

keitsverteilung der σ -Sterne¹². Trotz der großen statistischen Fehler ist das erste Maximum der Häufigkeit der Kernzertrümmerungen hier wiederzufinden. Ähnlich liegen die Registrierungen der μ -Mesonenenden.

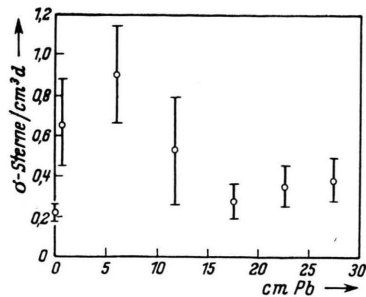


Abb. 7. Häufigkeit der σ -Sterne in Bleiabsorbern. Entsprechende Übergangskurven sind für Eisen- und Kohleabsorber gemessen worden¹².

¹² E. Rössle, Dissertation T. H. Stuttgart 1954, Diplomarbeit T. H. Stuttgart 1951.

Eine andere Möglichkeit wäre, das Teilchen T_1 unter den Protonen zu suchen (angeregte Nukleonen?). Denn diese allein haben neben den μ -Mesonen eine vielleicht noch ausreichende Intensität (s. Tab. 2). Da aber ein Proton für den Effekt nicht verantwortlich sein kann, kann man nur nach einer Teilchengruppe suchen, die unter Protonen registriert wurde. Die angegebene Häufigkeit der Protonen als Ganzes reicht jedoch nur knapp aus. Ein Bruchteil dieser Zahlen würde größere Intensitätsschwierigkeiten bedingen. Daher scheint eine Suche in dieser Richtung wenig Aussicht auf Erfolg zu haben.

Teilchenart	Protonen ¹³		μ -Mesonen ¹⁴	
	$E < 500$ MeV	$E > 500$ MeV	$E < 300$ MeV	$E > 300$ MeV
Häufigkeit (cm ⁻² d ⁻¹ sterad ⁻¹)	70	50	1000	300

Tab. 2. Vertikale Intensitäten geladener Teilchen in 3000 m Höhe.

¹³ Vgl. Heisenberg, Kosm. Strahlung, Springer Berlin 1953, S. 384.

¹⁴ Vgl. Heisenberg, Kosm. Strahlung, S. 302.

Über die Ionisation und Desorption durch starke elektrische Felder

Von F. KIRCHNER und H. KIRCHNER

Aus dem I. Physikalischen Institut der Universität Köln

(Z. Naturforschg. **10a**, 394—400 [1955]; eingegangen am 28. Februar 1955)

Es wird über experimentelle Untersuchungen über die Intensitätsverteilung der Feldelektronenemission von Wolfram-Einkristallspitzen berichtet, deren Oberfläche mit dünnen Fremdschichten bedeckt ist. Wenn dünne Oberflächenschichten, die durch Chemisorption von Sauerstoff oder von Kohlenwasserstoffen, also durch die Bildung von Oberflächenverbindungen des Wolframs mit Sauerstoff oder Kohlenstoff, entstanden sind, der Einwirkung von genügend starken Gegenfeldern ausgesetzt werden, dann ändert sich die Intensitätsverteilung der Feldelektronenemission in charakteristischer Weise: diejenigen Stellen der Oberfläche, die vor der Einwirkung des Gegenfeldes besonders stark emittieren, erscheinen nachher dunkel, emittieren also besonders wenig Elektronen.

Diese Intensitätsänderungen werden auf Ionisationsprozesse an solchen Stellen der Oberfläche zurückgeführt, an denen die Ionisationsenergie infolge der Wechselwirkung mit dem Oberflächenfeld des Metalls oder mit Nachbaratomen besonders gering geworden ist. Die primäre Wirkung des Gegenfeldes besteht also darin, daß in solchen Zentren eine „Feldionisation“ stattfindet, wobei ein Elektron in das Metallinnere übergeht; die sekundäre Wirkung des Gegenfeldes besteht in der Emission des positiven Restions in das Vakuum, sofern das Gegenfeld groß genug ist, um die elektrische Bildkraft des Ions zu überwinden.

Die Feldionisation von physikalisch adsorbierten Molekülen bzw. Atomen tritt dagegen erst bei höheren Feldstärken ein; sie geht anscheinend kontinuierlich in die Feldionisation von frei beweglichen, aus dem Entladungsraum kommenden und auf die Metalloberfläche treffenden Gasmolekülen über.

Eine quantitative Deutung der „Abreißfeldstärke“ und ihrer Abhängigkeit von der Temperatur für den Fall von leicht ionisierbaren Adatomen wird gegeben: Das Abreißen erfolgt, wenn die Feldstärke der angelegten Spannung diejenige des Bildkraftpotentials gerade übersteigt.



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.

A. Übersicht und Ausgangspunkt

Wie schon seit längerer Zeit bekannt ist, kann man im Hochvakuum aus einer metallischen Kathode schon bei normaler Temperatur einen beträchtlichen Elektronenstrom erhalten, wenn man die Feldstärke an der Kathodenoberfläche genügend groß macht. Bei dieser Art von „kalter Emission“ handelt es sich aber unter normalen Umständen, nämlich solange der Totaldruck noch höher liegt als etwa 10^{-6} Torr, gewöhnlich nicht um den elementaren Prozeß des Austritts von Leitungselektronen aus dem Metallinneren in das Vakuum, sondern um einen komplizierten Vorgang, der sich an den unter solchen Versuchsbedingungen unvermeidlichen Störstellen abspielt — Störstellen an der Metalloberfläche, von denen man annehmen kann, daß sie meist durch Spuren von Fremdstoffen verursacht sind. Erst nach längerer thermischer Vorbehandlung und stärkstem Ausglühen bei einem Gasdruck von der Größenordnung 10^{-7} Torr und darunter läßt sich nämlich mit Hilfe von feinen Kristallspitzen aus Wolfram und einigen anderen hochschmelzbaren Metallen der elementare Prozeß der „Feldelektronenemission“ an einer Metalloberfläche beobachten und untersuchen. Dies ist zuerst von Müller erkannt worden, der kürzlich über die bisherigen Untersuchungsergebnisse der Feldelektronenemission solcher Kristallspitzen zusammenfassend¹ berichtet hat. Nach den Untersuchungen von Haefer² ist die gemessene Intensität der Feldelektronenemission von reinen Metalloberflächen und ihre Abhängigkeit von der Feldstärke in guter Übereinstimmung mit der wellenmechanischen Berechnung durch Fowler und Nordheim³; dieser Berechnung liegt die Annahme zugrunde, daß sich der Potentialverlauf an der Oberfläche eines Metalls entsprechend den von Schottky⁴ entwickelten Vorstellungen durch einen „Potentialtopf“ darstellen läßt, dessen Rand infolge des von der Bildkraft herrührenden Beitrags $-e/4\pi$ nach außen abgeflacht ist. Die Abflachung hat bekanntlich zur Folge, daß die Anlegung eines äußeren elektrischen Feldes F schon bei klassischer Betrachtung zu einer Herabsetzung der „Austrittsarbeit“, nämlich um den Betrag

\sqrt{eF} führt; durch den wellenmechanischen Tunneleffekt wird aber den Leitungselektronen maximaler Energie der Austritt aus dem Metall mit meßbarer Intensität auch dann schon ermöglicht, wenn ihre Energie noch beträchtlich, z. B. um ein oder zwei eV, unter dem Gipfel des Potentialbergs liegt.

Die Fowler-Nordheimsche Theorie der Feldelektronenemission ist freilich entsprechend ihren Voraussetzungen nur auf die Versuche an reinen Metalloberflächen anwendbar; und auch da bereitet schon die Deutung der Intensitätsunterschiede aus den verschiedenen Netzebenen der Kristalloberfläche einige Schwierigkeiten, wenn man diese Unterschiede nicht bloß formal auf entsprechende Unterschiede der Austrittsarbeiten schieben will. Ganz andere Verhältnisse liegen aber an solchen Metalloberflächen vor, die mehr oder weniger dicht mit Fremdatomen, z. B. einer adsorbierten Gaschicht oder einer oberflächlichen Oxydschicht bedeckt sind, wie es ja unter gewöhnlichen Umständen immer der Fall ist. Wir haben vor zwei Jahren an anderer Stelle⁵ über charakteristische Veränderungen des Feldelektronen-Emissionsbildes von Wolframspitzen berichtet, die man erhält, wenn man ein Gas von sehr niedrigem Druck bei verschiedenen Temperaturen kurze Zeit auf die Metalloberfläche einwirken läßt, und in der Zwischenzeit sind durch den oben erwähnten zusammenfassenden Bericht¹ noch weitere Versuche von Müller und seinen Mitarbeitern an gasbeladenen Wolframspitzen bekannt geworden; eine befriedigende Erklärung der bei diesen Versuchen auftretenden mannigfachen Intensitätsänderungen des Feldelektronen-Emissionsbildes konnte aber bisher nicht gegeben werden. Erst die Versuche über die Veränderungen des Emissionsbildes von gasbeladenen Oberflächen nach einer Umkehrung des elektrischen Feldes, also nach positiver Aufladung der Kristallspitze, über die wir an anderer Stelle⁶ kurz berichtet haben, lieferten einen neuen Gesichtspunkt für die Ordnung des mannigfaltigen Beobachtungsmaterials: Die Wirkung des elektrischen Gegenfeldes besteht in der „Feldionisation“ von solchen Oberflächenatomen, deren Ionisierungs-

¹ E. W. Müller, *Erg. exakt. Naturw.* **27**, 290 [1953].

² R. Haefer, *Z. Phys.* **116**, 604 [1940].

³ R. H. Fowler u. L. W. Nordheim, *Proc. Roy. Soc., Lond. A* **119**, 173 [1928]; L. W. Nordheim, *ebd.* **121**, 626 [1928].

⁴ W. Schottky, *Z. Phys.* **14**, 63 [1923].

⁵ F. Kirchner u. H. Kirchner, *Z. angew. Phys.* **5**, 281 [1953].

⁶ F. Kirchner u. H. Kirchner, Vortrag auf der Tagung der Nordwestd. Phys. Ges. in Goslar, April 1954.

energie durch die Einwirkung der Metalloberfläche oder der benachbarten Fremdatome genügend weit herabgesetzt ist, wobei das beim Ionisationsprozeß abgespaltene Elektron ins Metallinnere übertritt, während das ionisierte Oberflächenatom gegen seine Bildkraft ins Vakuum beschleunigt, also von der Oberfläche abgerissen werden kann, wenn das angelegte elektrische Feld stark genug ist. Welche Folgerungen sich im einzelnen aus dieser Betrachtungsweise ergeben, wollen wir nun an Hand der experimentellen Ergebnisse untersuchen⁷.

B. Versuchsergebnisse über Elektronenemission, Feldionisation und Desorption im elektrischen Feld an Metalloberflächen, die mit einer dünnen Fremdschicht bedeckt sind

Die benutzte Versuchsanordnung wurde schon früher beschrieben⁵. Als Anode wurde, da es bei den vorliegenden Versuchen nicht darauf ankam, das wirksame Feld genau zu messen, eine einfache Drahtschleife benutzt. Die zur Beladung der Metalloberfläche verwendeten Gase wurden durch eine Kapillare und durch eine mit flüssiger Luft gekühlte Vorlage bei laufender Diffusionspumpe und bei einem Druck von höchstens 10^{-3} Torr für einige Sekunden in den Beobachtungsraum eingelassen; dies reicht zur Bildung einer mehratomaren Adsorptionsschicht aus, während der nach der Unterbrechung des Gaszustroms zurückbleibende Druckanstieg gerade noch erträglich ist.

Die Feldelektronenemission wurde in der üblichen Weise auf dem Leuchtschirm beobachtet, wobei eine negative Spannung an der Spitze lag. Um die Wirkung eines elektrischen Feldes von umgekehrter Richtung, also bei positiver Spannung an der Spitze zu studieren, wurde entweder die angelegte positive Spannung oder die Zeitdauer ihrer Einwirkung schrittweise gesteigert, wobei jedesmal das Feldelektronen-Emissionsbild kontrolliert wurde.

Besonders charakteristische Veränderungen der Intensitätsverteilung der Elektronenemission treten dann auf, wenn nach oder während der Gas-einwirkung infolge einer Temperaturerhöhung eine chemische Oberflächenreaktion eingetreten ist, wenn man es also mit einer „Chemisorption“ zu tun hat. Die Feldelektronenbilder von sauerstoffbeladenen Spitzen ändern sich dabei sehr erheblich mit der maximalen Temperatur, bis zu der man die Spitze erhitzt hat (vgl. Abb. 1* und 4a), wobei der jeweils erreichte Zustand bei der Wiederabküh-

lung „einfriert“, also auch nach der Abkühlung auf Raumtemperatur erhalten bleibt. Im Gegensatz dazu sind die Änderungen der Intensitätsverteilung, die man an kohlenstoffbeladenen Wolframspitzen bei einer Temperaturerhöhung erhält (Abb. 2), weitgehend reversibel, d. h. nach der Erhitzung und Wiederabkühlung sieht das Feldelektronenbild im wesentlichen wieder ebenso aus, wie vor der Erhitzung (Abb. 5a). In den eben erwähnten Fällen (Abb. 2 u. 5a) handelte es sich um außerordentlich dünne, vermutlich monomolekulare Adsorptionsschichten. Bei länger dauernder Einwirkung eines Kohlenwasserstoffs, z. B. Äthylen oder auch Leuchtgas, kann man durch Chemisorption auch dickere Oberflächenschichten erhalten. Die Symmetrie des Elektronenbildes einer solchen dickeren Schicht (Abb. 6a u. 6c) läßt auf die Ausbildung einer Oberflächenschicht von Wolframcarbid schließen, dessen Kristallgitter mit seiner hexagonalen Achse parallel zur 011-Richtung des Wolframgitters orientiert ist. Solange noch keine Chemisorption stattgefunden hat, kann man übrigens den adsorbierten Kohlenwasserstoff durch sehr vorsichtige und langsame Erhitzung der Spitze, ebenso wie jedes andere Gas, das nur „physikalisch adsorbiert“ ist, wieder abdampfen, ohne daß die für die Chemisorption charakteristische Veränderung des Elektronenbildes stattgefunden hat. Die durch Chemisorption gebundenen Kohlenstoffschichten dagegen haften außerordentlich fest an der Metalloberfläche; sie können nämlich erst nach mehr oder weniger langem Ausglühen bei ca. 2000°C und darüber beseitigt werden, sofern man den Abbau nicht durch eine chemische Reaktion, z. B. durch Ausglühen in einer stark verdünnten Sauerstoffatmosphäre, beschleunigt. Chemische Oberflächenreaktionen scheinen sich auch abzuspielen, wenn man Wasserstoff oder Stickstoff auf Wolframspitzen einwirken läßt, die vorher der Chemisorption von Sauerstoff ausgesetzt, also in einer verdünnten Sauerstoffatmosphäre geglüht waren. Ein Beispiel für eine solche Reaktion zeigt Abb. 3.

Welche Veränderungen treten nun an diesen fremdstoffbeladenen Oberflächen ein, wenn man ein elektrisches Feld so auf sie einwirken läßt, daß die Kristallspitze positiv geladen ist? Solange die

⁷ Über einen Teil der Ergebnisse wurde bereits auf der Goslarer Tagung der Nordwestd. Phys. Gesellsch. (April 1954) berichtet.

* Abb. 1—7 auf Tafel S. 396 a—c.

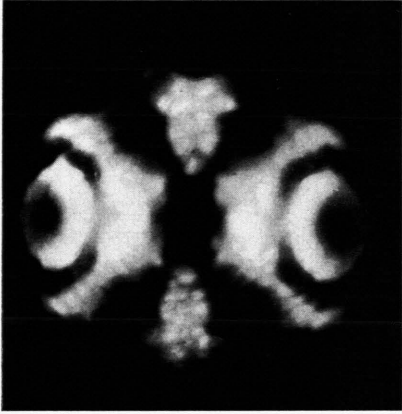


Abb. 1. Elektronenemission einer sauerstoffbeladenen Wolframspitze nach kurzzeitigem Erhitzen auf 1300°C.

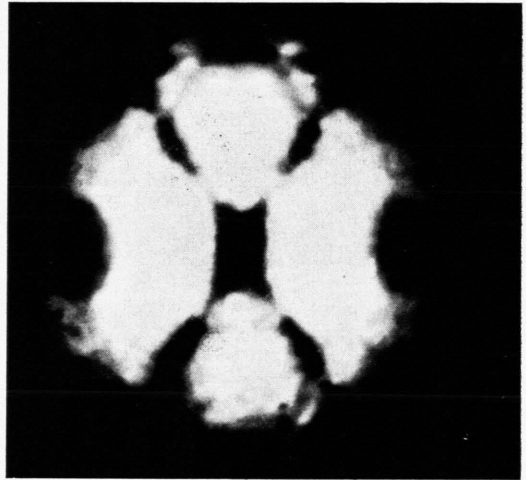


Abb. 3. Elektronenemission einer sauerstoffbeladenen Spitze vom Typus der Abb. 1 nach kurzzeitiger Einwirkung von N_2 bei Raumtemperatur.

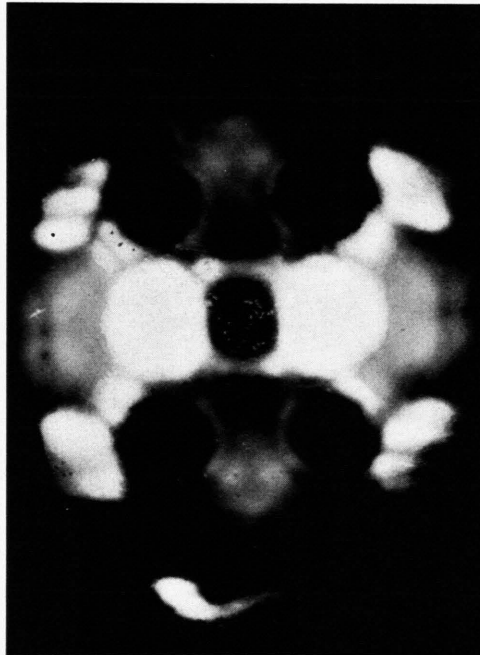
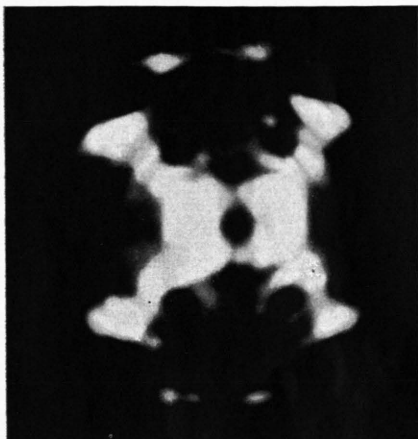


Abb. 2. Elektronenemission einer kohlenstoffbeladenen Spitze bei einer Temperatur von 900°C.

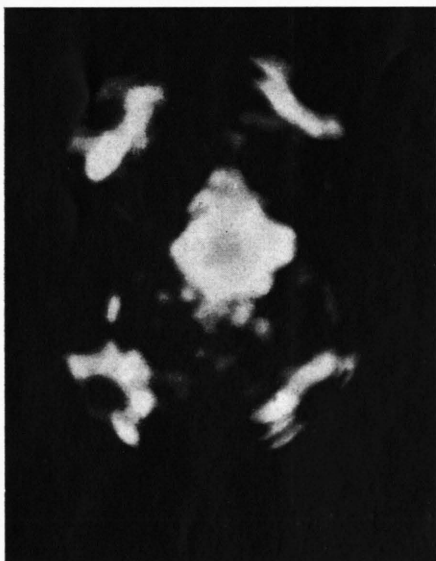
a)



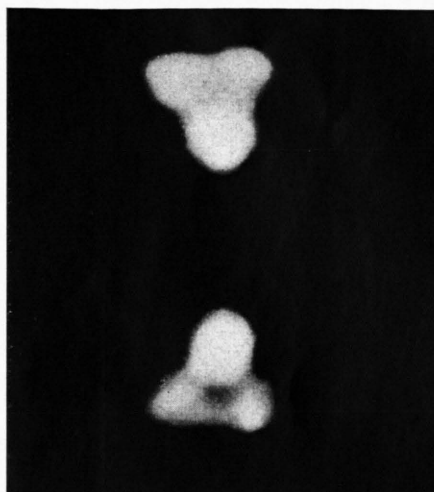
b)



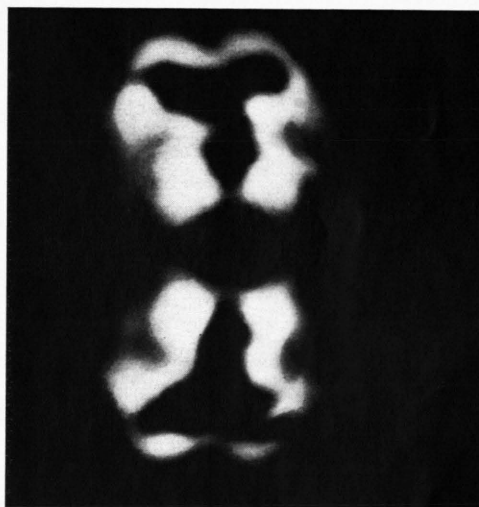
c)



a)



b)



c)

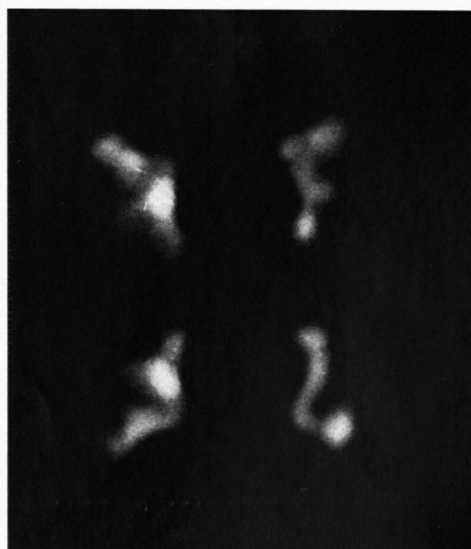
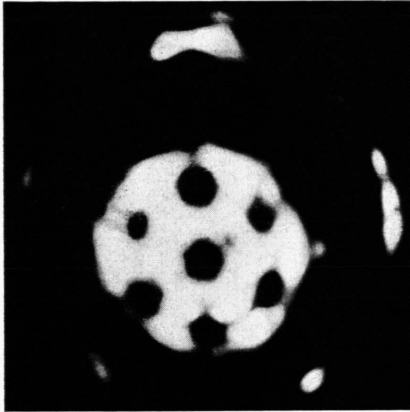


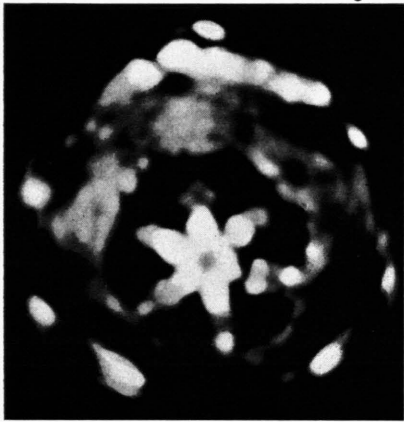
Abb. 4. a) Elektronenemission einer sauerstoffbeladenen Wolframspitze nach kurzzeitigem Erhitzen auf 1600°C (5,0 kV). b) Dieselbe Spitze, nachdem eine positive Spitzenspannung von 8,5 kV einige Sekunden lang eingewirkt hat (5,8 kV). c) Dieselbe Spitze, nachdem die positive Gegenspannung von 8,5 kV eine Minute lang eingewirkt hat (6,0 kV).

Abb. 5. a) Mit Kohlenstoff schwach beladene Spitze bei Raumtemperatur. b) Dieselbe nach Einwirkung einer positiven Gegenspannung. c) Dieselbe nach Einwirkung einer noch höheren Gegenspannung.

a)



b)



c)

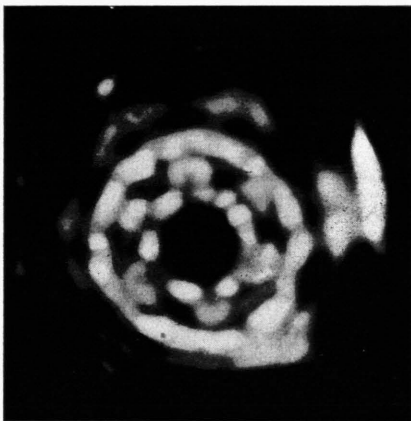
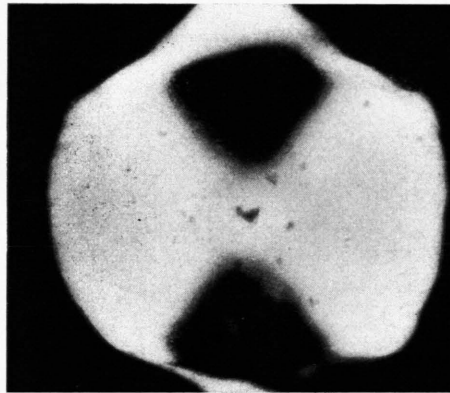
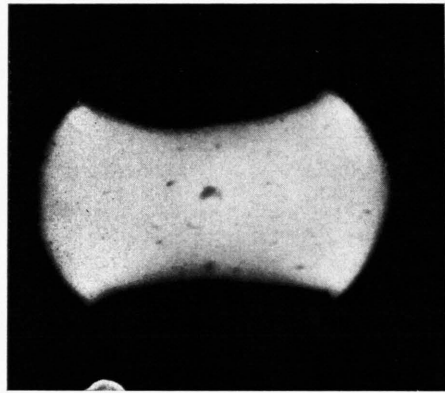


Abb. 6. a) Mit Kohlenstoff stärker beladene Spitze. b) Dieselbe nach Einwirkung einer positiven Gegenspannung. c) Teilweise Regenerierung der hexagonalen Oberflächenstruktur nach kurzem Erhitzen.

a)



b)



c)

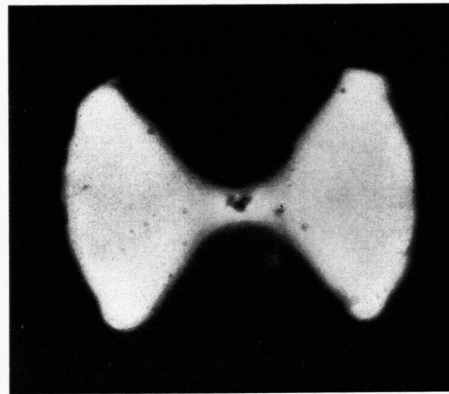


Abb. 7. Wasserstoff-Ionenemission an einer sauerstoffbeladenen Wolframspitze (Wasserstoffgasdruck $8 \cdot 10^{-3}$ Torr; Entladungsspannung 13,4 kV; Belichtungszeit 4 Min.). a) Bei Zimmertemperatur. b) Bei ca. 400°C . c) Nach der Wiederabkühlung auf Zimmertemperatur.

Feldstärke des Gegenfeldes noch niedriger ist als diejenige, die man bei negativer Spitze zur Beobachtung der Feldelektronenemission (etwa bei einer Gesamtemission von 10^{-6} A) verwendet (einige Zehntel Volt pro Å), tritt keine merkliche Änderung des Elektronenbildes ein. Bei Steigerung der Feldstärke des Gegenfeldes (etwa bis auf das anderthalb- bis zweifache der zur Beobachtung der Elektronenemission notwendigen Feldstärke) treten an den Stellen, an denen vorher die Emission am stärksten war, dunkle, scharf abgegrenzte Flecken auf, die je nach der Zeitdauer der Einwirkung des Gegenfeldes (Abb. 4b und 4c), bzw. je nach der Stärke des Gegenfeldes (Abb. 5b und 5c), mehr oder weniger ausgedehnt sind.

Wenn man annimmt, daß es sich bei den Zentren, die für die verstärkte Elektronenemission an den hellsten Stellen des ursprünglichen Feldelektronenbildes verantwortlich sind, um solche Atome handelt, deren Ionisierungsarbeit durch die Polarisationswirkung der Metalloberfläche oder der Nachbaratome stark herabgesetzt ist („Termanhebung“), dann ergibt sich in ganz einfacher und zwangloser Weise die folgende anschauliche Deutung der Wirkung des Gegenfeldes: Während bei negativer Spitze die aus solchen Atomen ins Vakuum austretenden Elektronen unmittelbar durch Leitungselektronen des Metalls wieder ersetzt werden, tritt bei positiver Spitze das beim Ionisationsprozeß freiwerdende Elektron in das Metallinnere über, und das ionisierte Atom kann durch das angelegte positive elektrische Feld von der Oberfläche abgerissen werden, sobald seine Kraft größer geworden ist als die Bindungskraft des Ions⁸.

Ähnliche Versuche über die Einwirkung von positiven Spitzenspannungen sind von Müller schon an Wolframspitzen durchgeführt worden, die mit dünnen Adsorptionsschichten von Barium bedeckt waren⁹. Dabei ergab sich, daß die „Abreißfeldstärke“ für die einzelnen Netzebenen des Wolframgitters verschieden groß ist und außerdem vom Bedeckungsgrad, also von der effektiven Dicke des Bariumfilms, und von der Temperatur abhängt. In dem oben schon erwähnten zusammenfassenden Bericht von Müller¹ (1953) ist über diese Abreißversuche unter dem Titel „Feldemission positiver Ionen“ eingehend berichtet worden, ohne daß aber eine befriedigende Erklärung der Versuchsergeb-

nisse gegeben werden konnte; ein Versuch Müllers, die klassische Potentialerniedrigung des Bildkraftpotentials unter der Annahme von zweifach positiv geladenen Bariumionen zu berechnen und mit den beobachteten Abreißpotentialen zu vergleichen, führte nämlich nicht zu einem brauchbaren Ergebnis. Es ist aber leicht einzusehen, daß man mit Hilfe der Vorstellungen, die wir oben zur Deutung unserer jetzigen Versuchsergebnisse verwendet haben, auch die Versuchsergebnisse Müllers in befriedigender Weise erklären kann. Zwar läßt sich bei einem adsorbierten Bariumfilm keinesfalls mehr dem einzelnen Bariumatom ein bestimmtes Elektron aus der Gesamtheit der Leitungselektronen zuordnen — ebensowenig wie einem einzelnen Wolframatom des Gitters —; aber die Wirkung des elektrischen Feldes bei positiv aufgeladener Spitze bleibt grundsätzlich die gleiche: die von den Leitungselektronen des Metalls herrührende negative Ladungswolke, die das Bariumion umgibt, wird vom elektrischen Feld so weit nach dem Metallinneren hin verschoben, daß das zurückbleibende Bariumion durch das elektrische Feld von der Oberfläche abgerissen werden kann, wenn die Feldkraft größer geworden ist als die Bindungskraft des Ions. Auf die Versuche an Bariumfilmen werden wir unten (S. 399) noch einmal zurückkommen, um zu zeigen, daß auf Grund unserer obigen Überlegungen auch eine quantitative Deutung der „Abreißfeldstärke“ möglich ist.

Nach unseren Überlegungen über die Ionisationswirkung positiver elektrischer Felder in Fremdschichten, die durch Chemisorption entstanden sind, sollte man erwarten, daß sich Fremdschichten, in denen lediglich physikalische Adsorption, also „van der Waalssche Bindung“ des adsorbierten Gases vorliegt, anders verhalten. Dies ist in der Tat der Fall: an Wolframspitzen, die mit einer Adsorptionsschicht von der Waalsscher Bindung bedeckt sind, d. h. an solchen Spitzen, auf die wir das zu adsorbierende Gas einwirken ließen, ohne nachträglich noch eine thermische Behandlung der Spitze vorzunehmen, kann man eine positive Spannung anlegen, die weit höher ist, als die bei den oben beschriebenen Versuchen benutzte — ohne daß sich eine Einwirkung dieser Gegenspannung auf die adsorbierte Schicht als Änderung ihrer Feldelektronenemission bemerkbar macht.

⁸ F. Kirchner, Naturwiss. 41, 136 [1954].

⁹ E. W. Müller, l. c. 1, S. 350—353 u. Naturwiss. 29, 533 [1941].

Trotz der schwächeren Bindung der adsorbierten Schicht an das Metall läßt sich also eine physikalisch adsorbierte Gasschicht durch ein positives Gegenfeld nicht so leicht „abreißen“ wie z.B. ein Bariumfilm oder wie die Zentren einer durch Chemisorption entstandenen Oberflächenschicht; dies ist nach unseren obigen Überlegungen gerade zu erwarten, weil bei der lockeren Bindung, die der physikalischen Adsorption entspricht, keine erhebliche Verminderung der Ionisierungsenergie zu erwarten ist und weil das elektrische Feld daher nur eine reversible dielektrische Polarisierung der adsorbierten Gasmoleküle bewirken kann.

Erst wenn man mit erheblich höheren Feldstärken arbeitet, nämlich etwa mit dem vier- bis fünffachen Betrag der Feldstärke, bei der bei umgekehrter Polung die Intensität der Feldelektronenemission schon beträchtlich ist (Gesamtstrom etwa 10^{-6} A), dann tritt schließlich auch eine Feldionisation der physikalisch adsorbierten Moleküle bzw. Atome ein. Das Ergebnis dieser Art von Ionisation läßt sich als kontinuierlicher Ionenstrom beobachten, wenn man durch Aufrechterhaltung eines genügend hohen Gasdruckes in der Entladungsröhre dafür sorgt, daß die an der Oberfläche der Spitze infolge der Einwirkung des elektrischen Feldes desorbierten Ionen dauernd durch neue Moleküle bzw. Atome ersetzt werden, die aus dem Gasraum auf die Oberfläche der Spitze auftreffen („Feldionenmikroskop“). Da noch keine Untersuchungen über die Abhängigkeit des Ionenemissionsbildes von der Oberflächenbeschaffenheit der Spitze vorliegen, haben wir einige Versuchsreihen, in der Hauptsache mit Wasserstoff-, z. Tl. auch mit anderen Gasen — über die Ionenemission von Wolframspitzen durchgeführt, die mit einer durch Chemisorption gebildeten Oberflächenschicht bedeckt waren. Da es uns bei diesen Versuchen in erster Linie darauf ankam, über die allgemeine Intensitätsverteilung im Ionenemissionsbild Aufschluß zu erhalten, haben wir, um Intensität zu gewinnen, bzw. um zu kleineren Belichtungszeiten zu kommen, mit kleineren Abmessungen der Entladungsröhre gearbeitet als bei den übrigen Versuchen. Bei einem Rohrdurchmesser von 5 cm konnten wir dabei den Wasserstoffdruck auf 10^{-2} Torr steigern, ohne daß eine störende Gas-

entladung einsetzte¹⁰. Die Versuche an Spitzen, die mit Sauerstoff vorbehandelt waren, ergaben im allgemeinen eine ähnliche Intensitätsverteilung des Ionenemissionsbildes, wie sie das Elektronenemissionsbild zeigte; der Oberflächenbereich, an dem bei positiver Spitze ein besonders intensiver Ionisationseffekt auftritt, ist aber in starkem Maße von der angelegten Spannung und von der Temperatur abhängig (vgl. Abb. 7a—c). Eine Diskussion der Intensitätsverteilung dieser Feldionenemission kann jedoch erst im Zusammenhang mit den Ergebnissen weiterer experimenteller Untersuchungen erfolgen.

C. Die quantitative Bedeutung der „Abreißfeldstärke“

Die Ionisation der ursprünglich ungeladenen Oberflächenatome setzt ebenso wenig wie die Elektronenemission aus einer reinen Metalloberfläche bei einer bestimmten Feldstärke des angelegten Feldes plötzlich ein, sondern steigt infolge des wellenmechanischen Tunneleffekts ähnlich wie die Elektronenemission exponentiell mit der Feldstärke an; die entsprechende wellenmechanische Berechnung ist für das Wasserstoffatom von Lanczos¹¹ und Oppenheimer¹² durchgeführt worden. Reicht aber die zur Ionisation eines beträchtlichen Teiles der Oberflächenatome erforderliche Feldstärke auch aus, um die ionisierten Atome entgegen ihrer Bindungskraft von der Oberfläche abzureißen oder sind die adsorbierten Atome ohnehin schon zu einem genügend großen Bruchteil ionisiert, so sollte man erwarten, daß bei langsamer Steigerung der Feldstärke des positiven Gegenfeldes das Abreißen bei einer bestimmten Feldstärke einsetzt, nämlich bei derjenigen Feldstärke, bei der die nach außen gerichtete Kraft des angelegten Feldes gerade ebenso groß geworden ist wie die Kraft, mit der das ionisierte Atom an der Metalloberfläche festgehalten wird. Nimmt man an, daß dies die elektrische Bildkraft ist, dann sollte die Abreißfeldstärke durch die Beziehung bestimmt sein:

$$eF = e^2/4x_0^2,$$

wobei x_0 den Abstand des ionisierten Atoms von der Metalloberfläche bedeutet. Man kann also aus

¹⁰ Bei diesen Versuchen hat Herr G. Limperg in dankenswerter Weise mitgewirkt (Staatsexamensarbeit Köln 1954).

¹¹ C. Lanczos, Z. Phys. **62**, 518 [1930]; **65**, 431 [1930]; **68**, 204 [1931].

¹² J. R. Oppenheimer, Phys. Rev. **31**, 67 [1928].

der gemessenen Abreißfeldstärke den Abstand der ionisierten Atome von der Metalloberfläche berechnen. Wir wollen diese Berechnung am Beispiel der von Müller gemessenen Abreißfeldstärken an adsorbierten Bariumatomen durchführen, wo offenbar die oben erwähnte Vorbedingung einer ausreichenden „Vorionisation“ schon bei verhältnismäßig niedrigen Feldstärken weitgehend erfüllt ist. Nach den Messungen Müllers nimmt die Abreißfeldstärke mit zunehmendem Bedeckungsgrad der Oberfläche mit Bariumatomen beträchtlich zu;

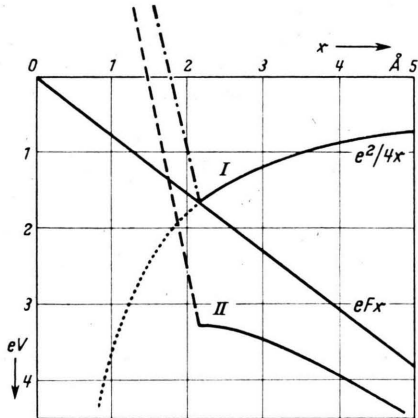


Abb. 8. Zur Deutung der Abreißfeldstärke: Schematische Darstellung der potentiellen Energie eines ionisierten Adatoms vor der Metalloberfläche: I ohne äußeres Feld, II bei positiv so hoch aufgeladener Spitze, daß die Feldstärke des äußeren Feldes gleich der Bildkraft-Feldstärke wird.

diese Annahme ist offensichtlich eine Folge davon, daß bei höheren Bedeckungsgraden eine gegenseitige Abschirmung der Bariumatome gegen das äußere Feld eintritt. Nimmt man daher zur Grundlage der Abstandsberechnung den von Müller bei der niedrigsten Bedeckung gemessenen Wert, nämlich $7,6 \cdot 10^7 \text{ V/cm}$ — die Bedeckung der Metalloberfläche mit einzelnen, genügend weit von einander getrennten Atomen entspricht gerade den Voraussetzungen, die wir bei unseren obigen Überlegungen gemacht haben —, dann erhält man für den Abstand der Bariumatome von der Metalloberfläche den Wert

$$x_0 = 2,18 \cdot 10^{-8} \text{ cm.}$$

Dieser Wert entspricht ziemlich genau dem Radius des Bariumions im Kristallgitter des Bariummetalls; nimmt man nämlich an, daß sich die Bariumionen im Kristallgitter gegenseitig berühren, so ergibt sich ihr Radius zu $2,25 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$. Die von

Müller gemessenen Abreißfeldstärken beziehen sich auf die (011)-Fläche; an den (111)-, bzw. (001)-Flächen sind größere Feldstärken notwendig, um die adsorbierten Bariumatome abzureißen. Dies ist qualitativ ohne weiteres verständlich: mit abnehmender Besetzungsdichte der die Oberfläche begrenzenden Netzebene werden die „Mulden“ zwischen den Oberflächenatomen des Metallgitters, in die sich die adsorbierten Bariumatome hineinlagern, immer tiefer, so daß zum Abreißen gegen die Bildkraft eine entsprechend höhere Feldstärke aufgewendet werden muß.

Schließlich kann man auch die Temperaturabhängigkeit der Abreißfeldstärke auf Grund unserer Überlegungen zwanglos deuten. Infolge der Wärmebewegung befinden sich nämlich die adsorbierten Atome, bzw. Ionen nicht in einem festen Abstand x_0 über der Metalloberfläche, sondern in etwas größeren Abständen x_T , deren Häufigkeitsverteilung gegeben ist durch

$$\begin{aligned} dn &= A \exp\left\{-\frac{E_{\text{pot}}}{kT}\right\} dx \\ &= A \exp\left\{-\frac{e^2 (x_T - x_0)}{2 x_T x_0 k T}\right\} dx, \end{aligned}$$

wenn man annimmt, daß die potentielle Energie der Ionen im Bildkraftfeld an der Gleichverteilung der Wärmeenergie beteiligt ist.

Die Wahrscheinlichkeit dafür, daß sich das betrachtete Ion zu einem bestimmten Zeitpunkt in irgendeinem Abstand $x > x_T$ befindet, wird dann

$$\frac{\int_{x_T}^{\infty} dn}{\int_{x_0}^{\infty} dn} = \frac{\int_{x_T}^{\infty} A \cdot \exp\left\{-\frac{e^2 (x - x_0)}{2 x x_0 k T}\right\} dx}{\int_{x_0}^{\infty} A \cdot \exp\left\{-\frac{e^2 (x - x_0)}{2 x x_0 k T}\right\} dx}.$$

Um den Einfluß der Temperaturbewegung auf die Abreißfeldstärke größenordnungsmäßig abzuschätzen, wollen wir annehmen, daß die Abreißwirkung des Feldes nach einer Beobachtungszeit von der Größenordnung von Sekunden oder Minuten sich dann bemerkbar macht, wenn die Wahrscheinlichkeit dafür, daß das einzelne Ion den kritischen, der Abreißfeldstärke entsprechenden Abstand x_T überschreitet, von der Größenordnung 10^{-6} wird. Für die Abschätzung der Größenordnung unserer Wahrscheinlichkeit genügt es, wenn wir im Exponenten der Integrale xx_0 durch x_0^2 ersetzen. Dann lassen sich die Integrale elementar auswerten, und wir erhalten als Bedingung dafür, daß die Wahrscheinlichkeit, ein Ion in einem Ab-

stand $x > x_T$ anzutreffen, von der Größenordnung 10^{-6} wird:

$$\frac{\int_{x_T}^{\infty} \exp \left\{ -\frac{e^2 x}{2 x_0^2 k T} \right\} dx}{\int_{x_0}^{\infty} \exp \left\{ -\frac{e^2 x}{2 x_0^2 k T} \right\} dx} = \frac{\exp \left\{ -\frac{e^2 x_T}{2 x_0^2 k T} \right\}}{\exp \left\{ -\frac{e^2 x_0}{2 x_0^2 k T} \right\}} = \exp \left\{ -\frac{e^2 (x_T - x_0)}{2 x_0^2 k T} \right\} = 10^{-6}.$$

Mit $k = 1,38 \cdot 10^{-16}$ erg/Grad und $x_0 = 2 \cdot 10^{-8}$ cm ergibt sich hieraus der kritische Abstand x_T für eine Temperatur von 300°K bzw. von 900°K zu

$$x_{300} = 2,2 \cdot 10^{-8} \text{ cm, bzw. } x_{900} = 2,6 \cdot 10^{-8} \text{ cm.}$$

Die kritische Feldstärke sollte demnach bei einer Temperatur von 900°K , da ja $eF = e^2/4x^2$ (vgl. oben), um den Faktor

$$(2,6/2,2)^2 \approx 1,4$$

kleiner sein als bei Zimmertemperatur. Die von Müller bei einer Temperatur von 900°K und beim niedrigsten Bedeckungsgrad gemessene Abreißfeldstärke beträgt (vgl.¹, S. 352, Abb. 39) $5,5 \cdot 10^7$ V/cm, während die Abreißfeldstärke bei Zimmertemperatur $7,6 \cdot 10^7$ V/cm betrug (vgl. oben); bei 900°K ist also die Abreißfeldstärke in der Tat um den Faktor 1,4 kleiner als bei Zimmertemperatur. Die Abnahme der Abreißfeldstärke mit zunehmender Temperatur liefert uns also einen unmittelbaren und anschaulichen Beweis dafür, daß die Bildkraft-Energie der adsorbierten Ionen am Temperaturgleichgewicht beteiligt ist.

Wir hoffen gezeigt zu haben, daß die Möglichkeit besteht, durch das Studium der Feldelektronenemission von fremdstoffbeladenen Metalloberflächen, ihrer Beeinflussung durch Gegenfelder und womöglich auch der Ionisation von Gasmolekülen an solchen Oberflächen zu einer submikroskopischen Topographie der Energie- und Feldverhältnisse an der Metalloberfläche zu gelangen mit allen ihren durch die Gitterstruktur und durch ein- oder angebaute Störatome bedingten Einzelheiten. Einige spezielle Fragen, von denen die quantita-

tative Auswertung der Beobachtungen abhängt, bedürfen allerdings noch der Klärung. Experimentell zu untersuchen ist nämlich noch die Frage, ob und inwieweit unter den verschiedenen Versuchsbedingungen die beobachtete Intensitätsverteilung durch eine Schottkysche „Grobfeinstruktur“¹³, also durch lokale Verschiedenheiten der effektiven Feldstärke infolge der Ausbildung von Vorsprüngen oder Treppenstufen usw., beeinflusst wird. Und in theoretischer Hinsicht fehlt bis heute noch eine befriedigende Erklärung dafür, daß die Intensität der Feldelektronenemission aus den verschiedenen, die Oberfläche begrenzenden Netzebenen des reinen Metallgitters in charakteristischer Weise verschieden ist. Soweit hierfür nicht bereits eine Richtungsabhängigkeit der Zahl bzw. der Energie der Leitungselektronen im Innern des Metalls verantwortlich gemacht werden kann, wie dies vielleicht in bezug auf die Richtung senkrecht zur (011)-Ebene möglich ist, möchten wir die Tatsache, daß die Emission um so schwächer ist, je dichter die begrenzende Netzebene mit Ionen besetzt ist, als einen Hinweis darauf ansehen, daß der Grund für die Verschiedenheit der Emission in erster Linie in der verschiedenen Steilheit des Potentialanstiegs vor der Metalloberfläche zu suchen ist. Da sich nämlich die für die Emission entscheidende Veränderung des Potentialanstiegs vor der Oberfläche in einem Abstand abspielt, der sicher kleiner ist als 5 \AA , kann man den Einfluß der Besetzungsdichte der obersten Netzebene auf den Potentialverlauf vor der Oberfläche nicht vernachlässigen; denn der Potentialanstieg wird um so steiler sein, je dichter die oberste Netzebene besetzt ist. Im Falle eines steileren Potentialanstiegs liefert aber die Fowler-Nordheimsche Theorie unter sonst gleichen Verhältnissen gerade eine geringere Intensität der Feldelektronenemission, in qualitativer Übereinstimmung mit der Beobachtung.

¹³ W. Schottky, l. c.⁴ u. Z. techn. Phys. **17**, 415 [1936].