

## Temperaturverhalten der Exoelektronenemission von Metallen

H. ECKEY und E. HUSTER

Institut für Kernphysik, Universität Münster

(Z. Naturforsch. **24 a**, 678—679 [1969]; eingegangen am 17. Februar 1969)

Die Exoelektronenemission von Metalloberflächen ist in den letzten Jahren vielfach und in den verschiedensten Richtungen untersucht worden<sup>1–6</sup>. Dabei war u. a. von Interesse die Emission solcher Oberflächen, die teils im Hochvakuum, teils in Gasatmosphären mechanisch abgetragen worden waren. Da die Emission von Metallen bis heute noch nicht als geklärt angesehen werden kann, schienen weitere Messungen lohnend. Ein bereits in einer früheren Arbeit<sup>3</sup> angewandtes Verfahren, Oberflächen durch Abtragen mit gehärtetem Stahldraht zur Emission anzuregen, gewährleistet einmal eine Elektronenemission ausreichender Stromstärke, zum anderen erzeugt es keine zusätzliche Verunreinigung der Metalloberfläche, wie sie z. B. beim Schmirgeln entsteht.

Die Emission wurde an einer Reihe von bearbeiteten Metallen zwischen 20° und 200 °C untersucht und eine Analyse der Aktivierungsenergien vorgenommen. Die gleichen Messungen wurden bei bearbeiteten und unbearbeiteten Metallen nach Röntgen- oder Neutronenbestrahlung durchgeführt.

Als Detektor diente ein heizbares Zylinderzählrohr, in das die Proben eingelegt wurden, nachdem sie auf Kathodenradius gebogen worden waren. Das Zählrohr gestattet Messungen bei festen und variablen Temperaturen an Proben bis 12 × 21 cm<sup>2</sup>. Die Temperatur wurde mit einem Flüssigkeitsthermostaten geregelt, der mit einem empfindlichen Steuerkreis gekoppelt war. Ein Kranz von Antikoinzidenzzählrohren und eine Bleiabschirmung setzten den Nulleffekt herab und erhöhten die Meßgenauigkeit bei geringen Zählraten; hohe Zählraten konnten mit einem totzeitverkürzenden Löschkreis gemessen werden<sup>7</sup>.

Bearbeitete Metalle (Al, Cu, Ag, Mo, Rh) zeigten bei einer Aufheizgeschwindigkeit von  $\dot{T} = 2$  °C/min Glow-Kurven mit einem Emissionsmaximum bei 126 °C. Dieses Glow-Maximum trat bei allen Metallen, die bearbeitet und bis 200 °C ausgeheizt worden waren, nach anschließender Röntgen-Bestrahlung (Röhrenspannung 50 kV) bei der gleichen Temperatur wieder auf, unabhängig vom Material, von dessen Reinheitsgrad, von der Bestrahlungsdosis und von den Löschdampfzusätzen im Zählrohr (Abb. 1 a und 1 b). (Natürlich verschiebt sich das Maximum mit wachsender Aufheizgeschwindigkeit zu höheren Temperaturen.) — Erstmals gelang der Nachweis von Exoelektronen an Rhodium nach Be-

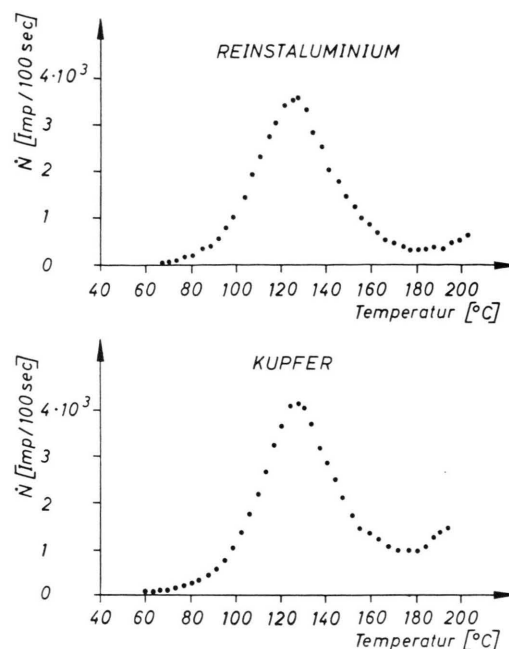


Abb. 1 a. Glow-Kurve von Reinstaluminium (99,99%) nach Röntgen-Bestrahlung (50 kV, 2,9 mA, 12 min). Zählrohrfüllung: 10 Torr Äthanol, 82 Torr Argon. Zählspannung: 1160 Volt.

Abb. 1 b. Glow-Kurve von Kupfer nach Röntgen-Bestrahlung (50 kV, 2,6 mA, 11 min). Zählrohrfüllung: 10 Torr n-Hexan, 82 Torr Argon. Zählspannung: 1265 Volt.

arbeitung und erneut nach Ausheizen und Röntgen-Bestrahlung.

Unbearbeitete Metalle dagegen, die Dosen bis 350 r ausgesetzt worden waren, emittierten keine Exoelektronen. Bestrahlungen mit schnellen ( $2 \cdot 10^{10}/\text{cm}^2$ ) und thermischen ( $10^8/\text{cm}^2$ ) Neutronen riefen weder an unbearbeiteten noch an bearbeiteten und dann ausgeheizten Proben von Al, Ag und Rh Exoemission hervor. Mechanische Bearbeitung erzeugt also Haftstellen und bevölkert sie zugleich. Röntgen-Strahlung jedoch erzeugt keine Haftstellen, wohl aber füllt sie entleerte Haftstellen wieder auf. Neutronenstrahlung (mit den angegebenen Dosen) leistet weder das eine noch das andere.

Aus den gemessenen Glow-Kurven konnte die Aktivierungsenergie der Exoelektronen-Haftstellen bestimmt werden. Die dazu mit dem Elektronenrechner der Universität Münster ermittelten theoretischen Glow-Kurven wurden in ihrem ganzen Verlauf mit den gemessenen verglichen. Der Vergleich zwischen Theorie und Experiment zeigt, daß nicht nur ein Haftstellenniveau allein

<sup>1</sup> R. K. MUELLER u. K. PONTINEN, J. Appl. Phys. **35**, 1500 [1964].

<sup>2</sup> A. SCHARMANN u. G. SEIBERT, Z. Phys. **183**, 249 [1965].

<sup>3</sup> H. ECKEY u. E. HUSTER, Z. Phys. **184**, 24 [1965].

<sup>4</sup> J. A. RAMSEY, J. Appl. Phys. **37**, 452 [1966]; Surface Sci. **8**, 313 [1967].

<sup>5</sup> F. R. BROTZEN, Phys. Stat. Sol. **22**, 9 [1967].

<sup>6</sup> H. DROST, D. LANGE, U. TIMM u. H. PUPKE, Acta Phys. Austriaca **25**, 148 [1967].

<sup>7</sup> H. ECKEY, J. Sci. Instr. (im Druck).



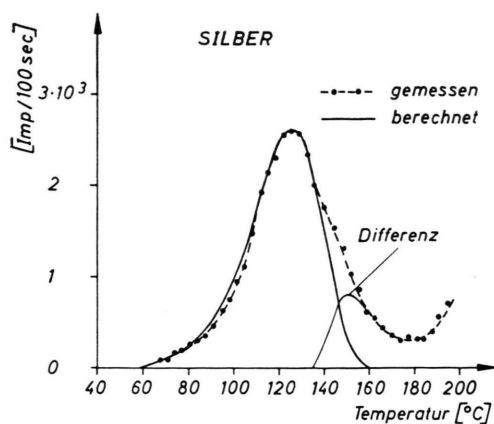


Abb. 2. Glow-Kurve von Silber nach Röntgen-Bestrahlung. Vergleich von Rechnung und Messung.

den Emissionsverlauf bestimmt. So wird die Form der Glow-Kurve, deren Maximum bei 126 °C liegt, außer durch eine Aktivierungsenergie von 0,87 eV durch min-

destens ein weiteres Niveau höherer Energie mitbestimmt, wie Abb. 2 zeigt. Abklingmessungen an bearbeitetem Aluminium bestätigten das frühere Ergebnis<sup>3</sup>, daß weitere Niveaus unterhalb von 0,80 eV liegen.

Der Befund, daß die Glow-Maxima verschiedener Metalle bei der gleichen Temperatur liegen, läßt auf eine allen untersuchten Metallen gemeinsame Oberflächenschicht (vermutlich eine Adsorptionsschicht) als Quelle der Exoelektronen schließen.

In weiteren Versuchen wurde erstmals an bearbeitetem Aluminium der Wirkungsquerschnitt für die Besetzung emissionsfähiger Haftstellen durch Röntgen-Strahlung geringer Energie gemessen. Mit einer Quelle bekannter Photonendichte (Titan-K $\alpha$ -Linie von 4,52 keV, geliefert von einem Ti-<sup>3</sup>H-Präparat) ergab sich ein Wirkungsquerschnitt von ca. 10<sup>-11</sup> cm<sup>2</sup>.

Eine ausführliche Darstellung folgt in Kürze.

Herrn Prof. Dr. H. WERNER und Herrn Dr. G. LAMPRECHT, Institut für Numerische und Instrumentelle Mathematik und Rechenzentrum der Universität Münster, danken wir für ihre freundliche Unterstützung bei der Durchführung der Rechnungen.

## Die Diffusion von Mangan in flüssigem Kupfer

MARTIN G. FROHBERG und JÜRGEN PÖTSCHKE

Mitteilung aus dem Institut für Allgemeine Metallurgie der Technischen Universität Berlin

(Z. Naturforsch. 24 a, 679—681 [1969]; eingegangen am 10. Februar 1969)

An flüssigen Kupfer-Mangan-Legierungen mit einem mittleren Gehalt von 2,44 [bzw. 5,1] Gew.-Proz. Mangan wurde bei 1110°, 1150° und 1250 °C der chemische Diffusionskoeffizient von Mangan bestimmt. Für die Legierung mit 2,44 Gew.-Proz. läßt sich der Diffusionskoeffizient durch die Gleichung

$$D = 1,62 \cdot 10^{-3} \exp \left\{ - \frac{9550}{RT} \right\} \left[ \frac{\text{cm}^2}{\text{sec}} \right]$$

beschreiben. Die Legierung mit 5,1 Gew.-Proz. ergab bei 1150 °C einen Wert von  $D = 6,2 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec}$ . Der Diffusionskoeffizient erweist sich als schwach konzentrationsabhängig.

### Versuchsanordnung und -durchführung

In einseitig geschlossenen keramischen Röhrchen mit einem Innendurchmesser von ca. 5 mm wurde Leitfähigkeitskupfer (99,99%) auf Temperaturen von 1110°, 1150° und 1250 °C gebracht und bei diesen Temperaturen mit einer Genauigkeit von  $\pm 2$  °C völlig erschütterungsfrei vertikal gehalten. Die Höhe der Kupfersäule in den Röhrchen betrug 30 mm. Auf die Schmelze wurden etwa 20 mm lange Zylinder aus Kupfer-Mangan-Legierungen (4,88 Gew.-Proz. und 10,21 Gew.-Proz.) gegeben, deren Durchmesser so bemessen war, daß sie vom Röhrchen abgebremst langsam auf die Schmelze fielen, wo sie in wenigen Sekunden aufschmolzen. Nach jeweils 15, 20, 30, 40, 60 und 90 min wurde das elektrische Beheizungsaggregat entfernt, so daß die Schmelzen in höchstens einer Minute erstarr-

ten. Eine Abhängigkeit des Diffusionskoeffizienten von der Zeit wurde nicht festgestellt, so daß eine Konvektion ausgeschlossen werden konnte.

Die längs halbierten eingebetteten Proben wurden geschliffen und poliert. Lichtoptisch erwies sich das Gefüge als homogen. Zur Markierung wurden auf den Proben im Abstand von 1 mm Mikrohärte-Eindrücke gemacht. Die Bestimmung des Konzentrationsverlaufs in Abhängigkeit vom Diffusionsweg  $x$  cm erfolgte mittels einer Elektronenstrahl-Mikrosonde („Geoscan“, Cambridge Inst. Ltd.).

### Versuchsauswertung

Unter der Annahme, daß der Diffusionskoeffizient von Mangan für  $T = \text{const}$  im vorgegebenen Konzentrationsbereich als konstant angesehen werden kann, ergibt sich als Lösung des 2. Fickschen Gesetzes für die vorliegende Versuchsanordnung das Gaußsche Integral mit dem Argument

$$\xi = \frac{x}{2\sqrt{Dt}}$$

Somit sollten alle für eine Zeit  $t$  sec ermittelten Werte

$$c_x/c_0 = 1/2[1 - \text{erf}(\xi)],$$

um eine Ausgleichsgerade streuen, wenn man sie in einem Wahrscheinlichkeitsnetz gegen die Diffusionslänge  $x$  cm aufträgt.  $c_0$  entspricht der Ausgangs-(Legierungs-)Konzentration an Mangan,  $c_x$  der Konzentration an entsprechender Diffusionslänge  $x$ . Die Steigung

$$m = \frac{\xi_1 - \xi_2}{x_1 - x_2} = \frac{1}{2\sqrt{Dt}} \left[ \frac{1}{\text{cm}} \right]$$

der Ausgleichsgeraden im Wahrscheinlichkeitsnetz liefert unmittelbar den Diffusionskoeffizienten.