

# Über die Desorption von positiven und negativen Ionen durch starke elektrische Felder

Von F. KIRCHNER und H. A. RITTER

Aus dem I. Physikalischen Institut der Universität Köln

(Z. Naturforsch. 11 a, 35–37 [1956]; eingegangen am 17. Oktober 1955)

An Hand von Beobachtungen über die Feldelektronenemission wird gezeigt, daß sich aus dünnen, auf Wolframeinkristallspitzen aufgedampften Kaliumchloridschichten, deren Schichtdicke größer ist, als dem Minimum der Elektronenaustrittsarbeit entspricht, durch positive Felder positive Kaliumionen, durch negative Felder negative Chlorionen „abreißen“ lassen; im ersten Fall erscheint die effektive Austrittsarbeit der Elektronen nach dem Abreißvorgang vergrößert, im zweiten Fall vermindert. Aus den dünnsten, vermutlich monomolekularen Kaliumchloridschichten, gelingt es dagegen mit den hier verwendeten Feldstärken nur, positive Ionen, aber keine negativen Ionen abzureißen; dies wird verständlich, wenn man beachtet, daß aus energetischen Gründen das Chlor in unmittelbarer Berührung mit der Wolframoberfläche nicht als Ion, sondern nur als neutrales Atom gebunden sein kann, weil seine Elektronenaffinität (3,79 eV) kleiner als die Austrittsarbeit des Wolframs (4,5 eV) ist.

Zur Deutung von früher untersuchten Abreißerscheinungen an gasbeladenen Wolframspitzen, die einer thermischen Nachbehandlung unterworfen waren, wird die Annahme vorgeschlagen, daß es sich bei den „Zentren“, die für die starken Intensitätsunterschiede im Feldelektronenemissionsbild solcher Schichten und für die Abreißerscheinungen verantwortlich sind, um überschüssige Metallatome handelt, die an bestimmten Stellen der Oberfläche der dünnen Oxyd- bzw. Carbidschicht eingebaut sind, mit der die gasbeladene Wolframoberfläche nach ihrer thermischen Nachbehandlung bedeckt ist.

Die Intensitätsverteilung der Feldelektronenemission, wie man sie nach Müller<sup>1</sup> an feinen Kristallspitzen von Wolfram und anderen hochschmelzbaren Metallen beobachten kann, wird bekanntlich stark durch Fremdstoffe beeinflußt, die sich auf der Metalloberfläche befinden. Bei sehr dünnen Schichten zeigt zwar das Emissionsbild die gleichen Symmetrieeigenschaften, die man an einer reinen Metalloberfläche erhält; es ist aber in seiner Intensitätsverteilung mehr oder weniger stark verändert und es erscheint außerdem je nach der Natur des Fremdstoffes bei größerer oder kleinerer Feldstärke wie das Elektronenemissionsbild der reinen Metallspitze, was man auf eine entsprechende Änderung der effektiven Elektronenaustrittsarbeit zurückführen kann. An aufgedampften Schichten von Barium und einigen anderen elektropositiven Metallen, die den Elektronenaustritt aus der Wolframspitze erleichtern, ist von Müller<sup>2</sup> schon vor längerer Zeit festgestellt worden, daß solche Schichten durch eine positive Gegenspannung, die etwas, aber nicht viel höher ist als die zur Beobachtung der Feldelektronenemission nötige Spannung, „abgerissen“ werden können; dieses Abreißen ist daran zu erkennen, daß gewisse Stellen des Feldelektronenbildes, die vorher hell erschienen, nach der Einwir-

kung der positiven Gegenspannung dunkel sind, also erheblich weniger Elektronen emittieren als die Umgebung. Ähnliche Abreißversuche, bei denen die infolge des Abreißvorganges dunkel gewordenen Flecken vorzugsweise an den Stellen auftraten, die vor der Einwirkung der positiven Gegenspannung im Elektronenbild besonders hell erschienen, sind im hiesigen Institut an solchen Fremdstoffschichten durchgeführt worden<sup>3</sup>, die durch Gasbeladung der Wolframoberfläche, und zwar mit Sauerstoff bzw. mit verschiedenen Kohlenwasserstoffen, und durch nachträgliche oder auch gleichzeitige Glühbehandlung der gasbeladenen Wolframspitze hergestellt wurden. Durch die Temperaturbehandlung der Spitze wurde dabei eine chemische Oberflächenreaktion eingeleitet, so daß das Metall der Kristallspitze mit dem adsorbierten Sauerstoff bzw. Kohlenstoff eine dünne Schicht von Oxyd bzw. Carbid bilden konnte. Die an diesen Schichten beobachteten Abreißerscheinungen wurden auf „Zentren“ zurückgeführt, die durch eine besonders kleine Abtrennungsarbeit der Elektronen gekennzeichnet sein müssen; auf die Frage nach der Natur dieser Zentren werden wir unten noch zurückkommen.

Im Rahmen einer eingehenden Untersuchung über die Adsorption von Kaliumchlorid und Kaliumjodid

<sup>1</sup> E. W. Müller, Erg. exakt. Naturw. 27, 290 [1953].

<sup>2</sup> E. W. Müller, Naturwiss. 29, 533 [1941].

<sup>3</sup> F. u. H. Kirchner, Z. Naturforsch. 10 a, 394 [1955].



an Wolfram mit Hilfe der Feldelektronenmission<sup>4</sup> wurden nun im hiesigen Institut weitere Abreißversuche auch an solchen aufgedampften dünnen Schichten durchgeführt, die aus stark polaren Molekülen bestehen. Dabei hat sich Folgendes ergeben: Aus sehr dünnen, vermutlich monomolekularen Kaliumchloridschichten – bei denen übrigens der Elektronenaustritt gegenüber der reinen Wolframoberfläche so erleichtert ist, daß die zur Erzielung eines Gesamtelektronenstroms von  $3 \cdot 10^{-7} \text{ A}$  erforderliche negative Spitzenspannung um ca. 20% niedriger ist als bei der reinen Wolframspitze – lassen sich positive Kaliumionen schon durch eine positive Gegenspannung abreißen, die nur 65% der für einen Elektronenemissionsstrom der reinen Wolframspitze von  $3 \cdot 10^{-7} \text{ A}$  erforderlichen Spitzenspannung beträgt; die zugehörige „Abreißfeldstärke“ beträgt demnach nur etwa  $2,1 \cdot 10^7 \text{ V/cm}$  (vgl. Abb. 1\*, 2 und 3). Nach dem Abreißen des Kaliums ist die mittlere Austrittsarbeit der Elektronen größer als an einer reinen Wolframoberfläche; dieser Anstieg der Austrittsarbeit muß offenbar auf den Einfluß des noch auf der Metalloberfläche verbliebenen Chlors zurückgeführt werden. Da es sich beim Kaliumchlorid-Molekül um ein ausgesprochenes Dipolmolekül handelt, lag es nahe, zu prüfen, ob bei negativer Spitzenspannung auch negative Chlorionen abgerissen werden können. Dies konnte in der Tat nachgewiesen werden – aber nicht an den dünnsten, vermutlich monomolekularen Kaliumchloridschichten, sondern nur an solchen, deren Dicke etwa 2- bis 3-mal so groß war. An solchen etwas dickeren Schichten ist die effektive Elektronenaustrittsarbeit so erheblich viel größer als an den dünnsten Schichten, daß sie bis zu einer negativen Spitzenspannung von ca. 80% der Betriebsspannung der reinen Wolframspitze (vgl. oben) überhaupt noch keine merkliche Feldelektronenemission liefern. Steigert man aber die Spannung über den erwähnten Betrag vorsichtig noch etwas weiter, dann erscheint ganz plötzlich ein sehr helles Emissionsbild, das schon bei sehr niedriger Spannung die normale Helligkeit zeigt, also auf eine starke Erniedrigung der Austrittsarbeit schließen läßt (Abb. 4 und 5). Die Beschleunigungsspannung, die jetzt zur Erzielung eines Gesamtelektronenstroms von  $3 \cdot 10^{-7} \text{ A}$  notwendig ist, beträgt nur 34% der entsprechenden Betriebsspannung der reinen Wol-

ramspitze. Die starke Erniedrigung der effektiven Austrittsarbeit muß offenbar darauf zurückgeführt werden, daß infolge des Abreißens von negativen Chlorionen eine Oberflächenschicht mit einem mehr oder weniger starken Kalium-Überschuß entstanden ist. Andererseits wird die Tatsache (vgl. oben), daß sich aus den dünnsten, vermutlich monomolekularen Kaliumchloridschichten mit den hier verwendeten mäßig hohen Feldstärken überhaupt keine negativen Chlorionen abreißen ließen, verständlich, wenn man beachtet, daß das Chlor in unmittelbarer Berührung mit der Wolframoberfläche schon aus energetischen Gründen nicht als negatives Ion, sondern nur als neutrales Atom adsorbiert sein kann, weil nämlich seine Elektronenaffinität (3,79 eV) kleiner als die Austrittsarbeit des Wolframs (4,5 eV) ist.

Aus solchen Schichten, aus denen durch negative Aufladung der Spitze negative Chlorionen abgerissen worden waren, die also Kalium im Überschuß enthielten, konnten übrigens durch Anlegen einer positiven Spitzenspannung wieder Kaliumionen desorbiert werden. Die dafür erforderliche Feldstärke war allerdings etwa 3-mal so hoch, nämlich  $6,4 \cdot 10^7 \text{ eV}$ , wie an den dünnsten Schichten ohne Kaliumüberschuß. Um diesen auffallenden Unterschied in den Abreißfeldstärken anschaulich zu erklären, kann man vielleicht annehmen, daß die Adsorption der „ersten Schicht“ von aufgedampften Kaliumchloridmolekülen so erfolgt, daß die Chloratome an der Metalloberfläche haften, während die Kaliumionen außen sitzen. In dieser Anordnung würde nämlich der Abstand der Kaliumionen von der Metalloberfläche wegen der neutralen Zwischenschicht der Chloratome erheblich größer sein als bei unmittelbarer Berührung des Kaliums mit der Wolframoberfläche, so daß die vom äußeren Feld beim Abreißen der Kaliumionen zu überwindende Bildkraft erheblich verringert sein würde. Berechnet man übrigens die Bildkraftfeldstärke für denjenigen Abstand, der dem kürzesten Abstand ( $2r = 4,6 \text{ \AA}$ ) im Kristallgitter des Kaliummetalls entspricht<sup>5</sup>, so erhält man  $6,6 \cdot 10^7 \text{ eV}$ , also ungefähr den Wert, den das Experiment für die Schichten mit Kaliumüberschuß ergeben hat. Wir möchten aber aus dieser Übereinstimmung noch keine weiteren Schlüsse ziehen, bevor nicht die Abreißfeldstärken an reinen Kaliumschichten gemessen sind.

Die Erfahrungen über die Elektronenemission

<sup>4</sup> H. A. Ritter, Kölner Dissertation 1955.

\* Abb. 1–5 auf Tafel S. 36 a.

<sup>5</sup> F. u. H. Kirchner, I. c.<sup>3</sup>, S. 399.

und Felddesorption, die wir an den aufgedampften und übrigens auch an thermisch nachbehandelten Kaliumchlorid-Schichten gemacht haben, lassen nun aber auch einen Schluß über die Natur der „Zentren“ zu, die wir bei der Beschreibung unserer früheren Abreißversuche an dünnen, durch thermische Nachbehandlung von gasbeladenen Wolframspitzen erzeugten Oxyd- und Carbidschichten für die starken Intensitätsunterschiede im Feldelektronenbild und für die Abreißerscheinungen verantwortlich gemacht haben. Zwar handelt es sich beim Oxyd und Carbid des Wolframs nicht um „heteropolare“ Verbindungen wie bei den Alkalihalogeniden; aber es kann doch kein Zweifel darüber bestehen, daß die durch elektrische Felder abgerissenen positiven Ionen auch in diesem Falle Metallionen, also Wolframionen, und nicht etwa positive Sauerstoffionen oder Kohlenstoffionen sind.

Die Frage freilich, ob es sich bei den im Felde ionisierten und dann als Ionen abgerissenen Wolframatomen um normale Gitterbausteine des Oxyds bzw. Carbids handelt oder um überschüssige Metallatome, die als Folge der thermischen Vorbehandlung der Schichten an bestimmten Stellen der Kristallgitteroberfläche eingebaut und leichter ionisierbar sind als die als normale Gitterbausteine eingebauten Metallatome, läßt sich noch nicht mit Sicherheit entscheiden; für die letztere Annahme scheint aber die Tatsache zu sprechen, daß die von uns beschriebenen sehr starken Änderungen der Intensitätsverteilung der Feldelektronenemission infolge der Einwirkung positiver Gegenfelder nur nach

einer bestimmten thermischen Vorbehandlung der gasbeladenen Schichten eintraten und daß die zur Erzielung dieser Änderungen erforderliche Feldstärke verhältnismäßig gering, nämlich nur etwa 1,5- bis 2-mal so groß war wie die zur Erzielung des normalen Feldemissionsstroms (vgl. oben) erforderliche Feldstärke, also etwa  $5 - 8 \cdot 10^7$  eV.

Als wahrscheinliche Deutung möchten wir deshalb die Annahme vorschlagen, daß es sich bei den „Zentren“, die wir für die charakteristische, im Falle des Oxyds stark von der thermischen Vorbehandlung abhängige Intensitätsverteilung der Feldelektronenemission (vgl. z. B. I. c.<sup>3</sup>, Abb. 3) sowie für die beobachteten Abreißerscheinungen verantwortlich gemacht haben, um Überschuß-Metallatome handelt, die an bestimmten Stellen der Oberfläche der bei der thermischen Nachbehandlung der gasbeladenen Wolframspitze entstehenden dünnen Oxyd- bzw. Carbidschichten eingebaut sind und die erheblich leichter Elektronen abgeben können als die normalen Gitteratome des Oxyds bzw. Carbids. Diese Annahme steht übrigens auch nicht im Widerspruch zu den inzwischen veröffentlichten, in kriostallographischer Hinsicht besonders interessanten Versuchsergebnissen von Drechsler u. Mitarbb.<sup>6</sup> über den durch starke elektrische Felder erzwungenen Abbau des Metallkristallgitters selbst und zu den Versuchsergebnissen von Müller<sup>7</sup> über die Felddesorption von adsorbierten Sauerstoffschichten, die nicht thermisch vorbehandelt wurden und bei denen mit erheblich höheren Feldstärken operiert wurde.

<sup>6</sup> M. Drechsler, G. Pankow u. R. Vanselow, Z. Phys. Chem., N. F. 4, 249 [1955].

<sup>7</sup> E. W. Müller, Z. Elektrochem. 59, 372 [1955].

## Das Fließgesetz vielkristalliner Metalle

Von U. DEHLINGER, J. DIEHL und J. MEISSNER

Aus dem Institut für Theoretische und Angewandte Physik der Technischen Hochschule und dem Max-Planck-Institut für Metallforschung, Stuttgart  
(Z. Naturforschg. 11 a, 37-41 [1956]; eingegangen am 17. November 1955)

Allgemeine lineare Gesetze für die Geschwindigkeit der plastischen Formänderung und für den Zusammenhang zwischen Spannung und Dehnung. — Bei isotropem Verfestigungszustand Inkremententheorie nach Prager. — Experimentelle Nachprüfung durch Zug-Torsions-Versuche mit beliebiger Drehung der Achsen des Spannungstensors. — Für Al Bestätigung der Pragerschen Formeln bis zu einer Dehnung von 9%. Dagegen für  $\alpha$ -Messing Anisotropie des Verfestigungszustands. — Erklärung dieses Unterschieds aus Einkristallversuchen und aus der Theorie der Versetzungen.

Das Fließen der Metalle ist ein irreversibler Vorgang, der sich einer unter den gegebenen Verhältnissen reversiblen elastischen Formänderung

überlagert. In der allgemeinen Fließtheorie wird angenommen, daß die Fließformänderung groß ist gegenüber der elastischen, während sie in der bekannt-