium . . . . .	61
Ortho-Para Hydrogen Conversion . . . . .	62
2.1.4 Surface Diffusion . . . . .	62
2.1.5 Physical Properties . . . . .	63
Work Function . . . . .	63
Dipole Moment . . . . .	66
Other Physical Properties . . . . .	67
Interaction Energy. Energy Levels . . . . .	67
Electrical Conductivity of Tungsten Thin Films . . . . .	67
Hall Effect of Tungsten Thin Films . . . . .	67
2.1.6 Results of Special Investigations . . . . .	68
Flash Desorption Spectra . . . . .	68
Desorption by Electron Bombardment . . . . .	71
Other Desorption Processes . . . . .	74
Electron Diffraction . . . . .	75
Low Energy Electron Diffraction, LEED . . . . .	75
Reflection High Energy Electron Diffraction, HEED, RHEED . . . . .	76
Field Emission Microscopy . . . . .	76
Field Ion Microscopy . . . . .	77
Field Emission Spectroscopy . . . . .	77
Photoelectron Spectroscopy . . . . .	78
Electron Energy Loss Spectroscopy . . . . .	79
2.1.7 Other Investigations of Adsorption . . . . .	80
2.2 Reaction Kinetics of Degasing and Absorption . . . . .	82
2.3 Diffusion. Permeation . . . . .	82
2.4 Solution of Hydrogen in Tungsten . . . . .	85
2.5 Other Investigations . . . . .	87
2.5.1 Ion Bombardment . . . . .	87
2.5.2 Scattering . . . . .	88
2.5.3 Accommodation Coefficient . . . . .	88
3 Tungsten and Oxygen . . . . .	89
3.1 The W-O System . . . . .	89
3.1.1 Adsorption . . . . .	89
Review in English . . . . .	90
Amount of Adsorbed Oxygen . . . . .	90
Adsorption Below 1000 K . . . . .	91
Single Crystal Surfaces . . . . .	91
Polycrystalline Tungsten . . . . .	91

	Page
Thin Films . . . . .	93
Adsorption Above 1000 K . . . . .	93
Coadsorption . . . . .	96
<b>Energetics</b> . . . . .	97
Adsorption Energy. Heat of Adsorption . . . . .	97
Desorption Energy . . . . .	99
Single Crystal Surfaces . . . . .	99
Polycrystalline Tungsten . . . . .	100
<b>Kinetics</b> . . . . .	101
Adsorption Kinetics, Sticking Probability . . . . .	101
Single Crystal Surfaces . . . . .	101
Polycrystalline Tungsten . . . . .	104
Thin Films . . . . .	105
Coadsorption . . . . .	107
Desorption Kinetics . . . . .	107
Single Crystal Surfaces . . . . .	108
Polycrystalline Tungsten . . . . .	108
Steady States . . . . .	109
<b>Surface Diffusion</b> . . . . .	110
Diffusion of Oxygen . . . . .	110
Diffusion of Tungsten . . . . .	112
<b>Physical Properties</b> . . . . .	112
Work Function . . . . .	112
Single Crystal Surfaces . . . . .	112
Polycrystalline Tungsten . . . . .	116
Thin Films . . . . .	119
Coadsorption . . . . .	119
Dipole Moment. Polarizability . . . . .	119
Electrical Properties . . . . .	120
<b>Desorption Studies</b> . . . . .	121
Flash Desorption . . . . .	121
Single Crystal Surfaces . . . . .	121
Polycrystalline Tungsten . . . . .	123
Coadsorption . . . . .	123
Electron Stimulated Desorption . . . . .	124
Single Crystal Surfaces . . . . .	125
Polycrystalline Tungsten . . . . .	127
Coadsorption . . . . .	128
Secondary Ion Mass Spectroscopy . . . . .	128
Photodesorption . . . . .	130
Field Desorption . . . . .	130
<b>Special Investigations</b> . . . . .	130
Electron Diffraction . . . . .	130
Low Energy Electron Diffraction, LEED . . . . .	130
Reflection High Energy Electron Diffraction, RHEED . . . . .	133
Auger Electron Spectroscopy . . . . .	134
Field Emission Microscopy . . . . .	136
Field Ion Microscopy . . . . .	137
Photoelectron Spectroscopy, UPS, XPS . . . . .	137
Electron Energy Loss Spectroscopy . . . . .	140
Ellipsometry . . . . .	140
<b>Other Investigations</b> . . . . .	141

	Page
3.1.2 Diffusion. Permeation . . . . .	142
3.1.3 Oxidation of Tungsten in Oxygen and Gas Mixtures Containing O <sub>2</sub> . . . . .	143
Review in English . . . . .	143
Oxidation of Bulk Tungsten . . . . .	144
At Room Temperature . . . . .	144
Oxidation between Room Temperature and 600 K . . . . .	145
Oxidation between 600 and 850 K . . . . .	146
Oxidation between 850 and 1050 K . . . . .	149
Oxidation between 1050 and 1300 K . . . . .	151
At a Pressure of 1 atm . . . . .	151
Oxidation at Pressures up to 21 atm . . . . .	154
Oxidation at Low Pressures . . . . .	154
Effect of Mechanical Deformation on the Oxidation between 800' and 1200 K . . . . .	157
Oxidation between 1300 and 2100 K . . . . .	157
At a Pressure of 1 atm . . . . .	157
Oxidation between 0.2 and 0.001 atm . . . . .	158
Oxidation at Pressures of about 1 to 10 <sup>-3</sup> Torr . . . . .	161
Oxidation at Pressures below 10 <sup>-3</sup> Torr . . . . .	162
Oxidation above 2100 K . . . . .	164
At O <sub>2</sub> Pressures above 0.1 Torr . . . . .	164
Oxidation at O <sub>2</sub> Pressures from 0.1 to 0.001 Torr . . . . .	165
Oxidation at O <sub>2</sub> Pressures below 0.001 Torr . . . . .	166
Oxidation of Tungsten Powder . . . . .	167
At Temperatures up to 500 K . . . . .	167
Oxidation between 500 and 1000 K . . . . .	168
At O <sub>2</sub> Pressures above 20 Torr . . . . .	168
Oxidation at O <sub>2</sub> Pressures between 1 and 20 Torr . . . . .	169
Oxidation at O <sub>2</sub> Pressures below 1 Torr . . . . .	170
3.1.4 Phase Diagram . . . . .	171

**Table of Conversion Factors see at the end of the volume**

# 1 Wolfram und Edelgas

Hermann Jehn

Max-Planck-Institut für Metallforschung, Institut für Werkstoffwissenschaften  
Stuttgart, Bundesrepublik Deutschland

## Übersicht

Wolfram bildet mit Edelgasen keine Verbindungen. Die Untersuchungen beschränken sich im wesentlichen auf die physikalische Adsorption, den Ionenbeschuß und den thermischen Akkommodationskoeffizienten. Dabei spielt der Ionenbeschuß und die gleichzeitig auftretende Strahlenschädigung des W-Gitters sowie der Einbau von Edelgas-Ionen eine besondere Rolle, weil häufig Oberflächen durch Ionenbeschuß gereinigt oder abgetragen (sputtering) werden. Weitere Untersuchungen betreffen Streu- und Beugungsphänomene von Edelgasatomstrahlen an Oberflächen von W-Einkristallen, den Einfluß von Edelgasatmosphären auf die Eigenschaften dünner W-Schichten und die Abdampfung von W.

**Review.** Tungsten does not form compounds with the noble gases. Thus, investigations of their interaction with tungsten is essentially limited to physical adsorption, ion bombardment, and the thermal accommodation coefficients. Since tungsten surfaces are frequently cleaned or sputtered by ion bombardment, the associated damage to the surface and the implantation of noble gas ions in the lattice are of interest. Furthermore, the scattering and diffraction of noble gas beams by the surface of tungsten single crystals and the effect of noble gas atmospheres on the evaporation and on other properties are investigated.

## 1.1 Adsorption

Bei Druckangaben wird im folgenden die im Original verwendete Einheit beibehalten; 1 Torr = 133.3 Pa.

### 1.1.1 Adsorbierte Menge

Für die physikalische Adsorption von Ar, Kr und Xe auf W kann eine hexagonal-dichtest-gepackte (hdP) Anordnung der Edelgasatome in der Fläche angenommen werden. Danach berechnet sich die Belegung einer Monoschicht (Bedeckungsgrad  $\theta = 1$ ) zu  $7.9 \times 10^{14}$ ,  $7.2 \times 10^{14}$  und  $6.0 \times 10^{14}$  Atome/cm<sup>2</sup> für Ar, Kr bzw. Xe bei Atomradien von 1.91, 2.01 bzw. 2.20 Å [1, S. 5573]. Für den Platzbedarf von adsorbierten Kr- und Xe-Atomen errechnet sich bei hdP-Anordnung 14.02 bzw. 16.86 Å<sup>2</sup>, bei quadratischem Flächengitter 16.19 bzw. 19.47 Å<sup>2</sup> und bei mobiler Adsorption 15.6 bzw. 18.6 Å<sup>2</sup>. Die immobile Adsorption in einem Flächengitter erfolgt bei Temperaturen, bei denen die reinen Edelgase im festen Aggregatzustand vorliegen [2]. Die Gültigkeit der BET-Methode [3], die zur Oberflächenmessung von Pulvern und dünnen Schichten dient, wird kritisch diskutiert und bestätigt [4]. Mit Hilfe der angegebenen Werte für die Belegung der Monoschicht werden häufig die Bedeckungsgrade bzw. Belegungen bei Adsorptionsuntersuchungen mittels Messungen der Austrittsarbeit ( $\Delta\phi$ , s. S. 9) normiert.

*Tungsten  
and Noble  
Gases*

*Review  
in German*

*Review  
in English*

*Adsorption*

*Amount of  
Adsorbed  
Gas*

Single  
Crystal  
Surfaces  
Argon

Einkristallflächen. In feldelektronischen Untersuchungen (FEM) wird bei 79 K bis zu  $1 \times 10^{-6}$  Torr Ar-Druck sowie bei 64 K bis zu  $3 \times 10^{-7}$  Torr keine Änderung des FEM-Bildes der W-Spitze beobachtet, es können also nur äußerst geringe Edelgas Mengen adsorbiert sein. Bei 49 K wird dagegen Ar-Adsorption beobachtet, wobei die entsprechenden FEM-Bilder auftreten, wie sie bei der beweglichen Adsorption von Kr und Xe gefunden werden [7, S. 500/1].

Xenon

Die Belegung mit einer Monoschicht bei der physikalischen Adsorption von Xe auf einer W(111)-Fläche wird bei 104 K nach einer Begasung mit  $1.26 \times 10^{15}$  Atome/cm<sup>2</sup> erreicht ( $\Delta\phi$ -Messung) [5, S. 539], wobei  $6.0 \times 10^{14}$  Atome/cm<sup>2</sup> adsorbiert sind [1]. Werden für die Monoschicht nur  $5.8 \times 10^{14}$  Xe-Atome/cm<sup>2</sup> angenommen, so entspricht diese Zahl gerade der Dichte der W(111)-Oberflächenatome und die Xe-Atome passen sich in ihrer hdp-Anordnung dem Gitter an [5, S. 545]. Bei 120 K wird die Monoschicht nach einer Begasung mit  $2 \times 10^{-6}$  Torr · s erreicht, was etwa  $3.3 \times 10^{14}$  Xe-Atome/cm<sup>2</sup> entspricht (aus Flash-Desorption) [6, S. 493/4]. Derselbe Wert wird aus Messungen der Photoelektronenausbeute (s. S. 13) bei Röntgenbestrahlung erhalten [6, S. 512]. Aus Flash-Experimenten mit Feldelektronenmikroskopie-Proben (s. S. 12) ergibt sich für 88 K und  $3 \times 10^{-7}$  Torr eine Sättigungskonzentration von  $1.1 \times 10^{14}$  Xe-Atomen/cm<sup>2</sup>. In Bereichen um die 100-Pole der FEM-Spitze wird noch bis zu 104 K Adsorption von Xe beobachtet, beim Erhitzen auf 114 K erfolgt dann vollständige Desorption [7, S. 495/500].

Relative  
Coverages

Die relative Belegung verschiedener W-Kristallflächen im Adsorptionsgleichgewicht für Ar bei verschiedenen Temperaturen, Kr bei 59 K und Xe bei 85 K sowie einem mittleren Bedeckungsgrad von  $\theta \approx 0.3$  wird in  $\Delta\phi$ -Werten in den folgenden Tabellen angegeben, wobei auch die zur Erreichung der entsprechenden  $\Delta\phi$ -Werte benötigten Begasungsdosen  $\bar{n}$  aufgeführt sind [1, S. 5573, 5576]. Zum besseren Vergleich sind zusätzlich die  $\Delta\phi$ -Werte für  $\theta = 1$  und die aus dem Verhältnis  $\Delta\phi/\Delta\phi_{\theta=1}$  berechneten Bedeckungsgrade eingetragen:

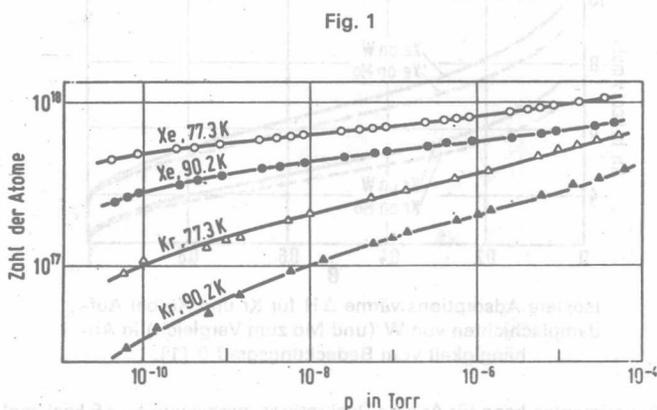
Argon:										
Temperatur in K	25			28.5			32			
W-Fläche	(100)	(120)	(112)	(100)	(120)	(112)	(120)	(111)	(112)	
$-\Delta\phi$ in eV	0.22	0.68	0.38	0.13	0.75	0.18	0.61	0.18	0.08	
$\bar{n}$	3.0	6.8	—	1.3	9.0	3.5	6.5	4.0	1.0	
$\theta$	0.48	0.97	$\approx 1$	0.28	$\approx 1$	0.53	0.87	0.45	0.24	
Temperatur in K . . . . . 34										
W-Fläche	(100)	(110)	(120)	(111)	(112)					
$-\Delta\phi$ in eV	—	0.72	—	0.18	0.07					
$\bar{n}$	—	9.5	—	4.0	0.9					
$\theta$	—	0.85	—	0.45	0.21					
$-\Delta\phi_{\theta=1}$	0.46	0.85	0.70	0.40	0.34					
Krypton:										
W-Fläche	(100)	(110)	(120)	(111)	(112)	Xenon:				
$-\Delta\phi$ in eV	0.40	1.74	0.54	0.09	0.44	0.91	2.47	0.48	0.05	0.40
$\bar{n}$	2.7	5.5	4.0	0.3	4.4	7.0	12.0	3.4	0.3	2.6
$\theta$	0.48	0.88	0.51	0.11	0.76	0.67	$\approx 1$	0.34	0.04	0.43
$-\Delta\phi_{\theta=1}$	0.83	1.97	0.95	0.83	0.58	1.35	2.4	1.4	1.13	0.92

Aus Adsorptionswärmen folgt, daß bei geringer Gesamtbelegung die (114)-Flächen  $10^7$ mal dichter mit Xe besetzt sind als die (111)-Flächen (FEM) [8]. Bei Ar und Xe wird Mehrschichtadsorption beobachtet (FEM), wobei sich die Schichten flüssigkeitsähnlich verhalten (Ar:  $< 28$  K [9, 10], Xe:  $< 60$  K [9]). Demgegenüber wird die erste Monoschicht infolge Dipol-Dipol-Abstoßung bei Ar und Xe als gasähnlich beschrieben [9, 10]. — Es wird angenommen, daß unter den Arbeitsbedingungen der Feldionenmikroskopie in He- und Ne-Atmosphäre stets ein Bedeckungsgrad  $\theta = 1$

vorliegt und zwar bei Drücken  $\geq 10^{-8}$  Torr und Temperaturen der W-Spitze bis über 100 K. Dies erfordert eine wesentlich höhere Adsorptionsenergie als der gewöhnlichen van der Waals-Energie von He oder Ne entspricht, somit muß die beobachtete starke Adsorption feldinduziert sein [11].

Auf dünnen W-Schichten adsorbierte Kr- und Xe-Mengen (aufgedampft bei 15°C und  $5 \times 10^{-10}$  Torr, Verdampfung von 3 bis 4 mg/h auf eine geometrische Oberfläche von 135 cm<sup>2</sup>) bei 77.3 und 90.2 K in Abhängigkeit vom Druck p, s. Fig. 1 [14]. Hieraus folgt für die Monoschicht  $N_1 = 7.63 \times 10^{17}$  Atome und  $B = 1.419 \times 10^{-7}$  cal<sup>-2</sup>·mol<sup>2</sup> für das System Kr-W [14, S. 326] (Auswertung mittels der Dubinin-Radushkevich-Isothermen [12, 13]  $\ln N = \ln N_1 - B[RT \ln(p/p_0)]^2$  mit  $N$  = Anzahl der adsorbierten Atome,  $N_1$  = Anzahl der Atome der Monoschicht,  $p$  = Gleichgewichtsdruck im Adsorptionssystem,  $p_0$  = Dampfdruck der flüssigen Edelgasphase bei der Temperatur  $T$  in K). Für Xe ergibt sich  $N_1 = 8.61 \times 10^{17}$  Atome/cm<sup>2</sup> und  $B = 0.860 \times 10^{-7}$  cal<sup>-2</sup>·mol<sup>2</sup>. Die Auswertung nach BET [3] ist für sehr kleine Verhältnisse  $p/p_0$  nicht anwendbar, sie führt auf druck- und temperaturabhängige Belegungen für die Monoschicht [14, S. 320/3]. — Theoretische Behandlung der Kr-Adsorption auf W-Aufdampfschichten auf Grund verschiedener Wechselwirkungstheorien s. [15].

Thin Films



Adsorptionsisothermen für Kr und Xe auf dünnen W-Schichten bei verschiedenen Temperaturen [14].

#### Literatur:

[1] T. Engel, R. Gomer (J. Chem. Phys. **52** [1970] 5572/80). — [2] Y. Delaunois, A. Frennet, G. Lienard (J. Chim. Phys. **63** [1966] 906/15, 911). — [3] S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller (J. Am. Chem. Soc. **60** [1938] 309/19). — [4] G. L. Gaines, P. Cannon (J. Phys. Chem. **64** [1960] 997/1000). — [5] M. J. Dresser, T. E. Madey, J. T. Yates (Surface Sci. **42** [1974] 533/51).

[6] J. T. Yates, N. E. Erickson (Surface Sci. **44** [1974] 489/514). — [7] G. Ehrlich, F. G. Hudda (J. Chem. Phys. **30** [1959] 493/512). — [8] W. J. M. Rootsart, L. L. van Reijen, W. M. H. Sachtler (Z. Elektrochem. **66** [1962] 722/5; J. Catalysis **1** [1962] 416/31, 427). — [9] R. Gomer (J. Chem. Phys. **29** [1958] 441/2). — [10] R. Gomer (J. Phys. Chem. **63** [1959] 468/72).

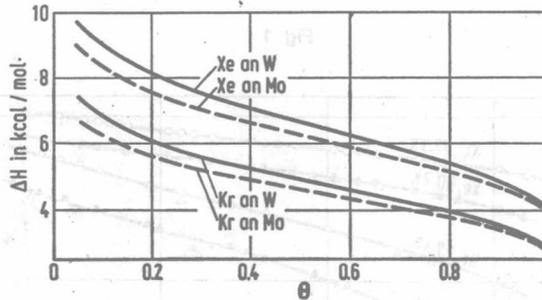
[11] E. W. Müller (Ber. Bunsenges. Physik. Chem. **75** [1971] 979/87, 981/2). — [12] M. M. Dubinin (Chem. Rev. **60** [1960] 235/41). — [13] M. M. Dubinin, L. V. Radushkevich (Dokl. Akad. Nauk SSSR [2] **55** [1947] 331/4; Compt. Rend. Acad. Sci. URSS [2] **55** [1947] 327/9). — [14] F. Ricca, A. Bellardo (Z. Physik. Chem. [Frankfurt] **52** [1967] 318/28). — [15] R. A. Pierotti, G. D. Halsey (J. Phys. Chem. **63** [1959] 680/6).

### 1.1.2 Adsorptionswärme, Desorptionsenergie

Die Energiebeträge für die Reaktionen bei der Adsorption und Desorption werden durch die Beziehung  $E_d = E_a + \Delta H$  verknüpft ( $E_d, E_a$  = Aktivierungsenergie der Desorption bzw. Adsorption,  $\Delta H$  = Adsorptionswärme). Bei der physikalischen Adsorption der Edelgase auf W ist  $E_a$  praktisch gleich null, zumindest für die erste Monoschicht. Daher ist in den Systemen W-Edelgase  $\Delta H \approx E_d$  und Desorptionsuntersuchungen ergeben  $\Delta H$ , dessen Wert sehr stark von den einzelnen Kristallflächen abhängt.

Die Adsorptionswärme für He ist in der Größenordnung von 0.3 kcal/mol und für Ne von 0.6 kcal/mol [3]. Die isostere Adsorptionswärme  $\Delta H$  für Kr und Xe an W-Aufdampfschichten in Abhängigkeit vom Bedeckungsgrad  $\theta$  ist im Vergleich zu Mo zu etwas höheren Werten verschoben, s. Fig. 2. Für die Konstante  $B^{-1/2}$  der Gleichung  $\Delta H = B^{-1/2} (\ln 1/\theta)^{1/2} + \Delta H_1$  wird 1188 für Kr und 3409 cal/mol für Xe erhalten [1].  $\Delta H_1$  = Kondensationswärme;  $\Delta H_1(\text{Kr}) = 2250$ ,  $\Delta H_1(\text{Xe}) = 3103$  cal/mol, Werte aus Dampfdruckangaben nach [2] berechnet.

Fig. 2



Isostere Adsorptionswärme  $\Delta H$  für Kr und Xe bei Aufdampfschichten von W (und Mo zum Vergleich) in Abhängigkeit vom Bedeckungsgrad  $\theta$  [1].

Nach Flash-Experimenten kann für Ar eine Desorptionsenergie von  $E_d = 5$  kcal/mol angenommen werden [5].  $E_d$  von Xe an W(111)-Flächen in Abhängigkeit von  $\theta$  aus Flash-Desorptionsmessungen nach Adsorption bei 104 K s. Fig. 3. Für  $\theta > 0.1$  ist  $E_d$  konstant  $9.26 \pm 0.04$  kcal/mol, wobei die experimentelle Genauigkeit zu  $\pm 1.3$  kcal/mol abgeschätzt wird. Der steile Anstieg für kleine Bedeckungsgrade ist auf Adsorptionsplätze mit höheren Bindungsenergien zurückzuführen, die bei der Adsorption zuerst besetzt werden [4, S. 537]. — Adsorptionswärmen für Xe:  $\Delta H = 7.5$  auf W(114) und  $\Delta H = 5.0$  kcal/mol für W(111). Das Xe-Atom ist auf W(114) am stärksten gebunden, weil es besonders gut in die Adsorptionszentren der Fläche paßt, es berührt gleichzeitig 6 W-Atome [6, 13]. Dagegen spielt offensichtlich das Elektronenaustrittspotential nur eine untergeordnete Rolle bei der physikalischen Adsorption der Xe-Atome [6].

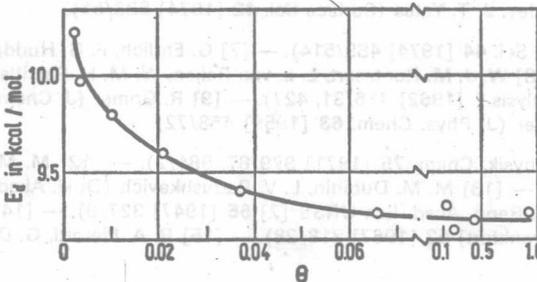


Fig. 3

Desorptionsenergie  $E_d$  von Xe auf W(111) in Abhängigkeit vom Bedeckungsgrad  $\theta$  [4].