

Die Elektronenemission von Festkörperoberflächen nach mechanischer Bearbeitung und Bestrahlung*

Von HEINRICH NASSENSTEIN

Aus der Gruppe Verfahrenstechnik der Farbenfabriken Bayer A.G., Leverkusen

(Z. Naturforsch. **10 a**, 944—953 [1955]; eingegangen am 28. März 1955)

Nach einer Übersicht über die vorliegenden experimentellen Ergebnisse werden die bisherigen Deutungen der Elektronenemission von Festkörperoberflächen nach mechanischer Bearbeitung und Bestrahlung diskutiert. Es zeigt sich, daß insbesondere die Anregung der Emission durch Bestrahlung und die Parallelität und gegenseitige Beeinflussung von Thermoelektronen und Photoelektronen, ferner auch die Ähnlichkeit der Erscheinungen bei Metallen und Nichtmetallen nur schlecht in den Rahmen dieser Theorien passen. Macht man aber die Annahme, daß die Elektronen aus hochgelegenen Energieniveaus stammen, so ergibt sich eine einheitliche Deutung der bisher vorliegenden experimentellen Ergebnisse. Man kann direkt die Theorie der Phosphoreszenz auf den Verlauf des Nachstromes anwenden; es wird gezeigt, wie sich verschiedene Energieverteilungen und Besetzungen der Haftstellen auf den Emissionsverlauf auswirken. Die Theorie der Glow-Kurven liefert die Mittel zur Analyse der Emission bei Erhöhung der Temperatur. Einige experimentelle Argumente für die Richtigkeit dieser Deutung, insbesondere die Arbeiten von Bohun, werden aufgeführt. Schließlich wird auf die Konsequenzen eingegangen, die sich aus dieser Deutung ergeben; die wichtigste dürfte sein, daß die Untersuchungsmethode ein Bild über den Oberflächenzustand des Festkörpers liefert, und zwar kann man hoffen, die Energieverteilung der Fehlstellen an oder in unmittelbarer Nähe der Oberfläche zu erhalten.

I. Übersicht über die vorliegenden experimentellen Ergebnisse

Die wichtigsten bisher beobachteten Erscheinungen lassen sich wie folgt zusammenfassen:

1. Viele Metalle^{1, 2, 3, 4} und Nichtmetalle^{5, 6, 7} zeigen nach mechanischer Bearbeitung oder Bestrahlung eine mit der Zeit abklingende Elektronenemission. Diese Erscheinung wird als Nachstrom oder als Exoelektronen-Emission bezeichnet; die letztere Bezeichnung wurde gewählt, weil man annahm, daß exotherme Prozesse in der Oberfläche die Energie für den Elektronenaustritt liefern. Folgende mechanische Vorbehandlungen erwiesen sich als wirksam für die Anregung der Emission: Schmirgeln⁸, Drehen, Feilen der Oberfläche, plastische Verformung, Zerkleinerung von nichtmetallischen Kristallen. Nach folgenden Bestrahlungen trat ebenfalls eine Elektronenemission auf: Röntgenbestrahlung, Bestrahlung mit ultravioletter, bei einigen Stoffen auch mit sicht-

barem Licht, Behandlung in einer Glimmentladung, Beschuß mit Korpuskularteilchen (z. B. Elektronen).

Das Abklingen der Emission erfolgt, besonders bei Metallen, oft nach einem hyperbolischen Gesetz:

$$J \sim 1/t \quad (1)$$

(J = Emittierte Elektronen pro Sekunde, t = Zeit nach der Bearbeitung).

In vielen Fällen erfolgt das Abklingen angenähert nach dem allgemeineren Gesetz

$$J \sim 1/t^a; \quad (2)$$

beide Gesetze gelten erst oberhalb einer gewissen endlichen Zeit t_0 .

Man findet aber sehr oft auch einen Abklingverlauf, der nicht der Gl. (2) gehorcht. — Schließlich kann das Abklingen der Emission derselben Probe bei höheren oder tieferen Temperaturen nach einem ganz anderen Gesetz verlaufen als bei Zimmertemperatur. — In vielen Fällen erfolgt das Abklingen nach Bestrahlung in derselben Weise wie nach mechanischer Bearbeitung⁹.

* Auszugsweise vorgetragen auf dem Deutschen Physikertag, Hamburg 1954.

¹ J. Kramer, Der metallische Zustand, Göttingen 1950.

² J. Kramer, Z. Phys. **125**, 739 [1949].

³ O. Haxel, F. G. Houtermans u. K. Seeger, Z. Phys. **130**, 109—123 [1951].

⁴ K. Lintner u. E. Schmidt, Z. Metallkunde **45**, 276—285 [1954].

⁵ J. Kramer, Z. Phys. **128**, 538—545 [1950].

⁶ J. Kramer, Z. Phys. **129**, 34—44 [1951].

⁷ J. Kramer, Z. Phys. **133**, 629—646 [1952].

⁸ Bei der Beurteilung der Emission, die durch Schmirgeln erzeugt wurde, ist jedoch Vorsicht geboten. Bei eigenen Versuchen wurde gefunden, daß in vielen Fällen der Hauptanteil der Emission nicht von der geschmirgelten Metalloberfläche, sondern von dem Abrieb des Schmirgelpulvers herrührt. (Vgl. hierzu auch ³⁹.)

⁹ K. Seeger, Z. Phys. **135**, 152—162 [1953].



2. Beim Erwärmen einer mechanisch bearbeiteten oder bestrahlten Probe erhält man oft lange vor dem Einsetzen der normalen Glühemission eines oder mehrere Maxima der Emission^{3, 4, 6, 7, 9}. In den meisten Fällen treten diese Maxima beim nochmaligen Erwärmen der Probe nicht mehr auf, die Emission ist also ausheizbar. Nach erneuter Bestrahlung erhält man angenähert denselben Emissionsverlauf wie beim ersten Erwärmen der Probe. Dabei ist bemerkenswert, daß auch nach mechanischer Bearbeitung und Ausheizen eine erneute Emissionsfähigkeit durch Bestrahlung hervorgerufen werden kann. Dies läßt sich öfter wiederholen; das durch Bestrahlung anzuregende Emissionsvermögen klingt jedoch mit der Zeit ab¹⁰.

Eine Analyse der Emissionsmaxima beim Erwärmen zeigte, daß der Nachstrom aus dem ersten Maximum herrührt. Man erhält also dann und nur dann einen Nachstrom (Exoelektronen-Emission), wenn das erste Maximum der Ausheizkurve hinreichend nahe bei Zimmertemperatur liegt. Damit ist der Zusammenhang zwischen Nachstrom und Elektronenemission beim Erwärmen („Thermoelektronen“) sichergestellt: Der Nachstrom ist nur ein Spezialfall der Thermoemission für Zimmertemperatur. Gelegentlich auch bei tieferen Temperaturen festgestellte Maxima der Emission sind ebenfalls als Thermoemission aufzufassen.

3. Viele Metalle und Nichtmetalle, die in unbehandeltem Zustand bei Belichtung keine Elektronen emittieren, zeigen nach mechanischer Bearbeitung oder Bestrahlung eine Elektronenemission bei Belichtung^{6, 7}. Hier wird vielfach von einer Verschiebung der langwelligen Grenze für den äußeren Photoeffekt gesprochen; in Wirklichkeit handelt es sich jedoch meistens um einen induzierten Photoeffekt. Auch diese Photoemission klingt mit der Zeit ab, sie ist genau wie die Thermoemission durch Bestrahlung erneut anzuregen. Es ist nun bemerkenswert, daß Substanzen, die bei Zimmertemperatur einen Nachstrom zeigen, stets auch einen induzierten Photoeffekt aufweisen; das umgekehrte gilt jedoch nicht.

Alle oben beschriebenen Erscheinungen treten sowohl bei Metallen wie auch bei Nichtmetallen in ganz analoger Weise auf; ebenso ist in vielen Fällen die Gleichartigkeit des Emissionsverhaltens nach me-

chanischer Bearbeitung und Bestrahlung festgestellt worden⁹.

II. Die bisherigen Deutungen und ihre Grenzen

Die bisherigen Deutungen beziehen sich im wesentlichen auf die Erscheinungen an Metallen und dort speziell auf Nachstrom und Thermoemission nach mechanischer Bearbeitung. Bei der mechanischen Bearbeitung der Metalloberfläche treten Störungen der Oberflächenstruktur auf, die zu nachfolgenden Rekristallisations- und Erholungsvorgängen führen. Die dabei freiwerdende Energie ermöglicht nach K r a m e r² den Austritt der Elektronen. Die Maxima beim Ausheizen der Proben sind in diesem Bilde so zu verstehen, daß die Rekristallisations- und Erholungsprozesse eine gewisse Aktivierungsenergie benötigen; die Temperaturen maximaler Emission sind dann durch diese Aktivierungsenergien bestimmt.

Nach H a x e l, H o u t e r m a n s und S e e g e r³ sollen Chemosorptionsprozesse die Energie für den Elektronenaustritt liefern. Durch die mechanische Bearbeitung wird die Oxydschicht an der Metalloberfläche entfernt, die nachfolgende Chemosorption soll dann die Energie für den Elektronenaustritt liefern. Die Maxima der Thermoemission entsprechen in diesem Bilde den Aktivierungsenergien für die Chemosorption. Es wurde eine ausführliche Theorie eines solchen chemischen Adsorptionsvorganges entwickelt und ihre Folgerungen mit den Meßergebnissen verglichen. Daraus ergaben sich zahlenmäßige Werte für die Aktivierungsenergien der Chemosorption, die größenordnungsmäßig mit den auf andere Weise gemessenen Werten übereinstimmen. Gleichzeitig aber wurde auch festgestellt, daß die hier zur Diskussion stehende verzögerte Elektronenemission wahrscheinlich nur an relativ wenigen Oberflächenatomen stattfinden kann; die Zahl der Elementarprozesse pro Flächeneinheit beträgt maximal $10^6/\text{cm}^2$. Die im Rahmen der Chemosorptionstheorie abgeleiteten theoretischen Überlegungen gelten in gleicher Weise auch für eine Phasenumwandlung im Sinne Kramers. Gegen die Kramersche Deutung wird die Größe der sich aus den Messungen ergebenden Energiebeträge angeführt. Es ist aber zu berücksichtigen, daß auf 10^9 Oberflächenatome nur ein emissionsfähiges Zentrum entfällt; die maßgebenden Energiebeträge (Aktivierungsenergie für Rekristallisation wie auch für Chemosorption, Ablösarbeit der Elektronen) können an solchen Stellen ganz andere Werte als an der normalen Oberfläche annehmen. Gegen andere, gelegentlich vorgeschlagene Deutungen der Erscheinungen als Feldemission bzw. als Malter-Effekt wurden bereits von anderer Seite⁹ experimentelle Argumente angeführt; es soll deshalb hier nicht näher darauf eingegangen werden.

Wie schon oben betont wurde, beziehen sich beide Deutungen zunächst nur auf Nachstrom und Thermoemission bei Metallen. Die Aktivierung der Emission durch Röntgenstrahlen, ultraviolettes und sichtbares Licht paßt nur schlecht in die Kramersche Deutung. Im Bilde der Chemosorptionstheorie macht sie die Annahme erforderlich, daß durch die Bestrahlung eine Desorption der chemosorbierten Atome stattfindet. Im Gegensatz dazu wurde bei eigenen Versuchen, insbesondere an Kupfer, gefunden, daß bei öfter wiederholter Erwär-

¹⁰ W. Edlinger u. H. Müller, Phys. Verh. 5, 140 [1954].

mung und Bestrahlung die Dicke der Oxydschicht stetig zunimmt. Auch das Ergebnis von Seeger⁹ selbst, wonach es eine optimale Dicke der Oxydschicht auf dem Metall zur Erzeugung des Nachstroms gibt, scheint dieser Deutung zu widersprechen. Die Erklärung des induzierten Photoeffektes wird, wenn überhaupt, nur durch eine Erweiterung obiger Theorien durch zusätzliche Annahmen möglich sein. Daß der induzierte Photoeffekt nicht unabhängig von dem Nachstrom und der Thermoemission ist, wurde in einigen Fällen schon gezeigt. So wurde gefunden, daß beim Auftreten eines Nachstromes stets auch ein induzierter Photoeffekt zu beobachten war¹¹. Ferner, und diese Tatsache dürfte besonders zu beachten sein, wird in vielen Fällen der Emissionsverlauf des Nachstromes und der Thermoelktronen durch Licht beeinflusst¹², so konnte z. B. Kramer die „Exoelektronen“-Emission durch Licht „ausleuchten“. In den Fällen, in denen ein solcher Zusammenhang gefunden wurde, wird man annehmen müssen, daß es dieselben Elektronen sind, die einmal als Nachstrom bzw. Thermoelktronen, das andere Mal als Photoelktronen gemessen werden.

Die vorstehenden Betrachtungen legen es nahe, nach einer Deutung zu suchen, die das Gesamtgebiet der Erscheinungen einheitlich erklären kann, und insbesondere auch die Gleichartigkeit der Phänomene bei Metallen und bei Nichtmetallen mitumfaßt. Dies ist möglich, wenn man annimmt, daß die schon von Kramer wiederholt unterstrichene Parallele der Erscheinungen zu Lumineszenzvorgängen¹³ nicht nur eine äußere Ähnlichkeit darstellt, sondern auf einer Gleichartigkeit der physikalischen Elementarprozesse beruht.

III. Versuch einer einheitlichen Theorie der Erscheinungen

Die Grundannahme der hier zu besprechenden Deutung ist, daß durch mechanische Bearbeitung an Festkörperoberflächen relativ hochgelegene, mit Elektronen besetzte Energieniveaus geschaffen¹⁴ bzw. durch Bestrahlung vorhandene besetzt, u. U. auch erst erzeugt werden. Die Befreiung eines Elektrons aus diesen Haftstellen erfordert einen geringeren Energiebetrag als die Ablösung aus den normalen Bindungsniveaus¹⁵. Solche Elektronen-Haftstellen sind aus dem Bändermodell der Lumineszenzercheinungen als Anlagerungsterme bekannt. Man kennt sie ferner auf dem Gebiet der Halbleiterphysik; auch die Farbzentren der Alkalihalogenide gehören hierhin^{16,17}. Ob auch die von der Theorie geforderten Tammschen Oberflächenzustände¹⁷ hier eine Rolle

spielen, muß vorläufig offen bleiben. Bei Metallen spricht im übrigen vieles dafür, daß die Haftstellen den Oberflächenverbindungen des Metalles, insbesondere einer Oxydschicht, zuzuordnen sind (vgl. hierzu auch¹⁸).

Der Nachstrom kommt dann dadurch zustande, daß schon bei Zimmertemperatur die thermische Energie zur Befreiung der Elektronen aus den Haftstellen ausreicht. Auf ähnliche Weise wurde von Schaetti¹⁸ der Dunkel- und Nachstrom von Photokathoden gedeutet. Wenn diese Deutung richtig ist, so trifft die Bezeichnung „Exoelektronen“, jedenfalls in ihrer ursprünglichen Bedeutung („exothermer Prozeß als Ursache der Emission“), nicht zu. Bei Temperaturerhöhung werden in zunehmendem Maße auch aus tieferliegenden Niveaus Elektronen befreit. Wenn eine vorher ausgeheizte Probe erneut erwärmt wird, tritt keine Emission mehr auf: die Terme sind geleert. Bei einer Bestrahlung werden die Haftstellen wieder besetzt, beim anschließenden Ausheizen erhält man wieder eine der ursprünglichen analogen Emission. Dies läßt sich so oft wiederholen, bis die den Haftstellen zugeordneten Fehlstellen für die Emission unwirksam geworden sind. Das kann z. B. durch Ausheilung der Fehlstellen, Diffusion ins Innere des Gitters oder auch durch eine Bedeckung mit adsorbierten Schichten geschehen. Man hat also zwei verschiedene Abklingzeiten¹⁹ zu unterscheiden: 1. die durch Entleerung der Niveaus bedingte; 2. die Zeit, die vergeht, bis die Haftstellen für die Emission unwirksam geworden sind. Die Maxima der Emission entsprechen in diesem Bilde den Ablösearbeiten der Elektronen aus den Haftstellen und geben damit direkt ein Bild über die energetische Lage dieser Niveaus. Die Erscheinungen sind ganz analog den bekannten Glow-Kurven der Phosphoreszenz und können mit deren Theorie beschrieben und gedeutet werden, wie weiter unten noch gezeigt werden soll.

Der induzierte Photoeffekt ist genau so zu erklären wie das Ausleuchten der Phosphore: Die Befreiung der Elektronen aus ihren Haftstellen erfolgt durch die eingestrahnten Lichtquanten. Die erneute

¹¹ J. Kramer⁷, S. 636.

¹² J. Kramer⁷, S. 637.

¹³ J. Kramer, Naturwiss. 41, 160 [1954].

¹⁴ Das Auftreten von besetzten Haftstellen nach der Zerkleinerung von Kristallen ist von der Tribolumineszenz her bekannt: P. Lenard, F. Schmidt u. R. Tomaschek in Handb. d. Exp. Phys. XXIII/2, S. 976 ff.; R. E. Nyswander u. B. E. Cohn, Phys. Rev. 36, 1257 [1930].

¹⁵ H. Nassenstein, Naturwiss. 41, 329 [1954].

¹⁶ s. z. B. W. Schottky u. F. Stöckmann in Halbleiterprobleme, Braunschweig 1954, S. 80–106.

¹⁷ N. F. Mott u. R. W. Gurney, Electronic Processes in Ionic Crystals, Oxford 1950, Chapter III, 5 u. a.

¹⁸ N. Schaetti, Z. angew. Math. Phys. 4, 449 [1953].

Aktivierung der Photoemission durch Bestrahlung ist, als Analogon zur Anregung eines Phosphors, ohne weiteres verständlich. Diese Deutung liefert aber auch die Erklärung dafür, daß der Nachstrom stets mit einem induzierten Photoeffekt verbunden ist, sowie für die Beeinflussung der Thermoemission durch Belichtung. Ebenso ist es nun verständlich, daß ein induzierter Photoeffekt nicht stets mit einem Nachstrom verbunden ist, nämlich dann, wenn die besetzten Terme energetisch so tief liegen, daß die Zimmertemperatur noch nicht zur Befreiung der Elektronen ausreicht. In einem solchen Fall stellt der induzierte Photoeffekt natürlich ein wesentlich empfindlicheres Kriterium für Veränderungen an der Oberfläche dar¹⁹, weil eben auch tieferliegende Terme miteingefasst werden. Auch beim induzierten Photoeffekt hat man, genau wie oben, zwei verschiedene Abklingzeiten zu unterscheiden, wie es wiederum tatsächlich beobachtet wurde²⁰. Von Apker und Taft²¹ wurde für den äußeren Photoeffekt an KJ bei Quantenenergien < 5 eV ebenfalls eine direkte Ionisation von F-Zentren angenommen.

Aus der Theorie der Glow-Kurven und der Phosphoreszenz sollen nachstehend für die Anwendung auf die Ergebnisse der Elektronenemissions-Untersuchungen die wichtigsten Gleichungen zusammengestellt werden²². Wir können uns hier kurz fassen, weil die Theorie im übrigen ganz analog der von Haxel und Mitarbb. gegebenen Ableitung³ verläuft; in beiden Fällen handelt es sich ja um die Zeit- und Temperaturabhängigkeit des Ablaufes aktivierter Prozesse, lediglich die Bedeutung der Konstanten ist natürlich hier eine andere und bleibt besonders zu diskutieren. Voraussetzung ist bei den folgenden Betrachtungen, daß ein einmal befreites Elektron — z. B. über das Leitfähigkeitsband — nicht wieder von Haftstellen eingefangen wird, d. h. ein monomolekularer Prozeß.

Folgende Bezeichnungen sollen nachstehend benutzt werden:

- J = Anzahl der pro Sekunde emittierten Elektronen,
- ε = energetische Tiefe der besetzten Haftstellen in eV,
- t = Zeit in Sekunden,
- T = absolute Temperatur,
- k = Boltzmann-Konstante $= 8,62 \cdot 10^{-5}$ eV/Grad.

Die Wahrscheinlichkeit p , daß ein Elektron bei der Temperatur T aus einer Haftstelle der Tiefe ε thermisch befreit wird, beträgt:

$$p = s e^{-\varepsilon/kT}, \quad (3)$$

s ist eine Konstante²³ von der Größenordnung $\sim 10^8 \text{ sec}^{-1}$.

Je nach der Anzahl und Energieverteilung der besetzten Haftstellen erhält man bei Zimmertemperatur einen verschiedenen Verlauf des Nachstromes J :

1. Einzelne diskrete Haftstellenarten

Ist n die Anzahl der Elektronen in Haftstellen der Tiefe ε — und zwar nur solcher, die für die Emission wirksam sind —, so erhält man, wenn n_0 die Anzahl der besetzten Haftstellen zur Zeit $t=0$ ist,

$$J = -\eta \frac{dn}{dt} = \eta n_0 s e^{-\varepsilon/kT} \cdot \exp[-s t e^{-\varepsilon/kT}] \quad (4)$$

oder auch

$$J = J_0 \exp[-s t e^{-\varepsilon/kT}]. \quad (5)$$

Erfolgt die Befreiung der Elektronen direkt aus den Haftstellen, so wird η gleich 1; in diesem Fall ist der Wert n_0 gleich der Zahl der Haftstellen, die so nahe an der Oberfläche liegen, daß ihre Elektronen direkt den Kristall verlassen können. Treten die Elektronen aber zunächst in das Leitfähigkeitsband und erst von dort nach außen, so gibt die Größe η an, wieviele der im Leitfähigkeitsband befindlichen Elektronen den Kristall verlassen. Dabei ist u. U. der Prozeß des "retrapping" mit zu berücksichtigen. η ist dann von der Temperatur und der äußeren Austrittsarbeit des Kristalls abhängig. Die theoretische Behandlung dieses Falles kann an die Theorie der Oxydkathode anknüpfen. Näheres siehe bei Hermann und Wagner²⁴. n_0 ist in diesem Falle ein Maß für die Anzahl der Haftstellen, die so nahe an der Oberfläche liegen, daß die von dort befreiten Elektronen durch das Leitfähigkeitsband bis zur Oberfläche gelangen können. — Da es hier zunächst nur auf den zeitlichen Verlauf der Emission ankommt, soll in den folgenden Rechnungen $\eta = 1$ gesetzt werden.

¹⁹ J. Kramer⁷, S. 633.

²⁰ J. Kramer⁶, S. 40.

²¹ L. Apker u. E. Taft, Phys. Rev. **79**, 964 bis 966 [1950].

²² J. T. Randall u. M. H. F. Wilkins, Proc. Roy. Soc. Lond., A **184**, 390 ff. [1945].

²³ Näheres über die Bedeutung der Konstanten s siehe bei Mott und Gurney¹⁷, S. 136. Die Konstante s ist dort mit A bezeichnet.

²⁴ G. Hermann u. S. Wagner, Die Oxydkathode, II. Teil, 2. Auflage Leipzig 1950, S. 155 ff.

Die Emission klingt also, wenn nur *eine* für die Emission wirksame besetzte Haftstellenart vorhanden ist, exponentiell mit der Zeit ab. — Für den Spezialfall $\varepsilon = 0,55$ eV ist der Emissionsverlauf in Abb. 1 dargestellt ($s = 10^8 \text{ sec}^{-1}$). Es wurde hier wie auch bei den folgenden Beispielen eine doppelt-logarithmische Darstellung gewählt, weil auch die

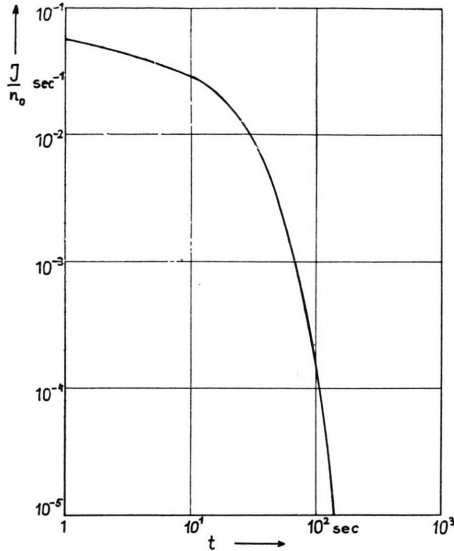


Abb. 1. Abklingen der Emission, wenn nur eine besetzte Haftstellenart vorliegt. $\varepsilon = 0,55$ eV, $T = 300^\circ \text{ K}$.

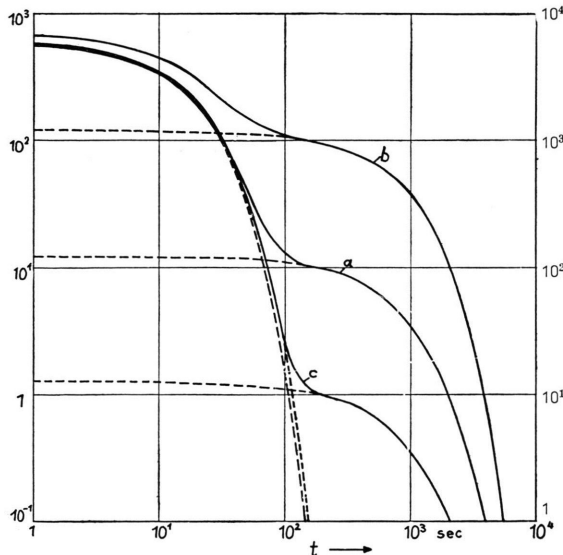


Abb. 2. Abklingen der Emission bei 300° K , wenn zwei besetzte Haftstellenarten vorhanden sind: $\varepsilon_1 = 0,55$ eV, $\varepsilon_2 = 0,65$ eV. Kurve a: $n_1 = n_2 = 10^4$ (linke Ordinate), Kurve b: $n_1 = 10^4$, $n_2 = 10^5$ (linke Ordinate), Kurve c: $n_1 = 10^5$, $n_2 = 10^4$ (rechte Ordinate). Ordinate: Anzahl emittierter Elektronen pro Sekunde.

experimentellen Ergebnisse meist in dieser Form dargestellt sind.

Liegen mehrere besetzte Energieniveaus vor, so ergibt sich die Gesamtemission durch Überlagerung der von den einzelnen Haftstellen herrührenden Nachströme. In Abb. 2 ist der Emissionsverlauf für den Fall dargestellt, daß 2 verschiedene Haftstellenarten ($\varepsilon_1 = 0,55$ eV, $\varepsilon_2 = 0,65$ eV) vorliegen. Der Verlauf der Emission wird dadurch bestimmt, daß nach gewissen Zeiten die Emission aus tieferliegenden Haftstellen vorherrschend wird, wodurch die Neigung der Kurve geändert wird. Je nach der Anzahl dieser Haftstellen bzw. ihrer Besetzung mit Elektronen erhält man einen verschiedenen Kurvenverlauf. — Ein ähnlicher Kurvenverlauf wie in Kurve 2c wurde bei eigenen Untersuchungen an K_2SO_4 gefunden. Abb. 3 zeigt den Nachstrom nach Zerdrücken einiger K_2SO_4 -Kriställchen. Man erkennt deutlich bei $t \approx 600$ sec das Abbiegen der Kurve.

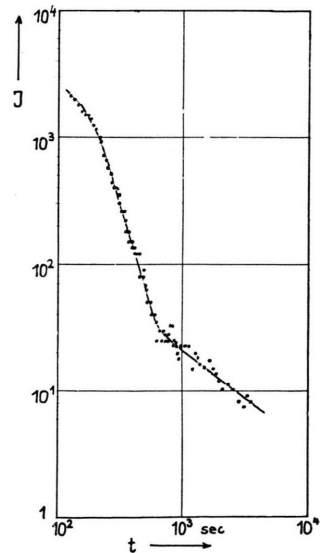


Abb. 3. Elektronenemission von K_2SO_4 nach Zerdrücken der Kristalle. Ordinate J : Elektronen pro 5 sec, Abszisse: Zeit t nach Zerkleinerung.

2. Gleichmäßige Verteilung der Haftstellen

Ist $N_\varepsilon d\varepsilon$ die Anzahl der besetzten Haftstellen zur Zeit 0 zwischen ε und $\varepsilon + d\varepsilon$ — es werden wiederum nur solche in Betracht gezogen, die für die Emission wirksam sind —, so ergibt sich

$$J = \int_0^\infty N_\varepsilon s e^{-\varepsilon/kT} \cdot \exp[-s t \cdot e^{-\varepsilon/kT}] d\varepsilon. \quad (6)$$

Die Integration liefert für den Fall, daß N_ε im ganzen Bereich von ε konstant ist²⁵

$$J = N_\varepsilon (kT/t) (1 - e^{-st}). \quad (7)$$

Für $t > 10^{-7}$ sec geht dieser Ausdruck praktisch über in

$$J = \frac{N_\varepsilon kT}{t}; \quad (8)$$

man erhält also das vielfach beobachtete Abklingen $\sim t^{-1}$.

3. Die Haftstellenverteilung folgt einem Exponentialgesetz

$$N_\varepsilon = A e^{-\alpha \varepsilon}. \quad (9)$$

In diesem Fall ist

$$J = \int_0^\infty A s \cdot \exp[-s t e^{-\varepsilon/kT}] \cdot \exp[-\varepsilon/kT - \alpha \varepsilon] d\varepsilon.$$

Die Integration liefert

$$J \approx f(s_1 kT) \cdot B t^{-(\alpha kT+1)}, \quad (11)$$

d. h. die Emission verläuft $\sim t^{-a}$ mit

$$a = \alpha kT + 1. \quad (12)$$

Je nach der Verteilung der Haftstellen, d. h. nach der Größe von α , erhält man also einen ganz verschiedenen Verlauf des Abklingens.

4. Nur in einem kleinen Energieintervall ($\varepsilon_1, \varepsilon_2$) liegen besetzte Haftstellen vor, und zwar sei dort $N_\varepsilon = \text{const}$

In diesem Fall erhält man

$$J = N_\varepsilon \frac{kT}{t} \{ \exp[-s t e^{-\varepsilon_2/kT}] - \exp[-s t e^{-\varepsilon_1/kT}] \}. \quad (13)$$

Der Abklingverlauf hängt jetzt sehr stark von den Größen ε_2 und ε_1 ab. Für den Spezialfall $\varepsilon_1 = 0,55$ eV, $\varepsilon_2 = 0,75$ eV wurde die Kurve a berechnet (siehe Abb. 4). Zum Vergleich ist in Abb. 4 noch die entsprechende Kurve b für den Fall 2 gezeichnet. Man erkennt hieraus, wie der exponentielle Abklingverlauf von Abb. 1 über Zwischenformen der Art 4a in die Gerade 4b übergeht, wenn das Intervall ($\varepsilon_1, \varepsilon_2$) größer wird. Bei 350° K, aber sonst unter den gleichen Voraussetzungen, ergibt sich der in Abb.

4c und d gezeichnete Verlauf. Man sieht, daß die beiden Kurven jetzt beinahe zusammenfallen, außer-

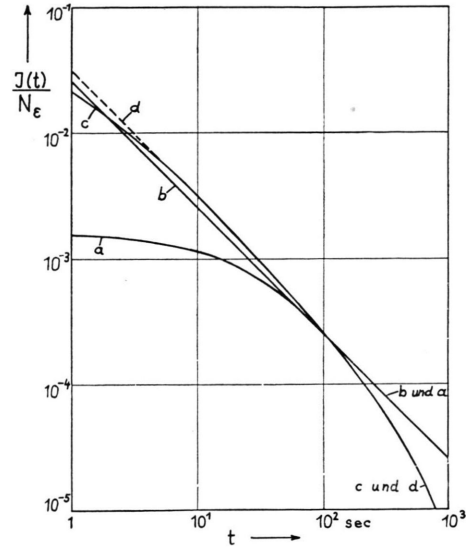


Abb. 4. Abklingverlauf der Emission für folgende Haftstellenverteilungen: $N_\varepsilon = \text{const}$ für $\varepsilon_1 < \varepsilon < \varepsilon_2$; $N_\varepsilon = 0$ für $\varepsilon < \varepsilon_1$ und $\varepsilon > \varepsilon_2$. Kurve a: $\varepsilon_1 = 0,55$ eV, $\varepsilon_2 = 0,75$ eV, $T = 300^\circ$ K; Kurve b: $\varepsilon_2 - \varepsilon_1 > 0,4$ eV, $T = 300^\circ$ K; Kurve c: $\varepsilon_1 = 0,55$ eV, $\varepsilon_2 = 0,75$ eV, $T = 350^\circ$ K; Kurve d: $\varepsilon_2 - \varepsilon_1 > 0,4$ eV, $T = 350^\circ$ K.

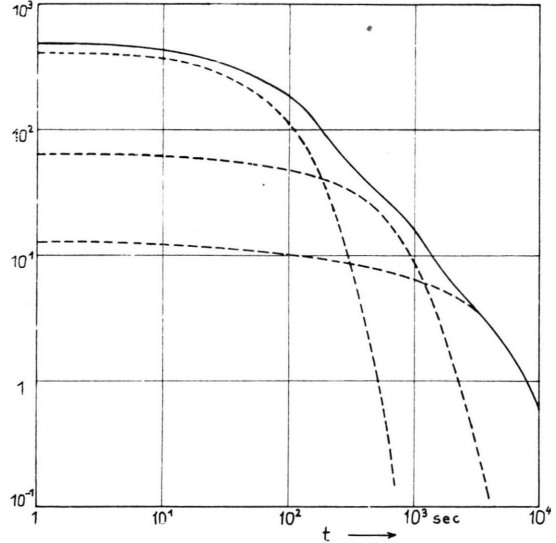


Abb. 5. Abklingen der Emission bei folgender Haftstellenverteilung: $N_\varepsilon = 1,6 \cdot 10^6$ (eV)⁻¹ für $0,58 < \varepsilon < 0,60$ eV; $0,36 < \varepsilon < 0,65$ eV; $0,68 < \varepsilon < 0,70$ eV; $T = 300^\circ$ K. Ordinate: Anzahl emittierter Elektronen pro Sekunde.

²⁵ Unter der Voraussetzung, daß N_ε nur in einem kleinen Intervall von ε wesentliche Beiträge liefert und dort als konstant angesehen wird, erhält man als Ergebnis der Rechnung nicht, wie in ³ angegeben, Gl. (7) bzw. (8), sondern Gl. (13).

Nur wenn das Intervall hinreichend groß ist, liefert Gl. (13) angenähert einen hyperbolischen Abklingverlauf. Näheres siehe in Abschnitt 4.

dem ist der Abfall steiler geworden. Auch dieses schnellere Abklingen der Emission bei höherer Temperatur wurde beobachtet⁵.

In den Abb. 5, 6 und 7 ist schließlich noch gezeigt, wie die Emission abklingt, wenn 3 Energieintervalle vorhanden sind, in denen besetzte Haftstellen vorkommen, und zwar für gleiche und verschiedene Werte von N_ε . Diese Kurven zeigen, wie empfindlich der Abklingverlauf von der Energieverteilung der Haftstellen in einem relativ kleinen Energieintervall abhängt. Andererseits bieten solche

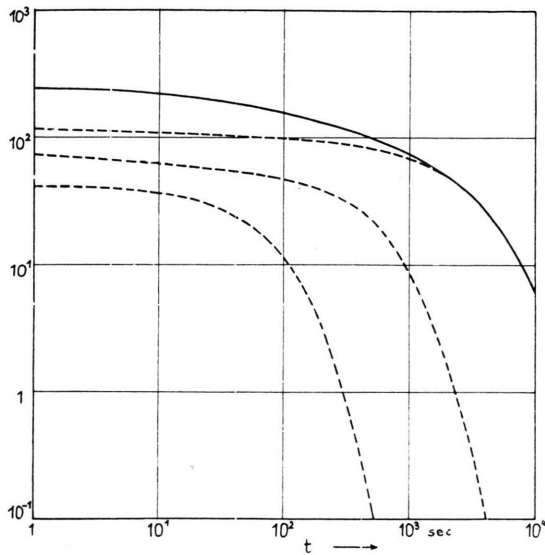


Abb. 6. Abklingen der Emission bei 300° K für den Fall:
 $N_\varepsilon = 1,6 \cdot 10^5 (\text{eV})^{-1}$ für $0,58 < \varepsilon < 0,60 \text{ eV}$;
 $N_\varepsilon = 1,6 \cdot 10^6 (\text{eV})^{-1}$ für $0,63 < \varepsilon < 0,65 \text{ eV}$;
 $N_\varepsilon = 1,6 \cdot 10^7 (\text{eV})^{-1}$ für $0,68 < \varepsilon < 0,70 \text{ eV}$.
 Ordinate: Anzahl emittierter Elektronen pro Sekunde.

Abklingkurven die Möglichkeit, die „Feinstruktur“ der Haftstellenverteilung in engen Bereichen näher zu untersuchen (siehe weiter unten).

Überblickt man diese Möglichkeiten, so wird klar, wie mannigfaltig der Emissionsverlauf beim Abklingen sein kann, besonders, wenn N_ε nicht mehr den bisher vorausgesetzten idealisierten Verlauf hat. Beispiele für einen Abklingverlauf nach einem der hier behandelten Gesetze findet man in großer Zahl in der Literatur^{1-7, 9}. Die z. B. von Kramer⁷ beobachtete Abhängigkeit des Abklingexponenten von der Vorbehandlung spiegelt somit nur die verschiedene Zahl und Besetzung der Haftstellen wider.

Aus obigem geht auch hervor, daß man aus einem unterschiedlichen Abklingverlauf des Nachstromes und der Photoelektronen keineswegs auf einen ver-

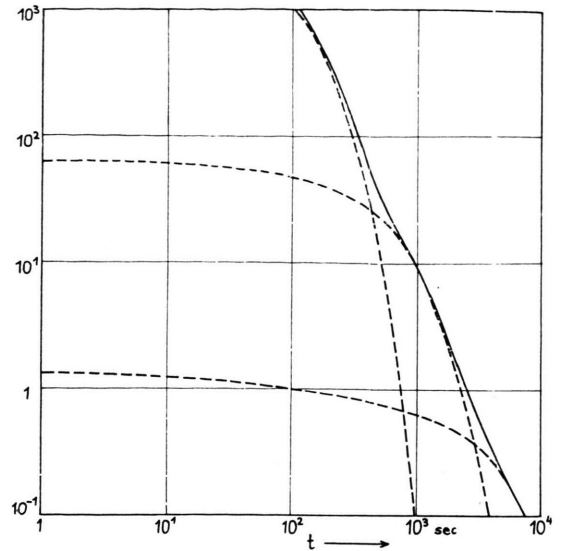


Abb. 7. Abklingen der Emission bei 300° K für den Fall:
 $N_\varepsilon = 1,6 \cdot 10^7 (\text{eV})^{-1}$ für $0,58 < \varepsilon < 0,60 \text{ eV}$;
 $N_\varepsilon = 1,6 \cdot 10^6 (\text{eV})^{-1}$ für $0,63 < \varepsilon < 0,65 \text{ eV}$;
 $N_\varepsilon = 1,6 \cdot 10^5 (\text{eV})^{-1}$ für $0,68 < \varepsilon < 0,70 \text{ eV}$.
 Ordinate: Anzahl emittierter Elektronen pro Sekunde.

schiedenen Emissionsmechanismus in beiden Fällen schließen darf, wie es zuweilen geschehen ist. Das andersartige Abklingen der Photoelektronen kann z. B. einfach dadurch zustande kommen, daß bei Belichtung tieferliegende Haftstellen für die Emission mit wirksam werden, deren Energieverteilung nun den Emissionsverlauf bestimmt.

Die Theorie der Glow-Kurven liefert direkt die Grundlagen zur Analyse der Thermoemissionskurven. Wir folgen hier wieder der Darstellung von Randall und Wilkins²⁶:

Bezeichnet man die Geschwindigkeit der Temperaturerhöhung mit β , d. h. setzt man:

$$dT = \beta dt, \quad (14)$$

so ergibt sich, wenn man zunächst nur eine Haftstellenart von der Tiefe ε annimmt:

$$J = n_0 \eta(T) \cdot \exp \left[-\int_0^T \frac{1}{\beta} s e^{-\varepsilon/kT} dT \right] \cdot s e^{-\varepsilon/kT}. \quad (15)$$

Bei Erhöhung der Temperatur steigt die Emission in einem gewissen Temperaturbereich, der durch die Größe von ε gegeben ist, zunächst exponentiell an, erreicht ein Maximum, fällt ab und erreicht, wenn alle Haftstellen geleert sind, den Wert Null. Das Maximum der Emission tritt bei einer Temperatur

²⁶ J. T. Randall u. M. H. F. Wilkins, Proc. Roy. Soc., Lond. A **184**, 366–389 [1945].

T_m auf, die etwas niedriger ist als die Temperatur, bei der die Wahrscheinlichkeit für die Befreiung eines Elektrons 1 pro Sekunde beträgt. Die Temperatur des Maximums ist in geringem Maße von der Geschwindigkeit der Erwärmung β abhängig, und zwar verschiebt sich das Maximum nach kleineren Temperaturen, wenn β kleiner wird. Liegt β in der Größenordnung von 1° pro Sekunde, so gilt in guter Näherung:

$$\varepsilon_T \approx 25 k T_m, \quad (16)$$

d. h., 50°K entsprechen rund $0,1 \text{ eV}$.

Liegen mehrere Haftstellenarten vor, so kommt die Thermoemissionskurve durch die Überlagerung der von den einzelnen Niveaus herrührenden Maxima zustande. Die Analyse der Kurve liefert also direkt die Energieverteilung der für die Emission wirksamen Haftstellen. Durch Messung des Abklingens bei Temperaturen, die jeweils etwas niedriger als T_m sind, läßt sich feststellen, ob die Maxima der Ausheizkurven einzelnen Termen oder breiteren Bereichen entsprechen²⁶. Durch Vergleich solcher Abklingkurven mit theoretisch berechneten (z. B. Abb. 5, 6, 7) läßt sich auch die „Feinstruktur“ der Haftstellenverteilung ermitteln.

Eine Übereinstimmung der bei der Photoemission gefundenen optischen Aktivierungsenergien ε_0 mit den thermischen Aktivierungsenergien ε_T ist wegen des Franck-Condon-Prinzips nicht zu erwarten. Näheres hierüber siehe bei Mott und Gurney²⁷.

Die oben angeführten mathematischen Gesetze gelten natürlich, wie schon betont wurde, für jede Art von aktivierten Prozessen, also auch für Chemosorption bzw. Rekristallisation oder Erholung, sie können also nicht als Beweis für die hier gegebene Deutung angesehen werden. Die letzteren Theorien würden aber sowohl die Anregung durch Bestrahlung wie auch die Parallele zwischen Nachstrom und Photoemission nur schwer erklären können.

Zahlreiche weitere Einzelheiten lassen sich auf Grund des hier beschriebenen Modells recht einfach deuten. Wahrscheinlich fällt darunter auch folgende Beobachtung, die von Kramer gemacht wurde²⁸: Nach der optischen Anregung von Nichtmetallen wurde gefunden, daß beim Ausheizen der Proben bei um so tieferen Temperaturen Maxima der Emis-

sion auftraten, je kürzer die Wellenlänge bei der Aktivierung war. Dies könnte man so verstehen, daß mit steigender Quantenenergie, also kürzerer Wellenlänge, bei der Bestrahlung in zunehmendem Maße auch höher liegende Haftstellen mit Elektronen besetzt werden, die dann gemäß Gl. (16) schon bei tieferen Temperaturen entleert werden. Eine Andeutung dieses Effektes für Metalle findet sich in der Arbeit von Seeger²⁹. Da die Bestrahlung in den obigen Versuchen bei Zimmertemperatur ausgeführt wurde, ist natürlich die Grenze nicht sehr scharf.

Die wesentlichsten Ergebnisse der bisherigen Untersuchungen werden also durch dieses einfache Modell befriedigend erklärt; zum Verständnis feinerer Einzelheiten wird man wohl, genau wie bei der Lumineszenz, Potentialkurvenschemata mit heranziehen müssen. Die Analogie zu Phosphoreszenzvorgängen dürfte hierbei wertvolle Hilfe leisten.

IV. Experimentelle Hinweise für die Richtigkeit dieser Deutung

Eine sichere Entscheidung darüber, ob die hier gegebene Deutung auf *alle* der unter I. beschriebenen Phänomene zutrifft oder ob nicht in einigen Fällen auch eine andere Erklärung richtig ist, kann jetzt noch nicht getroffen werden. In einigen Fällen konnte aber schon der Nachweis erbracht werden, daß das Vorhandensein von F-Zentren ursächlich mit der Elektronenemission verknüpft ist. Hier ist auf die Arbeiten von Bohun^{30, 31, 32} hinzuweisen³³, der, von derselben Grundannahme wie oben ausgehend, wohl als erster experimentelle Argumente für ihre Richtigkeit erbringen konnte. Besonders erwähnenswert ist seine Untersuchung der Thermoemission und Photoemission an NaCl³⁴. Die Ergebnisse lassen sich folgendermaßen zusammenfassen:

1. Unverfärbtes NaCl ergibt weder Photoemission bei Belichtung mit sichtbarem Licht noch Thermoemission.
2. Nach Verfärbung der Kristalle durch Röntgenstrahlen erhält man beim Erhitzen mehrere Maxima der Emission sowie bei Belichtung Photoemission.

²⁷ N. F. Mott u. R. W. Gurney¹⁷, S. 160—162.

²⁸ J. Kramer⁷, S. 644.

²⁹ K. Seeger⁹, S. 157, Fig. 3.

³⁰ A. Bohun, Czechosl. J. Phys. 4, 139—149 [1954].

³¹ A. Bohun, Czechosl. J. Phys. 4, 88 [1954].

³² A. Bohun, Czechosl. J. Phys. 4, 89—91 [1954].

³³ Ich danke Herrn Bohun für die frdl. Übersendung der Sonderdrucke, wodurch diese Arbeiten erst zu meiner Kenntnis gelangten.

³⁴ A. Bohun, Czechosl. J. Phys. 4, 91—93 [1954].

3. Es wurde versucht, die Maxima der Thermoemissionskurven den aus anderen Untersuchungen bekannten verschiedenen Zentren im NaCl zuzuordnen. — So verschwand z. B. die Photoemission bei Belichtung mit der Wellenlänge des F-Bandes, wenn die Kristalle vorher auf ca. 600°K erhitzt worden waren.

4. Sobald die Kristalle durch Erwärmung oder Belichtung entfärbt sind, verschwindet die Emission und tritt auch bei Erwärmung nicht mehr auf. Dieser Effekt läßt sich beliebig oft wiederholen.

Ähnliche Untersuchungen wurden von Bohun an vielen weiteren Nichtmetallen durchgeführt; alle Ergebnisse stehen in Übereinstimmung mit obiger Deutung. Die letzte Arbeit³⁵ befaßt sich mit der Elektronenemission an Kupfer; auch für diesen Fall wird angenommen, daß Haftstellen in dem oberflächlich gebildeten Cu_2O und CuO für die Emission verantwortlich sind.

Was den Mechanismus der Emission angeht, wird von Bohun³² angenommen, daß Zusammenstöße zweiter Art zwischen Excitonen und thermisch erregten Farbzentren, insbesondere an der Oberfläche des Kristalles, die Emission hervorrufen. Eine ähnliche Möglichkeit für den Emissionsmechanismus ergibt sich auf Grund einer unveröffentlichten theoretischen Arbeit von Ansbacher³⁶. Hiernach soll bei einem unelastischen Zusammenstoß zwischen einem angeregten Störstellenelektron und einem Leitungselektron das Leitungselektron die Anregungsenergie als kinetische Energie übernehmen können, während das Störstellenelektron in den Grundzustand zurückkehrt.

In eigenen Versuchen an NaCl konnten die Ergebnisse von Bohun bestätigt werden, insbesondere zeigte sich die gegenseitige Abhängigkeit von Thermoemission und Photoemission. So ergab röntgenverfärbtes NaCl ein deutliches Maximum der Emission bei 600°K ; hierbei verschwand die Färbung der Kristalle. Anschließende Belichtung im F-Band ergab nur eine geringe Emission. Umgekehrt erhielt man nach der Röntgenbestrahlung eine starke Photoemission bei Belichtung im F-Band, wobei wiederum die Kristalle entfärbt wurden. Danach trat beim Erwärmen bis über 600°K keine Emission mehr auf.

Weitere Untersuchungen sind notwendig, um die Richtigkeit der hier behandelten Deutung sicher-

zustellen. Besonders wertvoll dürften dabei Paralleluntersuchungen nach anderen Methoden sein, wie Phosphoreszenz- und Leitfähigkeitsmessungen. Eine erste Arbeit in dieser Richtung wurde kürzlich von Lepper³⁷ veröffentlicht. Dieser untersuchte an einigen Phosphoren gleichzeitig Elektronenemission und Lichtemission, insbesondere beim Erwärmen. Auf Grund der Versuchsergebnisse wird folgender Mechanismus für die Emission angenommen: Die Elektronen werden aus den Haftstellen zunächst in das Leitfähigkeitsband angehoben. Ein Teil der Elektronen, die sich in der Nähe der Oberfläche befinden, diffundiert in ein Oberflächenband, von wo die Elektronen unter erneuter thermischer Energieaufnahme aus dem Kristall austreten. — Wenn der Austritt der Elektronen über das Leitfähigkeitsband erfolgt, dann muß die äußere Austrittsarbeit (zur Definition vgl. ²⁴) eine große Rolle spielen: Es können nur solche Kristalle Elektronen emittieren, deren äußere Austrittsarbeit hinreichend klein ist. In diesem Zusammenhang ist es interessant, daß Bohun jedoch auch an AgCl (äußere Austrittsarbeit 3,5 eV) beim Erwärmen mehrere Maxima der Emission feststellte. — Der eigentliche Mechanismus der Emission ist also bis jetzt noch nicht geklärt. Hier müssen die weiteren Untersuchungen ansetzen. Auch die Untersuchung der gut bekannten Halbleiterkristalle (z. B. Ge) mit definierter Energieverteilung und Konzentration der Haftstellen dürfte hierzu wertvolle Ergebnisse beitragen können. — Abschließend sei noch auf eine kürzlich erschienene Arbeit von Seeger³⁸ hingewiesen, deren Ergebnisse ebenfalls für die hier behandelte Deutung sprechen. Die im gleichen Heft veröffentlichte Arbeit von Lohff und Raether³⁹ deutet zwar die Emission von im Vakuum mechanisch bearbeiteten Metalloberflächen auf Grund der Chemosorptionstheorie, jedoch lassen sich die Ergebnisse ebenso auf Grund der hier behandelten Deutung verstehen.

V. Konsequenzen der hier entwickelten Deutung

Sollte sich die oben behandelte Deutung der Erscheinungen weiter bestätigen, so darf man von der Anwendung dieser von Kramer begründeten Untersuchungsmethodik wertvolle Ergebnisse auf dem Ge-

³⁵ A. Bohun, Czechosl. J. Phys. **4**, 608, 1954.

³⁶ Zit. nach A. Haug in: W. Schottky, Halbleiterprobleme I, 1954, S. 239.

³⁷ J. Lepper, Z. Naturforsch. **10a**, 47—52 [1955].

³⁸ K. Seeger, Naturwiss. **42**, 66 [1955].

³⁹ J. Lohff u. H. Raether, Naturwiss. **42**, 66 [1955].

bierte der Festkörperphysik erwarten. Voraussetzung ist allerdings, daß zunächst der Emissionsmechanismus noch näher geklärt wird.

Hinsichtlich der mit dieser Untersuchungsmethode zu behandelnden Probleme sei hier nur auf einige wenige Punkte hingewiesen, die von besonderem Interesse sein dürften. Da ist zunächst die Möglichkeit zu nennen, auf diese Weise den Oberflächenzustand eines Festkörpers zu untersuchen. Man darf nach dem oben Gesagten wohl hoffen, daß diese Methode die Energieverteilung der Fehlstellen, und zwar speziell die an oder in der Nähe der Oberfläche, liefern kann. Denn in einem vorgegebenen Kristall entspricht ja eine bestimmte Aktivierungsenergie ε auch einer bestimmten Fehlstellenart. Die Zuordnung bestimmter Gitterfehler zu diesen Aktivierungsenergien wird zwar oft Paralleluntersuchungen nach anderen Methoden, insbesondere Leitfähigkeits- und Lumineszenzuntersuchungen, erforderlich machen; die besondere Bedeutung dieser Methode liegt aber darin, daß man nun auch Kenntnis über die Verteilung dieser Fehlstellen *in der Nähe der Oberfläche* erhält. Dies dürfte für die verschiedensten Gebiete auch von erheblichem praktischem Interesse sein. Hier seien nur 2 Beispiele genannt: die heterogene Katalyse, bei der die Elektronenbindung

an der Oberfläche des Katalysators eine wesentliche Rolle spielt^{40, 41}, und das Gebiet der Pulvermetallurgie, wo z. B. die sog. Sinteraktivität entscheidend von der Struktur der Oberfläche abhängt. — Auch für die Halbleiterforschung dürfte diese Methode von Interesse sein. — Ferner sollte man mit der Methode die Stabilität bestimmter Fehlstellen bei und nach den verschiedensten Vorbehandlungen untersuchen können (vgl. Abschnitt III). Auf die Möglichkeit der Untersuchungen an Metalloberflächen⁴² sowie bei Zerkleinerungsvorgängen⁴³ sei nur hingewiesen.

Gegenüber der Methode der Leitfähigkeitsmessung bestehen hier die Vorteile, daß keine Störungen durch Ionenleitung und bei Pulvern keine Kontaktschwierigkeiten auftreten, sowie, daß wegen der geringen Ströme Störungen durch Raumladungen wesentlich unwahrscheinlicher sind. Im Gegensatz zu Phosphoreszenzuntersuchungen ergibt sich die Möglichkeit, auch die große Zahl der nicht phosphoreszierenden Stoffe zu untersuchen.

Ich danke Herrn Dr. K. Sigwart für den ersten Hinweis auf diese Untersuchungsmethodik und die Anregung zu ihrer Bearbeitung; Herrn Harndza bin ich für die Ausführung der numerischen Rechnungen zu Dank verpflichtet. Für wertvolle Anregungen und Diskussionen gebührt mein besonderer Dank Herrn Prof. J. Jaumann, Köln.

⁴⁰ D. A. Dowden, J. Chem. Soc. **1950**, 242—265.

⁴¹ K. Hauffe, R. Glangu. H. J. Engell, Z. phys. Chem. **201**, 223—245 [1952].

⁴² J. Kramer, Metalloberfläche **4A**, 1—6 [1955].

⁴³ J. Kramer, Ber. dtsch. Keram. Ges. **30**, 204 [1953].

Über die Grenzen der Meßbarkeit kleiner Temperaturdifferenzen und Wärmemengen, dargestellt an einer Theorie der Thermonadel

Von R. DAHLBERG*

(Z. Naturforschg. **10 a**, 953—970 [1955]; eingegangen am 28. September 1955)

Nach einer kurzen Zusammenstellung von Verfahren, die die Herstellung von Thermoelementen mit geringer Wärmekapazität und -ableitung ermöglichen, werden Konstruktion und thermische Daten der vom Verfasser entwickelten mikroskopisch feinen „Thermonadeln“ wiedergegeben. Um die meßtechnischen Möglichkeiten dieser Thermonadeln beurteilen zu können, wird zunächst eine einfache Theorie des Thermoelementes als Wärmekraftmaschine entwickelt: Der Nutzeffekt wird definiert als der Quotient aus der durch Peltier- und Thomson-Effekt erzeugten elektrischen Energie und den durch die an der Meßstelle des Thermoelementes reversibel und irreversibel aufgenommenen Wärmemengen. Mit Hilfe eines „Arbeitsfaktors A “ (der ein Maß für die Qualität des Thermopaars ist) wird ein theoretischer und praktischer „Gütefaktor G bzw. \bar{G} “ als das Verhältnis des Nutzeffektes eines Thermoelementes zum Nutzeffekt einer Carnot-Maschine definiert. Dieses Verhältnis gibt an, um welchen Faktor der Nutzeffekt eines Thermoelementes „theoretisch“ und „praktisch“ hinter dem thermodynamisch größtmöglichen Nutzeffekt zurückbleibt. Aus der Tatsache, daß G niemals größer als 1 werden kann, wird eine obere Grenze für die Arbeitsfaktoren $A \leq 1$ und damit (in Abhängigkeit

* Karlsruhe (Baden), Speyererstr. 14 b.