

## Über die Feldstärkeabhängigkeit der Winkelverteilung feldemittierter Elektronen und Ionen

H. D. BECKEY, J. DAHMEN und H. KNÖPPEL

Institut für Physikalische Chemie der Universität Bonn  
(Z. Naturforsch. **21 a**, 141—152 [1966]; eingegangen am 22. Juli 1965)

*Herrn Professor J. MATTAUCH zum 70. Geburtstag gewidmet*

The angular distribution of atoms and molecules field ionized at Platinum tips is determined. First, with negative polarity of the tip the angular distribution of the field emitted electrons is measured in order to determine the radius of curvature and the shape of the tip, using calculations of DRECHSLER and HENKEL<sup>2</sup>.

Then the angular distribution of field ionized Argon is measured at a tip temperature of about 400 °K. The curve agrees qualitatively with one derived from GOMER's<sup>6</sup> equations on field ion currents as a function of field strength.

In contrast with this curve which shows a continuous decay with polar angle, the angular distribution curve of field ionized n-hexane, acetone, water and methanol shows a side-maximum lying at a polar angle of about 40°. This is explained as the consequence of adsorption and particle supply phenomena.

Das Ziel dieser Arbeit war es, die Winkelverteilung der an Platinspitzen feldemittierten Ionen als Funktion der Feldstärke zu bestimmen. Diese Problemstellung ist von Bedeutung für die Feldionen-Massenspektrometrie. Experimentell war beobachtet worden, daß in Feldionen-Massenspektrometern bei Erhöhung der Feldstärke an der Emissions-Spitze der am Detektor des Massenanalysators gemessene Ionenstrom nicht proportional zu dem an der Emissionspitze gebildeten Gesamtionenstrom zunimmt. Zum Teil ist dieser Befund auf ionenoptische Eigenschaften des fokussierenden Linsensystems zurückzuführen, zum Teil jedoch auch auf die Änderung der Winkelverteilung feldemittierter Ionen mit der Feldstärke.

Darüber hinaus ist es von allgemeinerem Interesse, im Rahmen von Untersuchungen über Feldemissionsphänomene festzustellen, welche Unterschiede in der Winkelverteilung bei der Feldionisation von inerten und stark adsorbierbaren bzw. kondensierbaren Gasen bestehen. Die Winkelverteilung feldemittierter Elektronen war schon vorher eingehend von DYKE et al.<sup>1</sup> sowie DRECHSLER und HENKEL<sup>2</sup> experimentell und theoretisch untersucht worden. In der vorliegenden Arbeit dienten Untersuchungen über die Feldemission von Elektronen in erster Linie dazu, Auskunft über die Gestalt der Emissionsspitze sowie deren Oberflächenzustand bezüglich adsorbierter Restgase zu gewinnen.

### Experimentelles

#### 1. Meßröhre (Abb. 1)

Die Meßröhre besteht aus einem birnenförmigen Glaskolben K, der das Meßsystem (Auffängersystem) M enthält, und dem auswechselbaren Spitzenträger S. Beide sind durch einen Flansch aus V2A-Stahl über einen Silberdichtungsring vakuumdicht miteinander verbunden. Meßröhre und Spitzenträger sind aus Kovar-Glas gefertigt, die beiden Teile des Flansches sind über Übergangsstücke aus Vaconmetall an die Glasteile der Meßröhre angeschmolzen.

Das Auffängersystem M wird von 10 konzentrischen Ringen aus V2A-Draht von 1 mm Drahtstärke gebildet, die insgesamt die Oberfläche einer Halbkugelschale, in deren Mittelpunkt sich die Emitterspitze E befindet, darstellen. Die Drahringe sind mit keramischen Isolatoren auf einem Tragegestell T in einem Abstand, der einer Polarwinkeldifferenz von 10 Winkelgraden entspricht, befestigt. Die Mittelelektrode (Polarwinkel  $\theta=0$ ) bildet ein V2A-Scheibchen von 8 mm Durchmesser. Der Durchmesser des größten Ringes ( $\theta=90^\circ$ ) beträgt 88 mm, der des kleinsten 13 mm. Der einem Polarwinkel  $\theta=40$  Winkelgrad entsprechende Ring ist in 2 Halbringe aufgetrennt. Das Meßsystem umfaßt einen Polarwinkelbereich von 0 bis 100 Winkelgraden, die maximale Winkelauflösung beträgt 10 Grad.

Der Spitzenträger ist gleichzeitig als Kühlfinger für die Umgebung der Spitze ausgebildet und trägt an seinem unteren, spitzennahen Ende außer den Durchführungen der Spitzenträgerelektroden eine auf einen Glasschliff aufgepaßte Aluminiumhülse H, die mit

<sup>1</sup> W. P. DYKE et al., J. Appl. Phys. **24**, 570 [1953].

<sup>2</sup> M. DRECHSLER u. E. HENKEL, Z. Angew. Phys. **6**, 341 [1954].



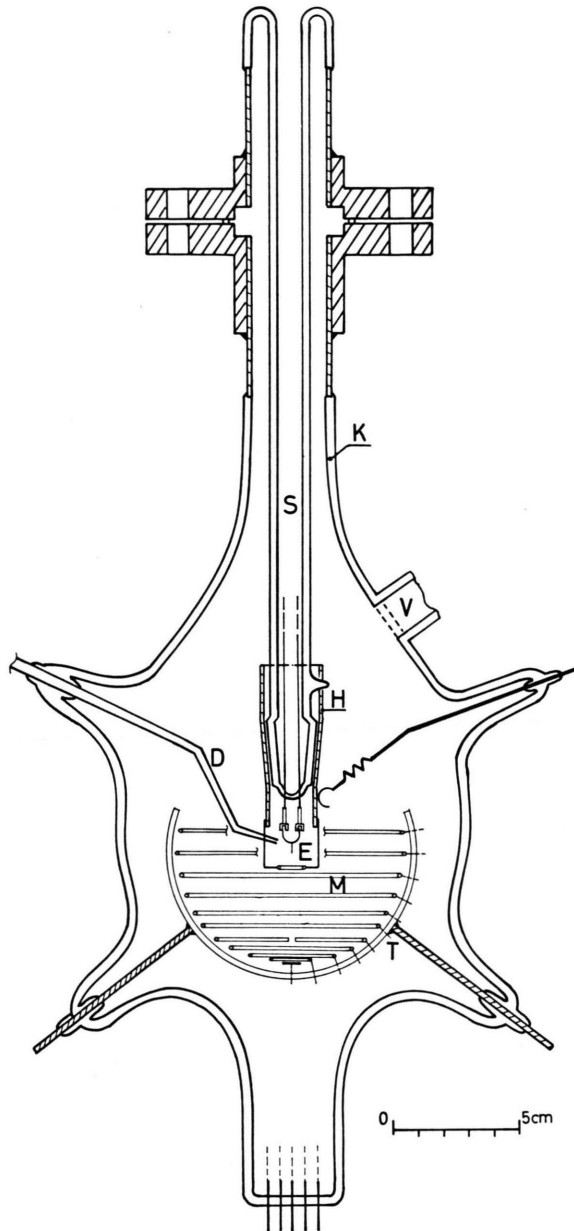


Abb. 1. Meßröhre mit Auffängersystem.

einem Drahtring von 12 mm Durchmesser die Gegenelektrode zur Spitze bildet. Mit einer Feder kann durch eine Drahtdurchschmelzung der Kontakt zur Gegenelektrode von außen hergestellt werden.

Die Innenwand der Meßröhre ist zur Vermeidung statischer Aufladung und zur Abschirmung von Störfeldern mit einem elektrisch leitenden Graphitbelag versehen, der über einen Federkontakt leitend nach außen geführt ist.

Testgase können durch eine Gaseinlaßdüse D unmittelbar auf die Emitterspitze geleitet werden.

## 2. Vakuumapparatur

Die Meßröhre wird über den Pumpstutzen V mit einer 2-stufigen Quecksilberdiffusionspumpe aus Glas über 2 Glaskühlfallen und ein Kugelschliffventil, das von außen magnetisch betätigt werden kann, evakuiert. Um ein Vakuum von  $5 \cdot 10^{-7}$  Torr zu erreichen, wird die Meßröhre einschließlich der zwischen Diffusionspumpe und Meßröhre liegenden Kühlfalle und des Kugelschliff-Ventils 12 Stunden lang bei  $350^\circ\text{C}$  in einem elektrisch beheizten Ofen ausgeheizt.

Das erreichte Vakuum wird mit einem Bayard-Alpert-Ionisationsmanometer „Speedivac IG-3 H“, der Druck der Probengase vor der Messung mit einem Penning-Vakuummeter gemessen.

Eine weitere Vakuumapparatur dient als Hilfsapparatur, um durch Expansion verschieden großer Gasmenngen unter sauberen Bedingungen definierte Gasdrücke der Versuchssubstanzen einstellen zu können. Die Hilfsapparatur ist über einen Hahn und eine Kapillare zur weiteren Druckdrosselung mit einer Gaseinlaßdüse in der Meßröhre verbunden.

## 3. Messung der Auffängerströme

Die Auffängerströme werden über einen 22-poligen keramisch isolierten Schalter mit 2 Ebenen als Spannungsabfall an einem Hochohmwiderstand ( $10^5$  Ohm,  $10^8$  Ohm, 5%) von einem Gleichspannungsverstärker „Knick 8s“ gemessen und mit einem Kompensationschreiber „Speedomax“ registriert.

Mit den Kontakten der 1. Schalterebene werden die einzelnen Meßstellen (Auffängerringe) abgetastet, wobei zwischen jeder Meßstellung eine Prüfstellung zur Kontrolle des Verstärkernullpunktes liegt; die synchron mitlaufende 2. Schalterebene legt alle Meßstellen, ausgenommen die von Ebene 1 gerade angetastete Meßstelle, gemeinsam auf Erdpotential.

Bei den beiden, einem Polarwinkel  $\theta = 40$  Grad entsprechenden Auffänger-Halbringen, ermöglicht eine Relaischaltung sowohl die Einzelmessung der Auffängerströme, als auch eine Messung des Summenstroms durch galvanische Verbindung der beiden Halbringe.

Die untere Grenze der Nachweisempfindlichkeit der Strommeßapparatur liegt bei  $10^{-12}$  A.

## Bestimmung von Gestalt und Radius der Emissionsspitzen

Die Potential- bzw. Feldstärkeverteilung für experimentell beobachtete Spitzenformen kann z. Zt. nur mittels geeigneter Modellvorstellungen potentialtheoretisch berechnet werden. In dieser Arbeit wurden die Berechnungen von DRECHSLER und HENKEL<sup>2</sup> benutzt, da man dann zur Beschreibung der Spitzenform außer dem Krümmungsradius am Scheitel der Spitze nur noch einen weiteren Parameter, den Formfaktor  $\alpha$ , zur Beschreibung der Spitzenform braucht. Diese Autoren benutzten die Superposition

des Potentials eines Hyperboloids mit dem einer Kugel, wobei Kugelmittelpunkt und Mittelpunkt des Krümmungskreises am Scheitel des Hyperboloids zusammenfallen.

Der Formfaktor  $\alpha$  gibt den Anteil des Kugelpotentials am Gesamtpotential als Bruchteil von 1.

Aus der Potentialverteilung ergibt sich die Feldstärkeverteilung in Abhängigkeit vom Polarwinkel  $\Theta$  und Formfaktor  $\alpha$ .

Als brauchbare Näherung für die Scheitelfeldstärke  $F_0$  für  $\Theta = 0$  gilt die Beziehung:

$$F_0 = V/5r$$

( $V$  = angelegte Spannung,  $r$  = Spitzenradius).

Aus der Feldstärkeverteilung berechneten DRECHSLER und HENKEL<sup>2</sup> die Abhängigkeit des Emissionsstromes von der Scheitelfeldstärke  $F_0$  und vom Polarwinkel  $\Theta$  auf Grund der FOWLER-NORDHEIM-Theorie. Dabei wurden Oberflächen einheitlicher Austrittsarbeit zugrunde gelegt. Die Kurven wurden für verschiedene Formfaktoren  $\alpha$  angegeben. Diese Kurven wurden in der vorliegenden Arbeit benutzt, um durch Vergleich mit den experimentell gewonnenen Kurven die Formfaktoren zu gewinnen. Die Annahme etwa gleicher Austrittsarbeit an der gesamten Spitzenoberfläche wurde dadurch gerechtfertigt, daß die Experimente nicht unter Ultrahochvakuumbedingungen durchgeführt wurden, so daß sich eine ziemlich einheitliche Schicht adsorbierter Restgase auf der Spitze bildete. Dieser Zustand war beabsichtigt, weil die Verhältnisse denen eines Feldionen-Massenspektrometers ähneln sollten, in dem die Spitze sowohl von Restgasen als auch von einigen  $10^{-4}$  Torr des Meßgases umgeben ist.

Der Krümmungsradius der Spitze wurde nach dem zuerst von MÜLLER<sup>3</sup> angegebenen Verfahren durch Messung der Spannung  $V$ , die für eine Gesamtelektronenemission von  $10^{-5}$  A erforderlich ist, bestimmt. Hierbei wurde die von DRECHSLER und HENKEL<sup>2</sup> verbesserte Näherungsformel für die Radiusbestimmung,  $r = 0,0074 \cdot V^{3/2}$  bzw. das dort abgebildete Nomogramm benutzt. Die abgelesenen Werte wurden über die Beziehung

$$r_{Pt} = (\Phi_W^2 / \Phi_{Pt}^2) r_W \quad (\Phi = \text{Austrittsarbeit})$$

von Wolfram- auf Platinspitzen umgerechnet.

Nach der Bestimmung des Spitzenradius wurden die Feldelektronenströme auf den verschiedenen Auffängern der Meßröhre gemessen. Die Ströme wurden

auf gleiche Auffängerfläche umgerechnet und auf die Intensität des mittleren Auffängers (Polarwinkel  $\Theta = 0$ ) normiert. Aus der Winkelverteilung der Feldelektronenströme ergab sich die Spitzenform.

Die Messungen der Emissionsstromverteilung wurden bei einer Scheitelfeldstärke von  $F_0 = 4 \cdot 10^7$  V/cm durchgeführt, um eine direkte Vergleichsmöglichkeit mit der von DRECHSLER und HENKEL berechneten Verteilung zu erhalten. Abb. 2 zeigt die bei 6 verschiedenen Platinspitzen beobachteten Emissionsstromverteilungen. Weiterhin sind dort die berechneten Kurven<sup>2</sup> für die Formfaktoren  $\alpha = 0$  (Hyperboloid) und  $\alpha = 0,1$  eingetragen. Die vor Versuchsbeginn bei schwacher Rotglut getemperten Spitzen befanden sich während der Emissionsmessung etwa auf Zimmertemperatur.

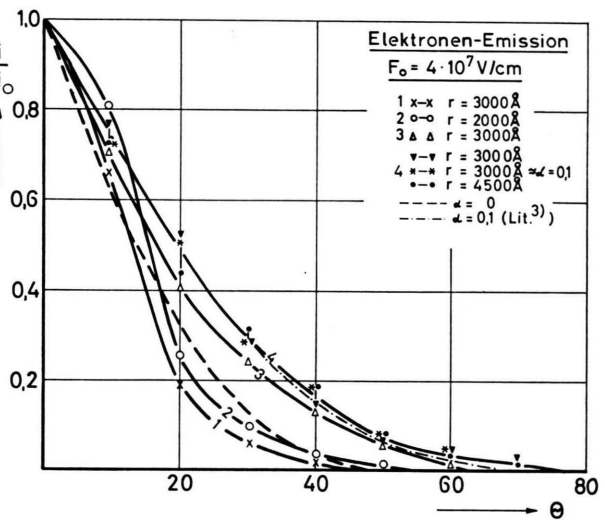


Abb. 2. Gemessene Stromverteilungskurven der Elektronenemission von 6 verschiedenen Platinspitzen. (Ersetze Lit.<sup>3</sup> in Abb. 2 durch Lit.<sup>2</sup>.)

Die zu Kurve 4 zusammengefaßten Meßwerte für drei verschiedene Spitzen stimmen recht gut mit der theoretischen Kurve für  $\alpha = 0,1$  überein, eine leichte Abweichung tritt ab Winkel  $\Theta > 30^\circ$  in Richtung höherer  $i/i_0$ -Werte ein, während Kurve 3 im Bereich  $\Theta > 40^\circ$  mit der theoretischen Kurve für  $\alpha = 0,1$  übereinstimmt. Die experimentellen Verteilungen 1 und 2 stimmen mit keiner theoretischen Kurve überein, was auf anomale Spitzenformen zurückgeführt wird. Derartige Spitzen wurden nicht für Feldionen-emissions-Experimente verwendet.

Eine Beeinflussung der Emission durch Variation der Austrittsarbeit über die Emitterfläche, wie sie aus Abbildungen im Feldelektronen-Mikroskop be-

<sup>3</sup> E. W. MÜLLER, *Ergebn. exakt. Naturwiss.* 27, 290 [1953].

kannt ist, ist nicht erkennbar. Die Spitzen müssen daher auf Grund einer gleichmäßig über die Emitterfläche verteilten Adsorptionsschicht aus dem Restgas der Apparatur eine Oberfläche von relativ homogener Austrittsarbeit haben. In Übereinstimmung mit Untersuchungen von SCHMIDT<sup>4</sup> ergeben die vorliegenden Messungen für Platinspitzen eine hyperboloidförmige Gestalt. Verteilungen, die Spitzenformen mit einem Formfaktor  $\alpha > 0,15$  entsprechen, wurden nicht beobachtet.

In der von DYKE et al.<sup>5</sup> gemessenen Winkelverteilung der Feldelektronen-Emissionsstromdichte tritt die starke Abhängigkeit der Emission von der Austrittsarbeit verschiedener Kristallflächen deutlich hervor. Hierbei handelte es sich jedoch um verrundete Spitzen ohne Adsorptionsschichten, so daß die Versuchsbedingungen stark von den hier vorliegenden abwichen.

Die von DYKE et al. angenommene Winkelabhängigkeit der Emission für eine Oberfläche homogener Austrittsarbeit wird jedoch durch die vorliegenden Messungen bestätigt.

## Winkelverteilung der Feldionen-Emission

### 1. Theorie

Der an einer Metallspitze vom Krümmungsradius  $r$  durch Feldionisation von Atomen gebildete Ionenstrom wurde von MÜLLER<sup>6</sup> für hohe Feldstärken (Ionisierungswahrscheinlichkeit  $W \cong 1$ ) und von GOMER<sup>7</sup> sowohl für niedrige als auch für hohe Feldstärken berechnet. Nach GOMER gilt bei beliebigen

Feldstärken:

$$i = e N k_i / (k_i + k_d), \quad (1)$$

wobei  $i$  den Ionenstrom,  $e$  die Elementarladung,  $N$  die Zahl der pro sec auf die Spitze auftreffenden neutralen Atome,  $k_i$  die Geschwindigkeitskonstante für Feldionisation und  $k_d$  die Zahl der aus der Ionisierungszone der Spitze durch Diffusion entweichenden Atome bedeutet. Die von GOMER<sup>7</sup> abgeleiteten Größen  $N$ ,  $k_i$  und  $k_d$  lauten nach Berücksichtigung von Druckfehlerkorrekturen in Gl. (46) und (50) von Ref. 7 und Einführung von Zusatzgliedern für Moleküle mit permanentem Dipolmoment:

$$\begin{aligned} N &= \frac{2 \pi r^2 p}{(2 \pi m k T)^{1/2}} [1 + (a F^2 + 2 P F) / 3 k T], \\ k_i &= (k T r / 2 (I - \Phi) (P + a F))^{1/2} \\ &\quad \cdot \exp - [2 (I - \Phi) (P + a F) / r k T] \tau^{-1}, \\ k_d &= 2 (k T)^{3/2} / r m^{1/2} (P F + a F^2) \end{aligned}$$

( $a$  = Polarisierbarkeit,  $P$  = permanentes Dipolmoment,  $F$  = Feldstärke,  $r$  = Spitzenradius,  $p$  = Gasdruck,  $T$  = Temperatur,  $e$  = Elektronenladung,  $k$  = BOLZMANN-Konstante,  $m$  = Molekulargewicht,  $\Phi$  = Austrittsarbeit,  $I$  = Ionisierungsenergie,  $\tau$  = mittlere Lebensdauer bezüglich Feldionisation).

Die Lebensdauer eines Moleküls gegenüber Ionisation am Ort  $d$  mit der Feldstärke  $F$  ist:

$$\tau = (\nu D(d))^{-1},$$

wobei  $\nu$  die Frequenz bedeutet, mit der das Elektron gegen den Molekülpotential-Wall anläuft ( $\nu \cong 10^{16}$  sec<sup>-1</sup>), und  $D(d)$  die Tunnelwahrscheinlichkeit darstellt. Nach GOMER<sup>7</sup> ergibt sich folgende Näherungsgleichung für die Tunnelwahrscheinlichkeit,

$$D_{(d)} \cong \exp[-6,8 \cdot 10^7 (I^{1/2}/F) \cdot (1 - 7,6 \cdot 10^{-4} (Z F)^{1/2}/I)^{1/2}],$$

wobei  $Z$  die effektive Kernladungszahl bedeutet.

Setzt man diese Beziehung in Gl. (1) ein, so erhält man den Feldionenstrom bei beliebigen Feldstärken:

$$\begin{aligned} \frac{1}{i} &= \frac{\sqrt{2 \pi m k T}}{2 \pi r^2 p e \left(1 + \frac{2 P F + a F^2}{3 k T}\right)} \left[ 1 + \frac{2 (k T)^{3/2}}{r m^{1/2} (P F + a F^2)} \cdot \nu^{-1} \cdot \left( \frac{k T r}{2 (I - \Phi) (P + a F)} \right)^{-1/2} \cdot \exp \frac{2 (I - \Phi) (P + a F)}{k T r} \right. \\ &\quad \left. \cdot \exp \frac{6,8 \cdot 10^7 I^{1/2}}{F} \left( 1 - \frac{7,6 \cdot 10^{-4}}{I} \sqrt{Z F} \right)^{1/2} \right]. \quad (2) \end{aligned}$$

Im Bereich mittlerer bis hoher Feldstärken, wo die Ionisierungswahrscheinlichkeit praktisch gleich 1 ist, reduziert sich Gl. (2) auf den Faktor vor [ ]. Wenn

die Ionisierungswahrscheinlichkeit jedoch merklich von 1 verschieden ist, muß die vollständige Gl. (2) benutzt werden. Abb. 3 zeigt für Argon die nach

<sup>4</sup> W. SCHMIDT, Z. Naturforschg. **19 a**, 318 [1964].

<sup>5</sup> W. P. DYKE et al., J. Appl. Phys. **25**, 106 [1954].

<sup>6</sup> E. W. MÜLLER, Adv. Electronics and Electron Phys. Vol. **13**, 83 [1960], Academic Press, New York.

<sup>7</sup> R. GOMER, Field Emission and Field Ionization, Harvard University Press 1961.



Gl. (2) berechnete Abhängigkeit des Gesamtemissionsstromes  $i$  von der Scheitelfeldstärke  $F_0$ . Auf Grund der Abhängigkeit der Feldstärke vom Polarwinkel an der Emissionsspitze<sup>2</sup> wurde der Feldionenstrom

von Argon als Funktion des Polarwinkels  $\theta$ , des Formfaktors  $\alpha$  und der Scheitelfeldstärke  $F_0$  aus Gl. (2) berechnet (Abb. 4 a und 4 b).

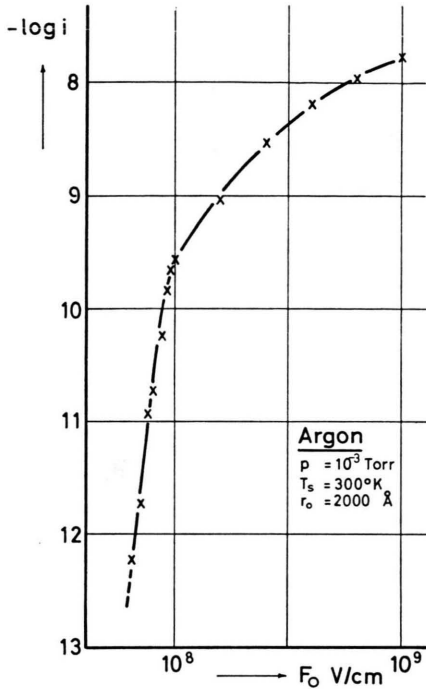


Abb. 3. Nach Gl. (2) für Argon berechnete Abhängigkeit des Gesamtemissionsstromes von der Scheitelfeldstärke  $i$  in Amp.

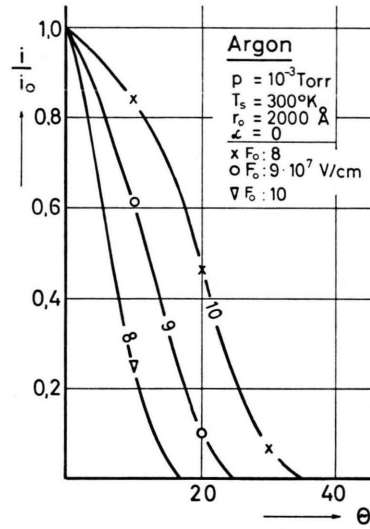


Abb. 4 b. Für Argon berechnete Winkelabhängigkeit des emittierten Ionenstromes für drei Scheitelfeldstärken  $F_0$  bei konstantem Formfaktor  $\alpha$ .

2. Ergebnisse für Argon, Xenon und Stickstoff

Abb. 5 zeigt die gemessene Emissionsstromverteilung für Argon in Abhängigkeit von der Scheitelfeldstärke  $F_0$ . Das hochgereinigte Argon wurde über eine mit flüssiger Luft gekühlte Glasspirale in die

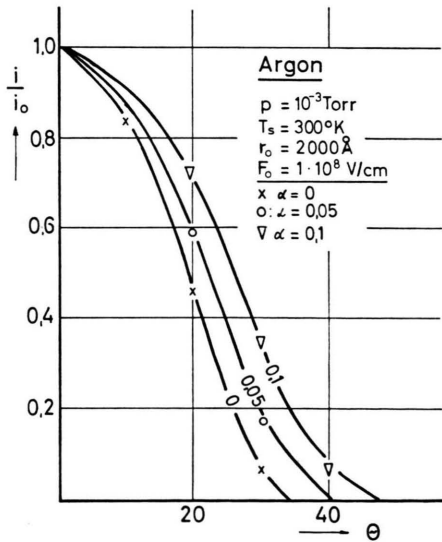


Abb. 4 a. Für Argon berechnete Winkelabhängigkeit des emittierten Ionenstromes für drei Formfaktoren  $\alpha$  bei konstanter Scheitelfeldstärke  $F_0$ .

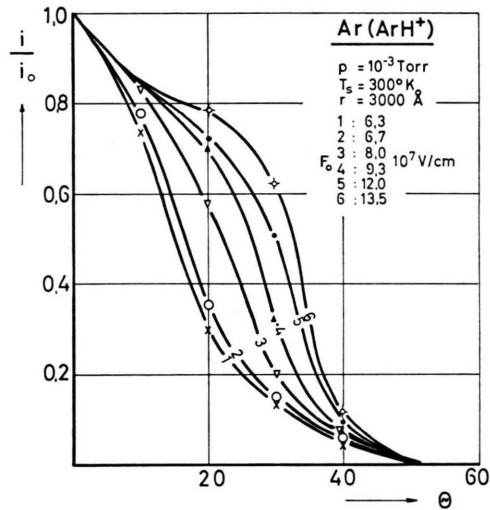


Abb. 5. Für Argon gemessene Emissionsstromverteilung in Abhängigkeit von der Scheitelfeldstärke  $F_0$  bei nicht getemperter, kalter Spitze.

Meßröhre geleitet. Die Kühlfalle an der Meßröhre war ebenfalls mit flüssiger Luft beschickt. Die Spitze war vor Versuchsbeginn nicht getempert worden.

Während die Verteilungskurven bei niedriger Scheitelfeldstärke (Kurve 1, 2) den theoretisch zu erwartenden Verlauf nehmen, biegen sie mit steigender Feldstärke im Winkelbereich zwischen  $\Theta = 20$  bis  $40^\circ$  in Richtung höherer  $i/i_0$ -Werte auf.

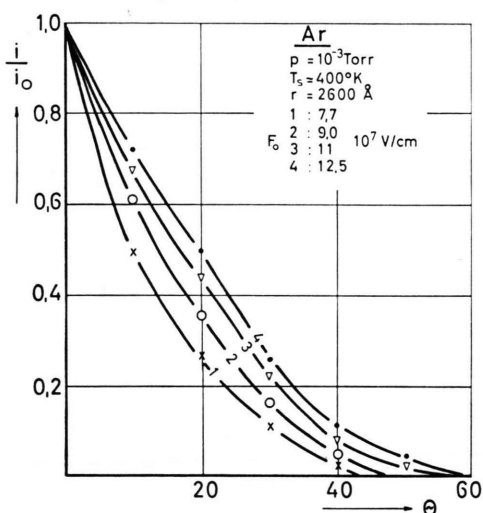


Abb. 6. Für Argon gemessene Emissionsstromverteilung in Abhängigkeit von der Scheitelfeldstärke  $F_0$  bei  $400^\circ\text{K}$  Spitzentemperatur.

Abb. 6 zeigt die Winkelverteilung des Feldionenstromes von Argon, wobei die Emitterspitze vor Versuchsbeginn bei dunkler Rotglut getempert und während des Einströmens des Testgases und für die Dauer des Versuches auf erhöhter Temperatur (etwa  $400^\circ\text{K}$ ) gehalten wurde. Das Testgas wurde über flüssige Luft geleitet, die Kühlfalle an der Meßröhre war mit flüssiger Luft gefüllt. Das Aufbiegen der Meßkurven mit steigender Feldstärke ist beseitigt, die Verteilung entspricht etwa dem theoretisch erwarteten Verlauf.

Xenon und Stickstoff zeigen Emissionsstromverteilungen, die zwischen den in Abb. 5 und 6 wiedergegebenen Grenzfällen liegen.

#### Deutung der Meßkurven

Aus den unterschiedlichen Versuchsbedingungen, die Abb. 5 und 6 zugrunde liegen, kann geschlossen werden, daß die Winkelverteilung der Feldionen-

emission durch Schichten adsorbierter Restgase auf der Emitterspitze stark beeinflusst wird. Frühere massenspektrometrische Messungen<sup>8</sup> zeigten, daß bei der Feldionisation von Argon in Gegenwart von Wasserdampf-Restgas Argon-Hydrid-Ionen in großer relativer Intensität gebildet werden. Es konnte gezeigt werden, daß die  $\text{ArH}^+$ -Ionen nicht in der Gasphase, sondern an der Oberfläche der mit Wasseradsorbat bedeckten Emissionsspitze gebildet wurden. Bei den vorliegenden Untersuchungen ist die Schichtbildung bei der nicht getemperten Spitze besonders stark ausgeprägt (s. Abb. 5). Die Schicht muß sich beim Abkühlen der Apparatur nach dem Ausheizen aus dem Restgas auf der Emitterspitze gebildet haben.

Dagegen wird durch Kondensation des Wasserrestgases durch flüssige Luft in der Kühlfalle an der Meßröhre und Heizung der Emitterspitze während des Versuches auf ca.  $400^\circ\text{K}$  eine Adsorptionsschichtbildung auf der Spitzenoberfläche verhindert (s. Abb. 6). Die Ursache für das Aufbiegen der Emissionsstromverteilungskurven bei Hydrid-Ionenbildung wird weiter unten diskutiert.

#### 3. Ergebnisse für Hexan, Aceton, Wasser, Methanol

Die Versuchsbedingungen für die hier behandelten Substanzen unterscheiden sich von den Abschnitt b) zugrunde liegenden insofern als unabhängig von Hydrid-Ionenbildung und Wasserschichten aus dem Restgasuntergrund Adsorptionsschichten der Probensubstanz auf der Emitteroberfläche gebildet werden, welche die Emissionsstromverteilung bestimmen. Während Hexan bei den hier verwendeten Drucken (ca.  $10^{-3}$  Torr) und Feldstärken von maximal etwa  $1,3 \cdot 10^8$  V/cm höchstens in Form einer Monoschicht adsorbiert wird, ist bei Aceton, Wasser und Methanol in bestimmten Feldstärkebereichen u. U. eine Multischichtenbildung möglich. Diese wird durch die Dichteerhöhung durch das elektrische Feld hervorgerufen<sup>7</sup>. Auch die massenspektrometrisch beobachtete starke Assoziation von Wasser<sup>9</sup> und Alkoholen<sup>8</sup> deutet auf Multischichtenbildung hin.

Vor Versuchsbeginn wurde die Spitze bei dunkler Rotglut getempert. Bei der Untersuchung von Hexan, Aceton und Methanol wurde die Spitze auf etwa  $400^\circ\text{K}$  geheizt, um die Bildung von Wasserschichten aus dem Restgas auf der Spitzenoberfläche zu vermeiden.

<sup>8</sup> H. D. BECKEY, Adv. Mass Spectrometry, Vol. II, Pergamon Press, London 1962.

<sup>9</sup> H. D. BECKEY, Z. Naturforsch. 15 a, 822 [1960].

Abb. 7 zeigt für *Hexan* die Emissionsstromverteilung in Abhängigkeit von der Scheitelfeldstärke. Schon Kurve 1 zeigt bei der Feldstärke wenig oberhalb der Einsatzfeldstärke (d. i. die Feldstärke, bei der der Ionenstrom den mit der benutzten Apparatur

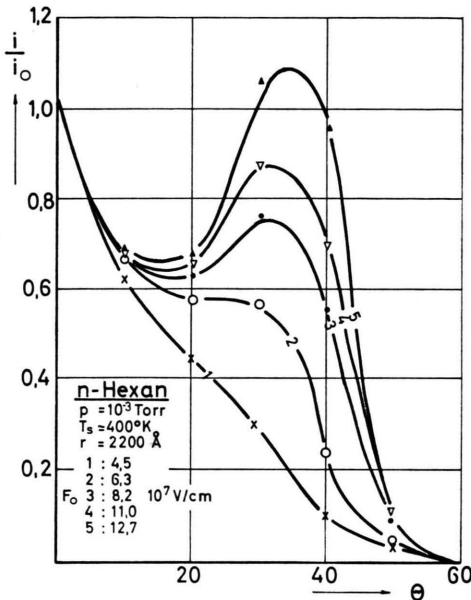


Abb. 7. Für Hexan gemessene Emissionsstromverteilung.

gerade noch meßbaren Wert  $1 \cdot 10^{-12}$  A annimmt) ein schwaches Aufbiegen bei einem Polarwinkel von  $\theta = 30^\circ$ . Mit steigender Feldstärke nimmt das Aufbiegen der Kurven zu und übersteigt bald die Intensität von  $i_0$  ( $\theta = 0$ ). Das Maximum der Intensität liegt im Winkelbereich zwischen  $\theta = 36^\circ$  und  $40^\circ$ .

Abb. 8 zeigt für *Aceton* den gleichartigen Verlauf der Emissionsstromverteilung, das Intensitätsmaximum liegt bei  $\theta = 40^\circ$  und übersteigt den Wert von  $i_0$  noch wesentlich stärker als bei Hexan. Abb. 9 für *Wasser* ( $T_s = 300^\circ\text{K}$ ) und Abb. 10 für *Methanol* zeigen ähnliche Verteilungskurven, jedoch überschreitet die Intensität des Seitenmaximums bei  $\theta = 30^\circ$  bis  $40^\circ$  bei vergleichbaren Scheitelfeldstärken nicht den Wert von  $i_0$ .

Vergleichende Untersuchungen der vier Systeme bei einem Probengasdruck von  $10^{-4}$  Torr und  $T_s = 300^\circ\text{K}$  ergaben in Übereinstimmung mit SCHMIDT<sup>4</sup> die Unabhängigkeit der Einsatzfeldstärke vom Gasdruck und zeigten keine wesentlichen Unterschiede in der Emissionsstromverteilung.

Wird die Spitzentemperatur von  $400^\circ\text{K}$  auf Zimmertemperatur erniedrigt, so wird die Adsorp-

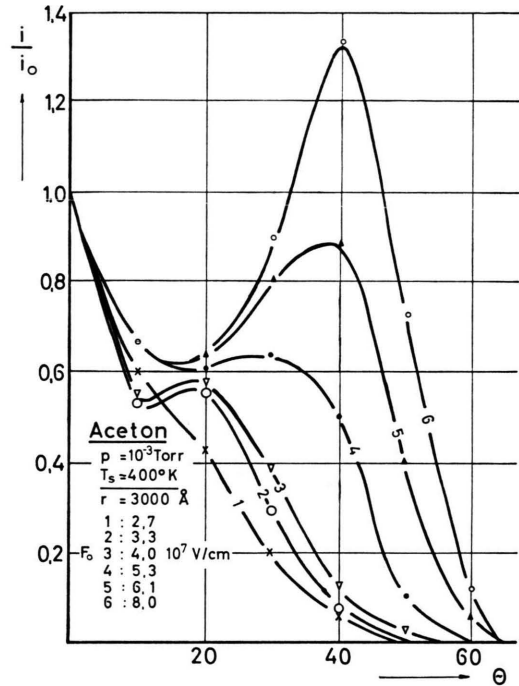


Abb. 8. Für Aceton gemessene Emissionsstromverteilung.

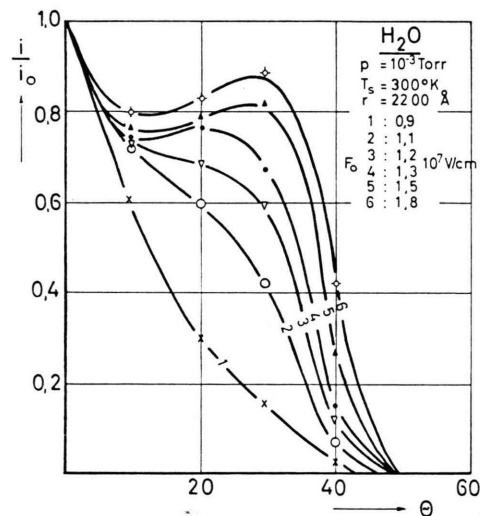


Abb. 9. Für Wasser gemessene Emissionsstromverteilung.

tion der Probensubstanzen verstärkt. Außerdem können Multschichten von Wasser aus dem Restgas der Apparatur auf der Spitze gebildet werden. Daher setzt die Ausbildung des Seitenmaximums bei geringeren Feldstärken als bei höherer Temperatur ein. Die Intensität des Seitenmaximums kann auf ein Vielfaches von  $i_0$  anwachsen.

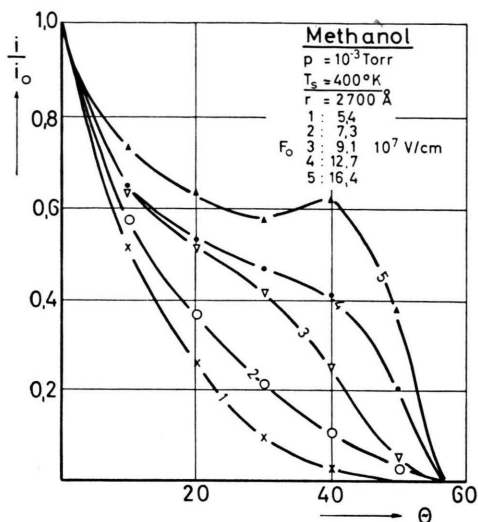


Abb. 10. Für Methanol gemessene Emissionsstromverteilung.

### Deutung

Aus den auf den verschiedenen Auffängern gemessenen Ionenströmen sollen nun Schlüsse auf die Ionen-Emissionsstromdichten auf der Spitzenoberfläche bei verschiedenen Polarwinkeln gezogen werden. Hierzu soll in einer ersten Näherung vereinfachend angenommen werden, daß die Spitze durch eine Kugel dargestellt werden kann, die sich auf einem dünnen Schaft befindet. Dann bewegen sich die Ionen praktisch geradlinig von der Spitzenoberfläche fort, und die Flugbahnen sind senkrecht zur Oberfläche. Unter dieser Annahme ergibt sich eine Emissionsstromdichteverteilung auf der Spitzenoberfläche als Funktion des Polarwinkels, die mit der an den Auffängern gemessenen identisch ist.

Im letzten Abschnitt wird dann die Voraussetzung fallen gelassen, daß die Spitze durch eine Kugel auf einem dünnen Schaft angenähert werden kann und daß die Ionenflugbahnen geradlinig sind.

#### 1. Niedrigere Feldstärken

Bei niedrigen Feldstärken in der Nähe der Einsetzungsfeldstärke ist eine homogene Bedeckung der Oberfläche mit einer adsorbierten Schicht wahrscheinlich. Die Ionisation findet in unmittelbarer Nähe des Spitzenpols statt, da nur hier bei genügend kleinem Krümmungsradius die zur Ionisation benötigte Feldstärke herrscht. Der Nachschub für die Schicht wird zum Teil durch Dipolanziehung im elektrischen Feld aus der Gasphase, zum Teil durch Oberflächendiffusion über den Schaft geliefert.

#### 2. Höhere Feldstärken

Mit steigender Feldstärke weitet sich das Oberflächengebiet, aus dem Ionisation stattfindet, in Richtung größerer Winkel  $\Theta$  aus; gleichzeitig ändern sich die Nachschubverhältnisse wesentlich. Der Nachschub durch Oberflächendiffusion vom Schaft her, der im Vergleich zur Oberfläche des Pols ein großes Reservoir adsorbierter Moleküle darstellt, gewinnt mit steigender Feldstärke an Bedeutung. Durch die Ionisation am Pol wird die Nachschubkapazität aus der Gasphase völlig ausgeschöpft, so daß ein Konzentrationsgefälle der adsorbierten Moleküle vom Schaft zum Pol hin auftritt. Das Gebiet um den Pol ( $0 < \Theta < 10^\circ$ ) ist bei hohen Feldstärken nicht oder nur sehr schwach von Adsorbat bedeckt, ein Effekt, der sowohl durch die hohe Feldionisierungswahrscheinlichkeit, als auch durch die relativ geringen Adsorptionswärmen in diesem Gebiet (Flächen dichtester Packung beim Platin) bedingt ist. Vom Rand dieser Zone ( $\Theta \cong 10^\circ$ ) bis zum Scheitel der Spitze muß daher ein Anstieg des Ionenstromes erfolgen, wie er sich aus der Feldstärkeabhängigkeit bei reinem Gasphasennachschub entsprechend Gl. (2) und Abb. 6 ergibt. Dies wird durch Abb. 7 – 10 qualitativ bestätigt.

An den weiter vom Pol entfernten Gebieten kleinerer Feldstärke bleibt die Adsorptionsschicht erhalten. Der Transport adsorbierter Moleküle durch Oberflächendiffusion in Richtung des Konzentrationsgradienten vom Schaft zum Pol wird noch verstärkt durch die Dipolanziehung in Richtung des Gebietes höherer Feldstärke, d. i. in Richtung des Pols. Wegen der stark erhöhten Dichte in der Adsorptionsschicht und der relativ freien Beweglichkeit physikalisch adsorbierter Moleküle in Richtung der Oberfläche ist der Oberflächentransport in Gebieten größeren Winkelabstandes vom Pol größer als der Gasphasennachschub.

Bei hoher Feldstärke wird auch bei größeren Polarwinkeln die Feldionisierungswahrscheinlichkeit gleich eins. Nahezu sämtliche durch Oberflächendiffusion vom Schaft her in diese Zone einströmenden Moleküle werden ionisiert. Auf Grund der Größe des Nachschubstromes kann im Gebiet  $\Theta = 30 - 40^\circ$  der Feldionenstrom u. U. einen größeren Wert als am Pol annehmen (vgl. Abb. 7, 8), falls die oben erwähnte Voraussetzung einer weitgehend kugelförmigen Spitzengestalt zutrifft.

Abb. 11 stellt die Nachschubverhältnisse auf der Emissionsspitze schematisch dar.



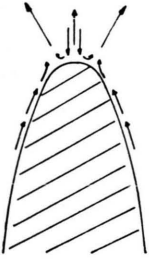


Abb. 11. Schematische Darstellung der Nachschubverhältnisse auf der Emissionsspitze.

Bemerkenswert ist die bei allen Probensubstanzen übereinstimmende Position des seitlichen Intensitätsmaximums bei einem Polarwinkel zwischen  $\Theta = 30^\circ$  und  $\Theta = 40^\circ$ . Dieser Winkelbereich umfaßt die Flächen größter Rauigkeit und größter Adsorptionswärmen der Platin-Einkristallspitze.

Das Maximum des Ionenstromes bei  $\Theta \cong 30^\circ$  bis  $40^\circ$  kennzeichnet etwa die Grenze des Gebietes, bei dem der Nachschub überwiegend aus der Adsorptionsschicht vom Schaft her erfolgt. Die Lage des Maximums muß sich mit steigender Feldstärke zu größeren Polarwinkeln hin verschieben, weil der Spitzenbereich, in dem die Feldionisierungswahrscheinlichkeit etwa gleich eins wird, ebenfalls in dieser Richtung verschoben wird. Die weitgehende Ausschöpfung des Nachschubstromes durch Feldionisation erfolgt also schon in größeren Winkelabständen vom Spitzenpol. Diese Verschiebung des Emissionsstrommaximums wird durch Abb. 7 – 10 bestätigt.

Die hier entwickelten Vorstellungen wurden durch Untersuchungen mit dem Feldionenmikroskop von SCHULZE<sup>10</sup> bestätigt. Es wurde beobachtet, daß Stickstoff bei Kühlung der Emissionsspitze mit flüssigem Stickstoff eine Adsorptionsschicht auf der Spitzeneroberfläche bildet, die zu einer relativ gleichmäßigen Verteilung der Bildpunkte auf dem Leuchtschirm des Mikroskops führt. Die Struktur der Spitze war unter diesen Verhältnissen nicht erkennbar. Bei hohen Feldstärken riß jedoch die Adsorptionsschicht am Spitzenpol ab, so daß die Struktur des Substrates sichtbar wurde. Im Bereich größerer Winkel vom Pol, d. h. niedrigerer Feldstärke, blieb die Adsorptionsschicht erhalten. Periodisch wurde die Adsorptionsschicht am Pol vom Schaft her wieder aufgebaut

und anschließend erneut felddesorbiert. Dieser Effekt konnte nur visuell beobachtet werden, da die Desorptionsperioden zu kurz für eine ausreichende Belichtung der Photoplatten waren.

DRECHSLER und PANKOW<sup>11</sup> machten Beobachtungen, die in die gleiche Richtung wiesen. Bei tiefen Temperaturen auf einer Wolframspitze physikalisch adsorbiertes Argon verursachte auf dem Leuchtschirm eines Feldionenmikroskopes einen hell leuchtenden Ring um den Spitzenpol in einem Winkelabstand von etwa  $30 - 40^\circ$ . Bei Erhöhung der Feldstärke vergrößerte sich der Ringdurchmesser.

### 3. Einsatzfeldstärke

Als Einsatzfeldstärke wird hier diejenige Feldstärke bezeichnet, bei der der Emissionsstrom im Winkelbereich  $\Theta \leq 10^\circ$  den Wert  $10^{-12}$  A erreicht. Die Werte sind vergleichbar mit denen, die sich aus Messungen von MÜLLER und BAHADUR<sup>12</sup> ergeben.

Tab. 1 zeigt die für verschiedene Probesubstanzen gemessenen Werte der Einsatzfeldstärke. Bei der Ionisation von Argon, Stickstoff und Xenon aus der Gasphase erhält man höhere Werte für die Einsatzspannung als bei Ionisation aus einer mit Wasser bedeckten Spitzeneroberfläche (Bildung von Hydrid-Ionen).

SCHMIDT<sup>4</sup> untersuchte die Zeitabhängigkeit des Emissionsstromes bei der Einsatzfeldstärke. Bei konstanter Feldstärke wächst der Strom weiter an, bis er nach einiger Zeit seinen Endwert erreicht hat. Ein diesen Ergebnissen vergleichbares Verhalten zeigten auch die Versuchssubstanzen der vorliegenden Arbeit. Beim Xenon z. B. beträgt der Anstieg des Stromes bis zum Endwert etwa 1,5 Minuten.

### 4. Strom-Spannungskurven

Abb. 12 zeigt für alle Versuchssubstanzen die gemessenen Ströme von Auffänger 1, entsprechend einem Öffnungswinkel der Emission von  $\Theta = 10^\circ$  als Funktion der zur Spannung proportionalen Scheitelfeldstärke.

Es lassen sich deutlich zwei Bereiche des Kurvenzuges unterscheiden:

Substanz	Ar	ArH	N <sub>2</sub>	X	H <sub>2</sub> O	CH <sub>3</sub> OH	Hexan	Aceton
Einsatzfeldstärke $F_e$ in $10^7$ V/cm	7,3	5,3–6	6,7–8	5,3–6	6,3–7,2	2,7	3,6	2,0–2,7

Tab. 1.

<sup>10</sup> P. SCHULZE, Diplomarbeit, Bonn 1961.

<sup>11</sup> M. DRECHSLER u. G. PANKOW, Proceedings of International Conference on Electron Microscopy, London 1954.

<sup>12</sup> E. W. MÜLLER u. K. BAHADUR, Phys. Rev. **102**, 624 [1956].

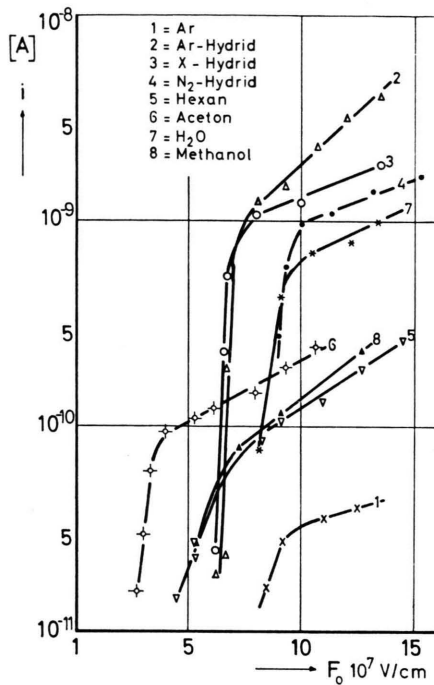


Abb. 12. Gemessene Ströme von Auffänger 1, entsprechend einem Öffnungswinkel der Emission von  $\Theta = 10^\circ$  als Funktion der Scheitelfeldstärke für alle Versuchssubstanzen.

a) der steile Anstieg des Emissionsstromes, der durch das rasche Wachstum der Tunnelwahrscheinlichkeit mit steigender Feldstärke bedingt ist,

b) daran anschließend mit deutlichem Knick in der Kurve der Bereich wesentlich geringeren Wachstums des Stromes mit der Feldstärke. Hier ist bei konstanter maximaler Tunnelwahrscheinlichkeit das Wachstum des Emissionsstromes allein durch die Nachschubfunktion bestimmt.

Die in Abb. 12 wiedergegebene Kurve für Argon weist weitgehende Übereinstimmung mit Meßwerten von MÜLLER<sup>6</sup> auf. Ein Vergleich mit der theoretisch berechneten Kurve, Abb. 3 zeigt, daß durch Gl. (2) der Sättigungscharakter des Feldionenstromes offenbar nicht stark genug zum Ausdruck kommt.

Für die Feldionisation von Helium an Wolframspitzen ergibt sich nach SOUTON und BRANDON<sup>13</sup> eine Strom-Spannungskurve von ähnlicher Gestalt wie die Argon-Kurve in Abb. 12.

Der Vergleich der Kurven 1 (Argon,  $T_s = 400^\circ\text{K}$ ) und 2 (Argon-Hydrid,  $T_s = 300^\circ\text{K}$ ) ergibt eine um 2 Zehnerpotenzen höhere Emission bei Hydrid-

Bildung, d. h. Bedeckung der Spitzenoberfläche mit Wasseradsorbat. Es ist allerdings zu berücksichtigen, daß der Feldionenstrom bei Erhöhung der Spitzentemperatur wegen der Dichterniedrigung etwas abnimmt, solange annähernd die Gleichgewichtsdichte vor der Spitze herrscht. Dieser Effekt ist bei Argon jedoch klein. Wenn der Kurve 1 (reines Argon) entsprechende Versuch nicht bei  $400^\circ\text{K}$ , sondern bei  $300^\circ\text{K}$  durchgeführt worden wäre, so wäre der Feldionenstrom um höchstens etwa einen Faktor 2 angestiegen. Dies folgt aus Untersuchungen über die Temperaturabhängigkeit des Feldionenstromes<sup>14</sup>. Die Vermehrung des Feldionenstromes um 2 Zehnerpotenzen bei Argon-Hydridbildung im Vergleich zum reinen Argon ist also nicht auf einen Temperatureffekt sondern auf die Bildung einer Wasser-Adsorptionsschicht zurückzuführen. Wahrscheinlich handelt es sich um Wassermultischichten, an deren Oberfläche die Ionisierungswahrscheinlichkeit für Argon erhöht ist, weil die Aufenthaltszeit der Argonatome in der Ionisierungszone erhöht und ihre Ionisierungsenergie auf Grund einer von eins abweichenden Dielektrizitätskonstante in der adsorbierten Multischicht erniedrigt ist<sup>7</sup>.

### Zur Berechnung der Dichte des von einer Spitzenanode unter dem Winkel $\Theta$ emittierten Ionenstromes aus Winkelverteilungsmessungen

Die zu untersuchende Anordnung ist in Abb. 13 und Abb. 14 skizziert.

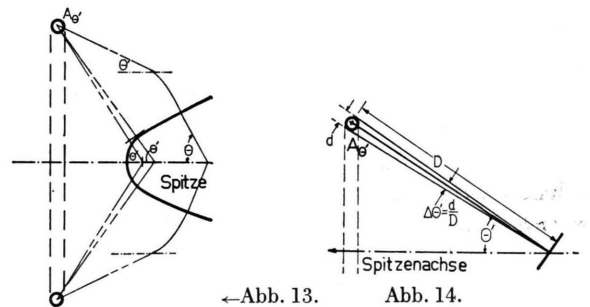


Abb. 13. Schnitt durch Spitze und Auffängersystem (Spitze sehr stark vergrößert). Die Bahnen der zum Auffänger  $A_0'$  gelangenden Ionen sind schematisch angedeutet a) unter der Annahme, daß die Spitze Kugelgestalt besitzt, b) unter der Annahme, daß die Spitze die Gestalt eines Rotationsparaboloids besitzt, die Ionen jedoch gerade Bahnen durchlaufen, c) unter Berücksichtigung der Krümmung der Ionenbahnen. Abb. 14. Zur Bestimmung der Divergenz  $\Delta\Theta'$  des zum Auffänger  $A_0'$  gelangenden Ionenbündels.

<sup>13</sup> M. J. SOUTON u. D. G. BRANDON, Phil. Mag. **8**, 579 [1963].

<sup>14</sup> H. D. BECKEY, H. KNÖPPEL, G. METZINGER u. P. SCHULZE, Adv. Mass Spectrometry, Vol. III, Pergamon Press, London 1965.

Da die Entfernung  $D$  der Auffänger  $A_{\theta'}$  von der Spitze mit 10 cm sehr viel größer war als die Dimensionen des emittierenden Gebietes der Spitze (kleiner als  $10^{-2}$  mm), kann dieses Gebiet vom Auffänger aus als praktisch punktförmig angesehen werden (s. Abb. 14). Die in Abb. 13 mit  $\theta'$  bezeichneten Winkel sind aus diesem Grunde praktisch gleich.

1. Berechnung der Stromdichten unter der Annahme, daß die Ionenbahnen geradlinig sind

Nimmt man vereinfachend an, daß die an der Spitzenoberfläche gebildeten Ionen gerade Bahnen durchlaufen, so entstehen die am Auffänger  $A_{\theta'}$  unter dem Winkel  $\theta'$  zur Spitzen- bzw. Systemachse nachgewiesenen Ionen auf demjenigen Gebiet der Spitzenoberfläche, wo die Flächennormale mit der Spitzenachse gerade diesen Winkel  $\theta'$  bildet ( $\theta < 90^\circ$ ). Da nämlich das elektrische Feld senkrecht auf der Spitzenoberfläche steht, müssen sich die Ionen senkrecht zur Oberfläche bewegen. (Die thermische Geschwindigkeit hat nur einen vernachlässigbaren Einfluß.) Die Größe der Fläche  $\Delta F$ , von der die am Auffänger  $A_{\theta'}$  nachgewiesenen Ionen emittiert werden, ist gegeben durch

$$\Delta F = \frac{dF}{d\theta'} \cdot \Delta\theta' = \frac{dF}{d\theta'} \cdot \frac{d}{D} \quad (3)$$

(Für  $D = 100$  mm und  $d = 1$  mm ist  $\Delta\theta' = 35'$ .)

$dF/d\theta$  kann durch Differentiation der Gleichung

$$F(\theta') = \frac{2}{3} \pi r_0^2 [(1 + \text{tg}^2 \theta')^{3/2} - 1] \quad (4)$$

gewonnen werden, die die Oberfläche des Spitzenparaboloids vom Scheitel bis zu der Linie wiedergibt, auf der die Flächennormale mit der Spitzenachse den Winkel  $\theta'$  bildet.

$$\frac{dF}{d\theta'} = 2 \pi r_0^2 \text{tg} \theta' [1 + \text{tg}^2 \theta']^{1/2} \quad (5)$$

$F(\theta')$  erhält man aus der Gleichung der die Spitzenoberfläche erzeugenden Parabel  $x^2 = 2 r_0 z$ , wenn man berücksichtigt, daß

$$\frac{dx}{dz} = \frac{1}{\text{tg} \theta'} = \frac{r_0}{x}$$

und das Linienelement  $ds$  auf dem Parabelbogen

$$ds = \frac{dx}{\cos \theta'} = dx \sqrt{1 + \text{tg}^2 \theta'} = dx \sqrt{1 + x^2/r_0^2} \quad \text{ist.}$$

Die Ionenstromdichte auf der Spitzenoberfläche am Ort, wo die Flächennormale mit der Spitzenachse den Winkel  $\theta'$  bildet, erhält man aus dem am Auf-

fänger  $A_{\theta'}$  gemessenen Ionenstrom in dieser Näherung aus der Gleichung

$$j_{\theta'} = \frac{i_{\theta'}}{\Delta F} = \frac{i_{\theta'}}{2 \pi r_0^2 \text{tg} \theta' [1 + \text{tg}^2 \theta']^{1/2} \cdot d/D} \quad (6)$$

In den vorhergehenden Abschnitten war die Fläche  $\Delta F$  unter der vereinfachenden Annahme berechnet worden, daß die Spitze durch eine Kugel vom Radius  $r_0$  ersetzt werden kann.

Dabei ergab sich

$$\Delta F = 2 \pi r_0^2 \sin \theta' \Delta\theta' = 2 \pi r_0^2 \sin \theta' (d/D) \quad (7)$$

Aus der unter dieser Annahme berechneten Stromdichte  $j_{\theta'}^*$  erhält man die (genauere) nach Gl. (4) berechnete mit Hilfe der Gleichung

$$j_{\theta'} = j_{\theta'}^* \cdot \frac{\sin \theta'}{\text{tg} \theta' [1 + \text{tg}^2 \theta']^{1/2}} = j_{\theta'}^* K' \quad (8)$$

Der Korrekturfaktor  $K'$  ist in Tab. 2 für mehrere Werte von  $\theta'$  wiedergegeben:

$\theta'$	10°	20°	30°	40°	50°
$K'$	0,93	0,783	0,563	0,345	0,206

Tab. 2.

In der verwendeten Apparatur erfaßte der mittlere Auffänger den Winkelbereich  $\theta' = 0^\circ$  bis  $\theta' = 10^\circ$ . Für diesen Auffänger ergibt sich der Korrekturfaktor  $K'$  zu

$$\frac{\int_{\theta'=0}^{\theta'=10^\circ} \sin \theta' \cdot d\theta'}{\int_{\theta'=0}^{\theta'=10^\circ} \text{tg} \theta' [1 + \text{tg}^2 \theta']^{1/2} \cdot d\theta'} = 3 \frac{(1 - \cos^2 10^\circ)}{(1 + \text{tg}^2 10^\circ)^{1/2} - 1} = 0,97.$$

2. Berechnung der Stromdichte bei gekrümmten Ionenbahnen

Kann die Spitze durch ein Rotationsparaboloid angenähert werden, so sind die Feldlinien und damit auch die Ionenbahnen gekrümmt. Den Krümmungsradius  $\varrho$  der Bahn zu einem Punkt  $(x, z)$  kann man aus der Gleichung

Zentrifugalkraft

$$= \frac{m v^2}{\varrho} = \frac{e(V_0 - V(x, z))}{\varrho} = e E(x, z) \sin \varphi$$

= Feldkraft quer zur Bahnrichtung im Punkt  $(x, z)$

bestimmen:  $\varrho = \frac{e(V_0 - V(x, z))}{E(x, z) \sin \varphi}$

wo  $\varphi$  der Winkel zwischen Bahnrichtung und Feldrichtung ist (s. Abb. 15). Aus dieser Gleichung kann man jedoch lediglich entnehmen, daß eine Krümmung der Bahnen vorhanden sein muß, nicht jedoch

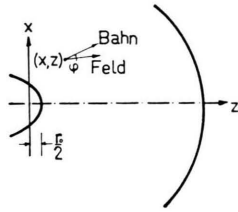


Abb. 15. Schnitt der  $x-z$ -Ebene mit Spitze und Beschleunigungselektrode.

ihre Größe, da  $\varrho$  und  $\varphi$  unbekannt sind. Um die Richtungsänderung der Ionenflugbahnen zu berechnen, müßte man diese Bahnen selbst aus den Bewegungsgleichungen

$$m \ddot{x} = -\partial V / \partial x, \quad (9)$$

$$m \ddot{z} = -\partial V / \partial z \quad (10)$$

mit der Randbedingung

$$\dot{x} = 0 \text{ und } \dot{z} = 0 \text{ für } x^2 = 2 r_0 (r_0/2 - z)$$

berechnen. Die Dgln. (7) und (8) sind jedoch gekoppelt und lassen sich nicht durch einfache Integration lösen. Allgemein läßt sich nur sagen, daß zum Auffänger  $A_{\theta'}$  solche Ionen gelangen, die die Spitze unter einem Winkel  $\theta > \theta'$  zur Spitzenachse verlassen (s. Abb. 13).

Erfolgt die Krümmung der Bahn praktisch nur in einem verhältnismäßig kleinen Gebiet in der Nähe der Spitze (etwa in einem Gebiet mit dem Durchmesser  $10^{-1} - 10^{-2} \text{ mm} = 10^2 - 10^4$  Spitzenradien), so treffen die unter dem Winkel  $\theta$  die Spitzenoberfläche verlassenden Ionen unter dem Winkel  $\theta'$  auf den Auffänger  $A_{\theta'}$ . Wird die Abhängigkeit zwischen  $\theta$  und  $\theta'$  durch die Funktion

$$\theta = g(\theta') \quad (11)$$

wiedergegeben, so ist die Divergenz des Ionenbündels, das den Auffänger  $A_{\theta'}$  trifft, bei Verlassen der Spitzenoberfläche gegeben durch

$$\Delta\theta = \frac{dg(\theta')}{d\theta'} \Delta\theta' = \frac{dg(\theta')}{d\theta'} \cdot \frac{d}{D} \quad (12)$$

und die Fläche, von der diese Ionen kommen, ist

$$\Delta F = \frac{dF(\theta)}{d\theta} \Delta\theta = 2 \pi r_0^2 \text{tg } \theta [1 + \text{tg}^2 \theta]^{3/2} \cdot \frac{dg(\theta')}{d\theta'} \frac{d}{D} \quad (13)$$

Für die Stromdichte am Ort der Spitzenoberfläche, an dem die Flächennormale den Winkel  $\theta$  mit der Spitzenachse bildet, ergibt sich

$$j_{\theta} = \frac{i_{\theta'}}{\Delta F} = \frac{i_{\theta'}}{2 \pi r_0^2 \text{tg } \theta [1 + \text{tg}^2 \theta]^{3/2} \frac{dg(\theta')}{d\theta'} \frac{d}{D}} \quad (14)$$

$j_{\theta}$  ergibt sich in diesem Fall aus der mit Hilfe der Kugelnäherung berechneten Stromdichte  $j_{\theta'}$  zu

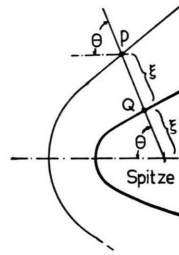


Abb. 16. Zur Erläuterung der Abschätzung der Funktion  $g(\theta')$ : Es wird angenommen, daß die im Punkt Q gebildeten und die Spitzenoberfläche unter dem Winkel  $\theta$  zur Emitterachse verlassenden Ionen am Auffänger ankommen, als würden sie im Punkt P gebildet, und sich von dort geradlinig fortbewegen.

$$j_{\theta} = j_{\theta'} \cdot \frac{\sin \theta'}{\text{tg } \theta [1 + \text{tg}^2 \theta]^{3/2}} \cdot \frac{dg(\theta')}{d\theta'} = j_{\theta'} K$$

Zur Auswertung dieser Gleichung muß nun eine Annahme über die Funktion  $g(\theta)$  gemacht werden. Da eine nennenswerte Änderung der Ionen-Bahnrichtung nur in unmittelbarer Nähe der Spitze erfolgt, werde die neue Bahnrichtung in einer Entfernung  $\xi$  von der Spitzenoberfläche berechnet, die gleich ist dem in der Richtung PQ genommenen Abstand  $\xi$  zwischen Ionen-Entstehungsort und Emitterachse (s. Abb 16). Der Winkel  $\theta'$  zwischen der Spitzenachse und der Normale auf dem Paraboloid im Punkt P (Abb. 16) kann dann auf Grund einfacher geometrischer Beziehungen aus dem Winkel  $\theta$  berechnet werden:

$$\text{tg } \theta' = \frac{4 \text{tg } \theta}{((\text{tg}^2 \theta - 3)^2 + 16 \text{tg}^2 \theta)^{1/2} (\text{tg}^2 \theta - 3)}$$

In Tab. 3 sind die Korrekturfaktoren  $K$  als Funktion des Polarwinkels  $\theta$  wiedergegeben.

Die so berechneten Faktoren  $K$  stellen nur Grenzwerte dar, welche eine zu starke Korrektur der Winkelverteilung der Ionenemission bei den tatsächlich benutzten Spitzen bewirken.

Die Spitzen hatten, wie am Anfang der Arbeit diskutiert, eine Gestalt, die zumindest am vordersten Teil der Spitze von der Kugelgestalt nicht stark abweicht. Die relativ gute Übereinstimmung der experimentellen und theoretischen Winkelverteilungskurven für Argon bei höheren Spitzentemperaturen zeigt, daß die Winkelverteilung an der Spitzenoberfläche und den Ionenauffängern nicht sehr verschieden sein kann, d. h. daß der vorderste Spitzenteil etwa durch eine Halbkugel approximiert und die Ionenbahnen als annähernd geradlinig angenommen werden können.

$\theta'$	10°	20°	30°	40°	50°
$\theta$	15°	29°	42,5°	54,5°	65°
$\frac{dg(\theta')}{d\theta'}$	1,5	1,4	1,25	1,15	0,9
$K$	0,35	0,294	0,174	0,078	0,030

Tab. 3.