

On the Field Emission from Ni, Gd, and EuS Evaporated on to Tungsten

W. ECKSTEIN, K. F. GEORG, W. HEILAND, J. KIRSCHNER,
and N. MÜLLER

(Z. Naturforsch. 25 a, 1981—1982 [1970]; received 10 October 1970)

Tungsten tips coated with Ni, Gd and EuS are studied in a field electron microscope. Reproducible patterns are observed. The Gd-patterns show epitaxy with the W-substrate. With tempered tips the work functions are:

Ni 5.1 ± 0.3 eV, Gd 3.2 ± 0.3 eV and EuS 3.1 ± 0.3 eV.

For the production of polarized electrons by field emission from materials with spin polarized bandstructure¹⁻⁴ the field emission from Gd, Ni and EuS is of interest.

1. Experiment

Investigations with a field electron microscope (FEM) showed that it is probably impossible to obtain clean tips from Gd wire (supplied by Koch Light, England) in the usual way by etching. With Gd all known methods of cleaning the tips in situ failed, and even an ion bombardment in a gas discharge proved unsuccessful. The method used was that of⁵.

An arrangement was therefore set up (Fig. 1) to coat pure tungsten tips in UHV with the substance in question and observe them in the FEM. Gd was evaporated from a tantalum furnace, Ni from a MgO furnace heat-

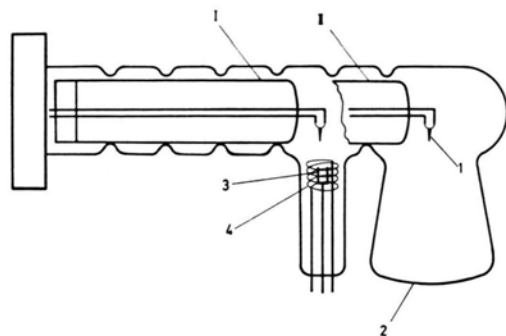


Fig. 1. Scheme of the experimental set-up. I Tip-position for evaporation. II Tip-position for FEM. 1 — Tip; 2 — screen; 3 — oven, 4 — cathode for electron bombardment.

ed by electron bombardment. Tantalum is the material with the greatest resistance to Gd⁶. EuS was evaporated by direct electron bombardment. From a position

above the furnace the emission tip can be shifted to the FEM by means of magnets. The pressure measured during the investigations was mostly a few 10^{-10} Torr.

2. Results

Figures 2*, 3 and 4 show the clean W tip prior to coating, after coating with Gd, and after tempering of the coated tip respectively. Symmetric FEM pictures as in Fig. 4 are observed when the coated tips are heated to about 800 °C. The temperature can readily be reproduced by means of the heating current for the tip loop (Fig. 1). The temperature is micro-pyrometrically determined to within ± 50 °C. If the Gd-coated tips are heated to over 1100 °C, the symmetry of the FEM picture gradually deteriorates. Tempering of the tips at somewhat different temperatures reproduces the patterns observed by other authors⁷ for Y and Gd.

Our experience with EuS was similar in principle. Fig. 5 shows a W tip prior to coating with EuS, Fig. 6 after, and Fig. 7 the FEM picture of the same tip after annealing to about 1200 °C.

3. Work Function Measurements

The work functions have been evaluated via the Fowler-Nordheim (FN) plots of the clean tungsten and the covered tips. From the slope of the FN-plots we calculated the work functions relative to the work function of W, assuming that the tip-geometry is not altered. By averaging over the results from different tips the influence of a change of the tip-radius is eliminated, but, of course, the influence of the surface geometry is still seen in the results of freshly evaporated tips. The results for Ni, Gd and EuS are shown in Table 1.

Work function (eV)	Ni	Gd	EuS
Freshly evaporated	3,4	2,4	1,8
Tempered	5,1	2,7 ^a ; 3,2 ^b	3,1

Table 1.

The experimental error of the absolute values is ± 0.3 eV. "Freshly evaporated" is characterized by FEM patterns as shown in Figs. 3 and 6. Similar patterns are obtained from Ni. The "tempered" values correspond to Figs. 4 and 7 for Gd^b and EuS respectively. The Gd^a-structure has been published earlier⁷. For Ni we observed two different patterns, which may be due to a (111)-orientation or a (100)-orientation. The slight difference of the work function of the patterns is within the experimental error.

Reprints request to Dr. L. JOHANNSEN, Institut für Plasma-physik, Bibliothek, D-8046 Garching bei München.

¹ N. MÜLLER, H. C. SIEGMANN, and G. OBERMAIR, Phys. Letters 24 A, 733 [1967].

² W. ZINN, private communication.

³ G. OBERMAIR, Z. Phys. 217, 91 [1968].

⁴ N. HOFMANN, G. REGENFUS, O. SCHÄRPF, and P. J. KENNEDY, Phys. Letters 25 A, 270 [1967]. — G. CHOBROK, M. HOFMANN, and G. REGENFUS, Phys. Letters 26 A, 551 [1968].

⁵ L. J. ERNST, Proc. Symp. Electron and Vacuum Physics, Hungary 1962, p. 177.

⁶ H. E. KREMERS, Rare Metals Handbook, Ed. C. A. HAMPEL, 393, Reinhold Publishing Corp., London 1961.

* Figs. 2—8 see pp. 1980 a and b.

⁷ N. A. GORBATYI and B. I. KARPACHEV, Sov. Phys. Sol. State 11, 1144 [1969].

4. Discussion

Highly reproducible FEM pictures of Gd and EuS were obtained by evaporation and tempering in UHV. The Gd pictures (Fig. 4) are correlated to the hexagonal structure of this material and via epitaxy to the W structure (Fig. 2). Fig. 7 shows the main symmetric elements of Figs. 2 and 4. The epitaxy is obvious. The Gd grows with its (0001) plane on the (011) plane of the W. But as the angle between the (112) planes of the W is about 67° the Gd with its 60° angle between the (0112) planes has to find an arrangement (Fig. 8).

The work functions of the tempered tips are in good agreement with the result of FEM⁸ and photoemission¹² measurements for Ni, of photoemission^{9,12}, FEM⁵ and contact potential measurements¹⁰ for Gd and contact potential measurements for EuS¹¹.

⁸ A. A. HOLSCHER, Surf. Sci. **4**, 89 [1966].

⁹ A. J. BLODGETT and W. E. SPICER, A.Y.-C.YU Proc. Int. Colloq., Paris 1965, p. 246–256.

¹⁰ R. L. RAMEY and S. J. KATZBERG, J. Chem. Phys. **53**, 1347 [1970].

In point of view of the measurement of spin-polarization of either field-emitted or photoemitted electrons from the studied materials the great changes of work function and emission patterns due to annealing conditions are of interest, as it may be expected that the degree of polarization may be altered as well.

The authors wish to thank Dr. E. W. BLAETH for the opportunity to conduct this experiment. They are indebted to Dr. H. VERNICKEL for much useful advice. They are obliged to Dr. ZINN (Siemens, Munich) who kindly provided the EuS. They are also grateful to DORA SELIG, W. OTTENBERGER and H. KUKRAL for valuable technical assistance. — This work was performed under the terms of the agreement between the Institut für Plasmaphysik GmbH, Munich-Garching, and EURATOM to conduct joint research in the field of plasma physics.

¹¹ D. E. EASTMAN, F. HOLTZBERG, and S. METHFESSEL, Phys. Rev. Letters **23**, 226 [1969].

¹² D. E. EASTMAN, Phys. Rev. B **2**, 1 [1970].

Strahlungsdefekte in organischen Einkristallen *

E. KOTSCH

I. Physikalisches Institut der Universität Gießen

(Z. Naturforsch. **25 a**, 1982–1983 [1970]; eingeg. am 13. Oktober 1970)

Herrn Prof. Dr. W. HANLE zum 70. Geburtstag gewidmet

Hochenergetische γ -Strahlen können in organischen Einkristallen orientierte Radikale erzeugen. Vor kurzem erschienen einige Arbeiten über EPR-Messungen solcher Radikale in bestrahlten Anthracen-Einkristallen^{1–5}. HARRAH und HUGHES² und INOU³ ordneten das beobachtete Vierlinien-Spektrum dem Dibenzocyclohexadienyl-Radikal zu, das durch Anlagerung eines H-Atoms an Stellung 9 oder 10 entsteht. Das komplementäre Radikal, mit einem dissoziierten H-Atom, wurde nicht gefunden.

An dieser Stelle wird über Strahlungsdefekte an reinen Einkristallen von Anthracen, Fluoren und Carbazol berichtet.

Als intensive Strahlungsquelle diente die von 45 MeV-Elektronen in einem Wolframtarget erzeugte Bremsstrahlung. EPR-Spektren wurden mit einem X-Band-Spektrometer der Firma AEG aufgenommen. Um Sättigungsverbreiterungen der EPR-Linien zu vermeiden, wurde die Mikrowellenleistung auf 10 μ W abgeschwächt.

Unter diesen Bedingungen wurde in Anthracen bei einigen Kristallorientierungen eine bisher in der Literatur nicht angegebene Triplett-Hyperfeinstruktur ge-

funden mit einer Kopplungskonstanten $a_H = 4 \pm 0,5$ Gauss (Abb. 1). Sie läßt sich durch Wechselwirkung des freien Elektrons mit den Protonen der äußeren Benzolringe erklären. Wegen der geringen Auflösung konnte nicht entschieden werden, ob es sich um eine Wechselwirkung mit zwei oder vier äquivalenten Protonen handelt mit entsprechenden Linienintensitäten von 1 : 2 : 1 oder 1 : 4 : 6 : 4 : 1.

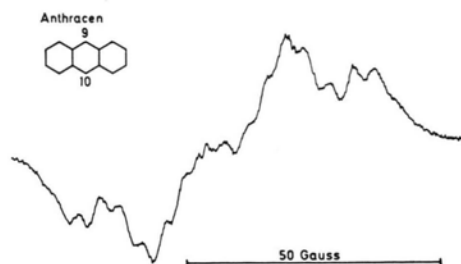


Abb. 1. EPR-Spektrum von einem bestrahlten Anthracen-Einkristall.

In den heterozyklischen Systemen Fluoren und Carbazol wurden im Gegensatz zum Anthracen je zwei verschiedene Radikale gefunden. Fluoren besitzt orthorhombische Kristallsymmetrie⁶ mit der Raumgruppe P_{nam} und vier Molekülen in der Einheitszelle. Aus Symmetriegründen erwartet man, daß in der ac - und in der bc -Ebene die EPR-Spektren aller verschiedenen orientierten Radikale zusammenfallen.

* Auszug aus D 26.

¹ H. BLUM, P. L. MATTERN, R. A. ARNDT u. A. C. DAMASK, Mol. Cryst. **3**, 269 [1967].

² L. HARRAH u. R. C. HUGHES, Mol. Cryst. **5**, 141 [1968].

³ T. INOU, J. Phys. Soc. Japan **25**, 914 [1968].

⁴ G. A. SIMPSON, J. CASTELLANOS, A. COBAS u. S. Z. WEISZ, Mol. Cryst. **5**, 165 [1968].

⁵ A. R. MCGHIE, H. BLUM u. M. M. LABES, Mol. Cryst. **5**, 245 [1969].

⁶ D. M. BURNS u. J. IBALL, Proc. Roy. Soc. A **227**, 204 [1955].

Abbildung 2 zeigt ein EPR-Spektrum von bestrahltem Fluoren mit dem Magnetfeld parallel zur *c*-Achse des Kristalls. Der mittlere Teil des Spektrums, zugeordnet dem Radikal I, besteht aus einem Dublett mit

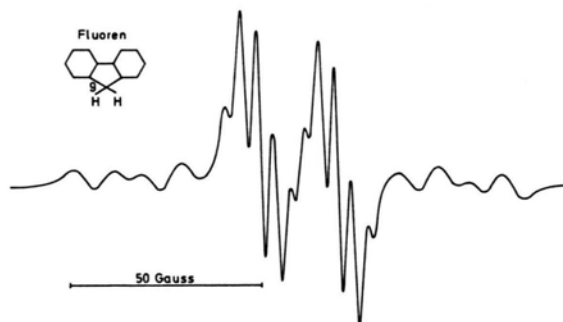


Abb. 2. EPR-Spektrum von einem bestrahlten Fluoren-Einkristall, $H_0 \parallel c$ -Achse.

einer weiteren Hyperfeinstruktur (Kopplungskonstante $a_H = 4 \pm 0,1$ Gauss), die sich als Überlagerung von fünf Lorentz-Linien der Intensitätsverhältnisse 1 : 4 : 6 : 4 : 1 deuten läßt⁷.

Zur Deutung des Spektrums wird die Dissoziation eines H-Atoms von Stellung 9 angenommen. Die Dublettaufspaltung wird durch Wechselwirkung mit dem verbleibenden Proton hervorgerufen, wobei aus der Anisotropie eine Umorientierung der verbleibenden C—H-Bindung in die Molekülebene folgt. Äquivalente Kopplung mit vier der acht Ringprotonen führt zu der beobachteten Hyperfeinstruktur.

Im Gegensatz dazu fanden DALTON und LIEBMAN⁸, daß das neutrale Fluorenyl-Radikal in Lösung unterschiedliche Kopplungskonstanten für alle chemisch nicht äquivalenten Protonenpaare besitzt. Der Unterschied könnte auf einer Verdrillung der Molekülebene im gelösten Zustand beruhen.

Die äußeren Linien des Spektrums (Abb. 2) unterscheiden sich von den inneren im Sättigungsverhalten, in der Linienbreite und durch geringere Anisotropie. Sie werden daher einem anderen Radikal (Radikal II) zugeordnet. Weitere Linien dieses Radikals werden von Radikal I überdeckt. Die Größe der Gesamtaufspaltung von 104 ± 1 bis 111 ± 1 Gauss, je nach Kristallorientierung, und der Abstand der Hyperfeinstrukturlinien von $10 \pm 0,5$ Gauss deuten nach INGALLS und KIVELSON⁹ auf die Anlagerung eines H-Atoms an den Benzolringen hin (H-Additions-Radikal).

Carbazol unterscheidet sich von Fluoren durch die NH-Gruppe statt der CH_2 -Gruppe in der 9-er-Stellung, besitzt aber die gleiche Kristallsymmetrie¹⁰. Bei Dissoziation des H-Atoms erhält man das analoge Radikal zum Radikal I in Fluoren, wobei sich das freie Elektron in einem $2p\pi$ -Orbital am Stickstoffkern befindet.

Das häufigste Stickstoffisotop N^{14} besitzt Kernspin 1. Man erwartet daher eine stark anisotrope Aufspaltung der EPR-Linie in drei Linien gleicher Intensität.

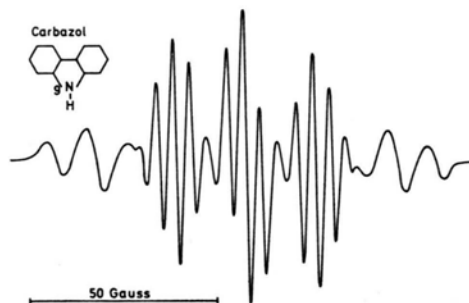


Abb. 3. EPR-Spektrum von einem bestrahlten Carbazol-Einkristall, $H_0 \parallel a$ -Achse.

Abbildung 3 zeigt ein Spektrum von bestrahltem Carbazol mit dem Magnetfeld parallel zur *a*-Achse. Der mittlere Teil des Spektrums (Radikal I) besteht aus drei Liniengruppen etwa gleicher Intensität, die die erwartete Anisotropie besitzen. Eine zusätzliche Wechselwirkung mit vier äquivalenten Ringprotonen führt wie beim Fluorenyl-Radikal zu einer Hyperfeinstrukturaufspaltung in fünf Linien der Intensitäten 1 : 4 : 6 : 4 : 1. Die Kopplungskonstante $a_H = 4,4 \pm 0,1$ Gauss ist etwas größer als beim Fluorenyl-Radikal.

Die äußeren Linien in Abb. 3 werden wieder einem H-Additions-Radikal (Radikal II) zugeordnet. Die Gesamtaufspaltung beträgt je nach Kristallorientierung 101 ± 1 bis 109 ± 1 Gauss und der Abstand benachbarter Linien $10,5 \pm 0,5$ Gauss. Dies stimmt fast genau mit den Werten für Radikal II in Fluoren überein. Jedoch erscheint bei einigen Kristallorientierungen eine zusätzliche Hyperfeinstruktur, die wahrscheinlich vom Stickstoffkern herrührt.

In polykristallinem Carbazol erhält man für Radikal II eine Gesamtaufspaltung von 104 ± 1 Gauss und einen Abstand benachbarter Linien von 12 ± 1 Gauss. Dies stimmt genau mit den Werten für das H-Additions-Radikal in DL-Tryptophan überein, wie sie von LIMING und GORDY¹¹ berichtet wurden.

Radikal I läßt sich sowohl bei Fluoren als auch bei Carbazol ausheizen, und zwar bei niedrigeren Temperaturen als Radikal II. Der Grund, warum ein analoges Radikal in Anthracen nicht gefunden wurde, könnte darin liegen, daß es bereits bei Zimmertemperatur nicht mehr stabil ist.

Eine ausführliche Darstellung mit weiteren Meßergebnissen wird demnächst veröffentlicht.

Ich danke Herrn Prof. Dr. A. SCHMILLEN für wertvolle Diskussionen und Herrn Prof. Dr. A. SCHARMANN für mannigfache Unterstützung dieser Arbeit.

⁷ YA. S. LEBEDEV et al., Atlas of Electron Spin Resonance Spectra, Consultants Bureau, New York 1963.

⁸ D. R. DALTON u. S. A. LIEBMAN, J. Amer. Chem. Soc. **91**, 5, 1194 [1969].

⁹ R. B. INGALLS u. D. KIVELSON, J. Chem. Phys. **38**, 1907 [1963].

¹⁰ P. M. ROBINSON u. H. G. SCOTT, Mol. Cryst. **5**, 405 [1968].

¹¹ F. G. LIMING u. J. R. W. GORDY, Proc. Nat. Acad. Sci. (USA) **50**, (No. 12), 5243 [1969].