

# MOS-Sandwich-Gitter-Diode zur Erzeugung von Feldionisationsfeldstärken an der Phasengrenze Festkörper/Gas

H. GENTSCH und H. PRÜLLER \*

Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie der Technischen Universität Hannover

(Z. Naturforsch. 26 a, 1010—1016 [1971]; eingegangen am 2. März 1971)

The sandwich grid diode is a new means of producing extremely high electrical fields at a solid surface. The ability to ionize gases and to produce field electrons with such a thin film system permits an estimate of the maximal field strength. It is interesting to note, that with this diode one can produce fields higher than  $5 \cdot 10^7$  V/cm in gases up to atmospheric pressure without the risk of a discharge. This fact may become of some importance for the study of field induced desorption and catalysis.

## 1. Einleitung

Mit dem Feldelektronenmikroskop, und mehr noch mit dem Feldionenmikroskop hat E. W. Müller Forschungsarbeiten über Materie in extrem starken elektrischen Feldern angeregt. Heute erstrecken sich diese Arbeiten nicht nur auf Untersuchungen über Feldemission und Feldionisation<sup>1–3</sup>, sondern auch auf neuere Arbeitsgebiete wie Feldkatalyse<sup>4, 5</sup> und chemische Zerfalls- und Kondensationsreaktionen im starken *E*-Feld<sup>6</sup>. Aus Intensitätsgründen können die genannten Feldeffekte nur gemessen werden, wenn wenigstens ein Teil der Reaktionsprodukte feldionisiert wird, damit die Ionen im Massenspektrometer identifizierbar werden. Solche Untersuchungen sind gebunden an die apparative Kombination von Feldionenquelle und Massenspektrometer mit Sekundär-emissionsvervielfacher zum Ionennachweis; d. h. sie müssen im Vakuum an einer sehr kleinen Anzahl von Teilchen unter mikroskopisch-chemischen Bedingungen vorgenommen werden.

Die bekannten Methoden der Erzeugung hoher Feldstärken an feinen Spitzen und sehr dünnen Drähten erfordern hohe Spannungen von einigen Kilovolt und sind zur Vermeidung von elektrischem Durchschlag sowie von Gasentladungen an gutes Vakuum gebunden, schließen also von vornherein makroskopisch-chemische Bedingungen aus. Diese Einschränkung ist offenbar überwindbar, wenn die

benötigten starken *E*-Felder mit kleinen Spannungen zwischen elektrischen Leitern von geringem Abstand erzeugt werden.

Im Aufbau ist eine solche Anordnung von Leitern außerordentlich einfach. Ihre Realisierung war jedoch sehr zeitraubend, obwohl aus der parallel gehenden Entwicklung der modernen Technologie der Halbleiter im allgemeinen und der Feldeffekttransistoren im besonderen wertvolle Anregungen für die Präparation zu entnehmen waren.

## 2. Das Prinzip zur Erzeugung des starken *E*-Feldes

Das elektrische Feld liefert ein spezieller Plattenkondensator, ausgeführt in Form einer Dünnfilmstruktur, dessen Dielektrikum einer Feldbelastung von 1 V/nm und größer standhalten muß. Um das Feld aus dem Raum zwischen den Kondensator-elektroden heraustreten zu lassen, wird die eine der Elektroden als Gitter ausgebildet. So führt der Durchgriff des Feldes durch das Gitter zum Aufbau des *E*-Feldes an der Phasengrenze Festkörper/Gas bzw. Vakuum<sup>7</sup>. Dabei fließt durch das Dielektrikum ein spannungsabhängiger Tunnelstrom. Der Vergleich mit einer Diode drängt sich auf, und wir bezeichnen deshalb diese Art von Dünnfilmstruktur als Sandwich-Gitter-Diode (SGD). Die Durchschlagsfeldstärke eines Isolators wächst bekanntlich an, so-

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. H. GENTSCH, Institut für Physikalische Chemie der Technischen Universität, D-3000 Hannover, Callinstraße 46.

\* Auszug aus der Dissertation von Herrn Dipl.-Chem. H. PRÜLLER, Technische Universität Hannover 1970.

<sup>1</sup> H. D. BECKEY, Angew. Chem. 81, 662 [1969].  
<sup>2</sup> J. BLOCK, Z. Phys. Chem. N.F. 64, 199 [1969].

<sup>3</sup> R. GOMER, Field Emission and Field Ionisation, Cambridge, Mass. 1961.

<sup>4</sup> W. A. SCHMIDT, Z. Naturforsch. 19 a, 318 [1964]; Z. Angew. Chem. 80, 151 [1968].

<sup>5</sup> H. D. BECKEY, Z. Naturforsch. 15 a, 822 [1960].

<sup>6</sup> H. D. BECKEY, F. W. RÖLLGEN u. H. KRONE, J. Sci. Instrum. 1, 118 [1968].

<sup>7</sup> H. GENTSCH, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 71, 919 [1967].



bald seine Schichtdicke mit der mittleren freien Weglänge der Leitungselektronen vergleichbar wird. Deshalb werden Schichten von 30–100 nm Dicke aus einem hochwertigen Dielektrikum möglichst hoher thermischer Stabilität verwendet.

### 3. Form des elektrischen Feldes an der Sandwich-Gitter-Diode (SGD)

Stärke und Form des  $E$ -Feldes an der Oberfläche der Diode können nicht direkt bestimmt werden. Da jedoch die Geometrie des Gitters der SGD aus elektronenmikroskopischen Untersuchungen bekannt ist, kann das Feld an einem proportional vergrößerten Modell der Diode gemessen werden. Dazu genügt es, an Stelle der dreidimensionalen Geometrie die zweidimensionale zu betrachten, die durch einen Schnitt normal zur SGD gegeben ist; vgl. Abb. 1.

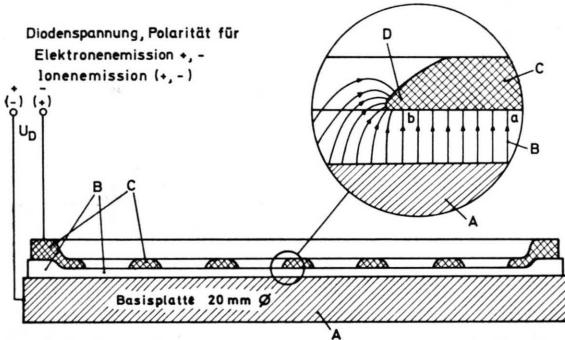


Abb. 1. Schnitt durch die Sandwich-Gitter-Diode (stark schematisiert). Der vergrößert dargestellte Kreisausschnitt zeigt den Feldlinienverlauf an einer Öffnung im Deckfilm, A Einkristallscheibe aus Metall oder dotiertem Halbleiter von ca. 0,5 mm Dicke, B Isolierfilm von ca. 100 nm Dicke (am Rand verstärkt), C Metallfilm mit gitterartiger Struktur von ca. 200 nm Dicke, ebenfalls am Rand verstärkt zur Aufnahme des Kontaktdruckes.

In dem vergrößerten Kreisausschnitt der Abb. 1 ist das Hindurchtreten der Feldlinien durch die Filmoberfläche zur außen liegenden Oberfläche der Kante des Metallfilmes C zu erkennen. Für die Durchführung des Modell-Versuchs wurde halbleitendes Papier homogener Widerstandskapazität verwendet, auf das mit Leitsilber die Schnitte von Einkristallscheibe und Kante D als Elektroden maßstäblich gezeichnet waren. Im allgemeinen genügt eine Spannung von 10 V bei einer ca. 1 m<sup>2</sup> großen Meßfläche

zur Bestimmung der Äquipotentiallinien mit einem Fehler von 1%. Als Meßverfahren diente eine Nullmethode mit Kompensation der Spannung zwischen Taststift (Kugelschreiber, Bleistift) und einer Elektrode. Das so gewonnene Äquipotentiallinienfeld nahe der Kante D zeigt die Abb. 2. Aus meßtech-

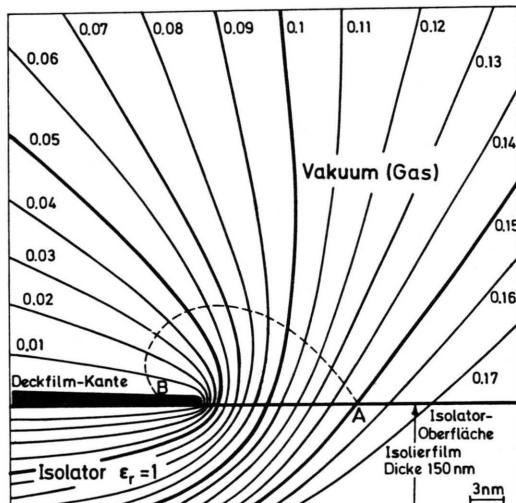


Abb. 2. Äquipotentiallinienfeld an einer Deckfilmkante. Die Zahlen charakterisieren das Potential der jeweiligen Äquipotentiallinien als Bruchteil der gesamten Potentialdifferenz an der SGD.

nischen Gründen konnte eine relative Dielektrizitätskonstante der Isolierschicht  $\epsilon_r > 1$  nicht zuverlässig simuliert werden. In Wirklichkeit hat jedoch  $\epsilon_r$  für SiO<sub>2</sub>- und Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Schichten Werte<sup>8,9</sup> zwischen 2 und 4, so daß die Feldstärke im Raum vor dem Isolator und somit auch an der Kante noch größer sein muß, als das Äquipotentiallinienfeld in Abb. 2 erwarten läßt. Die Zahlen an den Äquipotentiallinien bezeichnen den Bruchteil der Potentialdifferenz (=Meßspannung an dem Diodenmodell), wobei die Kante Bezugspunkt (Nullpotential) ist. In einiger Entfernung von der Kante nach links ist das Feld im Isolator angenähert homogen und bestimmt durch den Quotienten:  $F_0 = \text{Diodenspannung/Schichtdicke des Isolators}$ . Die unterbrochene Linie oberhalb der Kante verbindet alle Punkte im Raum vor der Diode, an denen die Feldstärke gerade dem Betrag von  $F_0$  entspricht. Vom Punkt A zur Kante hin wächst die Feldstärke stetig an und fällt oberhalb der Deckfilmkante nach links sehr steil ab. Eine

<sup>8</sup> M. J. RAND, J. Electrochem. Soc. 114, 274 [1967].

<sup>9</sup> D. S. BOUDREAUX u. P. H. CUTLER, Phys. Rev. 149, 170 [1966].

steilere Kante von z. B.  $30^\circ$  Steigung verschiebt den Auftreffpunkt B der unterbrochenen Linie auf größeren Abstand von der Kante, wodurch der Existenzbereich mit Feldstärken  $F > F_0$  in vorteilhafter Weise erweitert wird. Abbildung 3 zeigt die relative Feld-

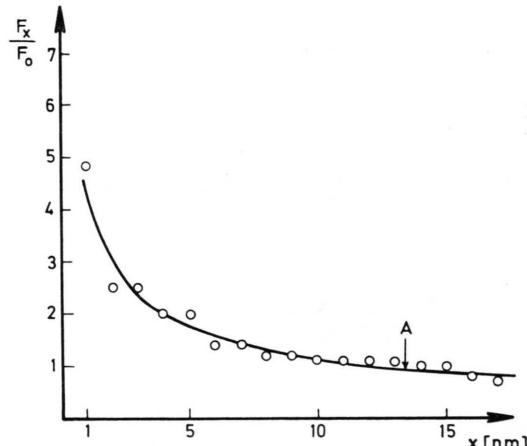


Abb. 3. Relative Feldstärke an der Oberfläche des Dielektrikums als Funktion des Abstandes  $x$  von der Kante (n. Abb. 2).  $F_x$  Feldstärke am Ort  $x$ ,  $F_0$  Feldstärke im homogenen Feld zwischen Basis und Deckfilm; an dem Punkt A ist  $F_x = F_0$ .

erhöhung  $F_x/F_0$  als Funktion des längs der freien Oberfläche des Dielektrikums gemessenen Abstandes  $x$  von der Kante. Wie schon erwähnt, ist  $F_x = F_0$  bei  $x = A$  und die Feldstärke nimmt mit abnehmendem  $x$  auf etwa  $5 F_0$  bei  $x = 1$  nm zu. Zur Zeit sind Dioden mit einer Belastbarkeit von  $F_0 = 1 \cdot 10^7$  V/cm realisierbar. Das bedeutet  $5 \cdot 10^7$  V/cm an der Kante und bei Berücksichtigung der relativen Dielektrizitätskonstante des Isolators ( $\epsilon_r > 1$ ) noch darüber. Die Feldstärke am Gitter der SGD ist somit ausreichend sowohl für Feldemission als auch für Feldionisation von Gasen. Wesentlich ist dabei, daß die Richtung des Feldes an der Kante dem Zweck genügt, den überwiegenden Anteil der gebildeten freien Ladungsträger von der Diode weg zu beschleunigen.

#### 4. Experimentelles

Die SGD wird auf Siliciumeinkristallscheiben von ca. 15 mm  $\varnothing$  und 0,5 mm Dicke aufgebaut, deren Oberfläche hochwertig poliert ist, um nicht zu große

Isolatordicken nehmen zu müssen, weil ja die Durchschlagsfeldstärke, wie SNOW<sup>10</sup> gezeigt hat, abnimmt mit zunehmender Schichtdicke. Die Rauigkeitstiefe nach der Politur war immer  $< 5\%$  der Isolatordicke. Solche Oberflächenqualität erhält man mit dem Verfahren der chemischen Politur, einer Kombination von mechanischem Reiben mit weichem Medium als das Substrat und Auflösen von Abrieb. Polituren mit Rauigkeitstiefen  $< 5$  nm und ungestörte Oberflächenstruktur werden auf monokristallinem Substrat erzielt. Polykristallines Substratmaterial zeigte stets Rekristallisation in der Politur und war deshalb nicht verwendbar. Die Eignung von Metalleinkristallscheiben ist noch nicht untersucht worden.

Bei der Präparation des Dielektrikums muß man berücksichtigen, daß exakt stöchiometrische, röntgenamorphe Schichten hoher Reinheit die höchsten Durchschlagsfeldstärken haben. Weder die thermische Oxidation des Basismaterials (Al, Ta, Si) in feuchtem oder trockenem Sauerstoff, noch elektrochemische Oxidation, noch die Deponierung von Oxiden durch Vakuumbedampfung liefert eine exakte Stöchiometrie der Oxidisolierschichten. Stöchiometrische, röntgenamorphe Schichten sind vielmehr durch chemisches Beschichten aus der Gasphase präpariert worden. Dieses Verfahren haben WORTHING et al.<sup>11</sup> für die Abscheidung von Siliciumnitrid auf Siliciumeinkristallen beschrieben. Die leicht kontrollierbare Reaktion zur Bildung von  $\text{Si}_3\text{N}_4$



hat bei 800 C eine genügend hohe Geschwindigkeit. Zur Beschichtung liegt das chemisch polierte Si-Plättchen auf einem drehbaren Graphitblock, der im Zentrum eines zylindrischen, kühlbaren Reaktionsrohres aus Glas mittels Hochfrequenzinduktionsheizung auf 800 C erwärmt wird. Es ist dabei im Hinblick auf die Abscheidung einer homogenen Schicht notwendig, die Edukte Silan und Ammoniak mit geringer Konzentration in einem Trägergasstrom, z. B. reinem Stickstoff, heranzuführen. Die Dicke des Isolatorfilmes hängt von der Dosis an Silan ab. Ein eindrucksvolles Bild gibt die direkte Beobachtung der Interferenzfarben während des Filmwachstums. Die Zahl  $n$  der Wechsel der Interferenzfarben ist ein Maß dafür, wieviele  $\lambda/4$ -Schichten abgeschieden sind. Dabei zeigt der gleichmäßige Farbumschlag auf der gesamten Oberfläche des Siliciumplättchens das Wachstum eines homogen dicken, und umgekehrt der ungleichmäßige das Wachstums eines nicht homogen dicken Filmes an. Die genaue Dicke des  $n(\lambda/4)$  starken Filmes ist nach einer zerstörungsfreien Interferenzmethode \*\* mit einer Meßgenauigkeit<sup>12</sup> von 1 nm bestimmt worden. Ganz analog verläuft die Reaktion unter Oxidation des Silans mit  $\text{N}_2\text{O}$  zu  $\text{SiO}_2$ . Auf das Dielektrikum wird das Platingitter durch Vakuumbedampfung unter Anwendung der bekannten Masken-

<sup>10</sup> E. H. SNOW, Solid State Comm. **5**, 813 [1967].

<sup>11</sup> M. J. GRIECO, F. L. WORTHING u. B. SCHWARTZ, J. Electrochem. Soc. **115**, 525 [1968].

\*\* Die Firma Telefunken, Ulm, hat uns hierbei in dankenswerter Weise unterstützt.

<sup>12</sup> I. FRÄNZ u. W. LANGHEINRICH, Solid-St. Elektron. **11**, 987 [1968].

technik deponiert. Zwischen Substrat und Maske beträgt der Abstand ca. 0,1 mm, so daß während der Be-dampfung im Hochvakuum die Kanten (D in Abb. 1) im Gebiet zwischen Totalschatten und „Licht“ mit einer Steigung von ca.  $2^\circ$  aufwachsen. Zunächst werden schmale Filmstreifen aufgedampft, deren Dicke mittels einer Widerstandsmeßstrecke kontrolliert wird, die gleichzeitig dem Dampfstrom ausgesetzt ist. Wie das Schema des Schnittes in Abb. 1 zeigt, werden die Filmstreifen danach durch die Randverstärkung galvanisch verbunden. Bis zu 20 cm lange Kanten konnten pro  $\text{cm}^2$  untergebracht werden.

Die Form der Kante wird einerseits bestimmt durch die geometrische Anordnung von Verdampfer, Maske und Substrat, andererseits aber auch durch Keimbildung und Oberflächendiffusion der Metallatome. Ihr Einfluß auf die Ausbildung der Kante ist, ausgehend von der KOSSEL-STRANSKISchen Kristallwachstumstheorie<sup>13</sup>, statistisch mit Hilfe eines Digitalrechners berechnet worden. Die vom Rechner ausgedruckte Verteilung der Metallatome nahe der Kante zeigt, daß der Kante eine Inselstruktur vorgelagert ist, die mit Annäherung an die Kante in eine Netzstruktur übergeht<sup>14</sup>. Die so berechnete Verteilung der Metallatome ist durch elektronenmikroskopische Aufnahmen der Kante bestätigt worden. Zusammenfassend läßt sich sagen, daß drei Typen von MOS-Sandwichgitterdioden als Feldionenquelle in Frage kommen, die sich hinsichtlich der Isolierschicht unterscheiden:

Basis	Dielektrikum	Deckfilmgitter
1) Si(B)*** —	SiO <sub>2</sub> (150 nm)	— Pt (100 nm)
2) Si(B) —	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> (150 nm)	— Pt (100 nm)
3) Si(B) —	SiO <sub>2</sub> (75 nm) — Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> (75 nm)	— Pt (100 nm)

\*\*\* Dotiert mit  $10^{16}$  Boratomen pro  $\text{cm}^3$ .

## 5. Elektronen- und Ionemission, Diodenstrom

Der Strom durch den Isolierfilm, der Diodenstrom  $I_D$ , zeigt Ohmschen Charakter nur bei Feldstärken  $F_0 < 10^4 \text{ V/cm}$  unabhängig von der Polarität. Im stärkeren  $E$ -Feld nimmt neben der Störstellenleitung die Tunnelleitung zu, dargestellt durch Pfeil 1 in Abb. 4. Dieses vereinfachte Potential-schema einer Sandwichstruktur<sup>15</sup> charakterisiert die wesentlichen in Frage kommenden Leitungsmechanismen: a) die Schottky-Emission (Pfeil 1), für die die Abhängigkeit des Stromes  $I_D$  von der Diodenspannung bestimmt ist durch die Beziehung  $\ln I_D \propto \sqrt{U_D}$ ; b) den Poole-Frenkel-Effekt<sup>16, 17</sup> (Pfeil 2); c) die

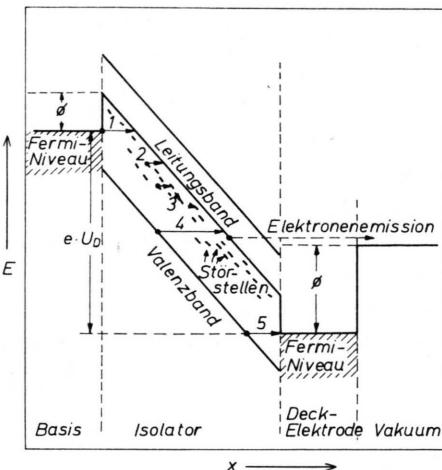


Abb. 4. Potentialschema einer Sandwichstruktur  
(Erläuterungen siehe Text).

Störstellenleitung (Pfeile 3); d) den Zener-Effekt (Pfeil 4) sowie e) Ionen- und Defektelektronenleitung (Pfeil 5). Bei Feldstärken  $> 10^6 \text{ V/cm}$  treten spontan Stromspitzen auf als Folge von Durchschlägen, die sowohl den Charakter des elektrischen Durchschlages als auch den des Wärmedurchschlages, wie er von KLEIN<sup>18</sup> diskutiert wird, haben. Der Durchschlag erfolgt an dünnen Stellen im Isolator. Diese Stellen „heilen“ aus, so daß die SGD allmählich „einbrennt“ und danach höherem Feld standhält. Es erweist sich als zweckmäßig, eine frisch präparierte SGD zunächst unter normalen Bedingungen in Luft zu testen hinsichtlich der Größe des Diodenstromes, der bei  $F_0 = 10^6 \text{ V/cm}$   $50 \text{ mA/cm}^2$  nicht überschreiten darf. Höhere Verlustleistung führt rasch zur Zerstörung des Systems. Nur für so ausgewählte Sandwichgitterdioden sind die Kennlinien in den Abb. 5, 6 und 7 charakteristisch, die im Vakuum bei einem Restgasdruck von  $10^{-6}$  Torr aufgenommen wurden.

Die Meßanordnung zur Bestimmung der Gesamtmission entspricht dem Aufbau einer Vakumscheibentriode. Die Anode wird als Ionen- und auch als Elektronenkollektor verwendet. An dem Ort der Flachkathode liegt aufgespannt auf einem kühlbaren Metallblock die Sandwichgitterdiode, und das Gitter übernimmt die Funktion der Trennung von Ionen

<sup>13</sup> W. KOSSEL, Phys. Z. **29**, 553 [1928]. — I. N. STRANSKI, Z. Phys. Chem. **136**, 259 [1928].

<sup>14</sup> H. PRÜLLER, Dissertation, Technische Universität Hannover 1970.

<sup>15</sup> K. M. TISCHER, Vakuumtechnik **14**, 220 [1965].

<sup>16</sup> J. G. SIMMONS, Phys. Rev. **155**, 657 [1967].

<sup>17</sup> T. E. HARTMANN et al., J. Appl. Phys. **37**, 2468 [1966].

<sup>18</sup> N. KLEIN u. H. GAFNI, IEEE Trans. Elektron. Dev. **ED-13**, 281 [1966].

und Elektronen, die gleichzeitig emittiert werden, sobald die Basis gegenüber dem Deckfilm auf negativem Potential liegt. Möglicherweise ist die Tunnel-emission, die von der Tunnelsandwichkathode her bekannt ist<sup>15, 19, 20</sup>, Ursache für die Elektronen-emission neben der Ionenbildung.

An Sandwichstrukturen des Typs Si – SiO<sub>2</sub> – Pt mit relativ hohem Diodenstrom, deren Isolator durch thermische Oxidation von Silicium gebildet ist, beobachtet man eine schlanke Hysterese des Diodenstroms  $I_D$  als Funktion der Diodenspannung  $U_D$  und, wie Abb. 5 weiter zeigt, einen stark feldabhän-

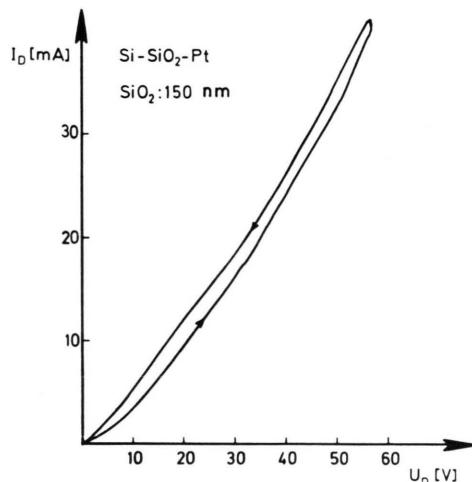


Abb. 5. Strom-Spannungs-Charakteristik einer Sandwich-Gitter-Diode mit relativ großem Diodenstrom  $I_D$ ;  $U_D$  Diodenspannung.

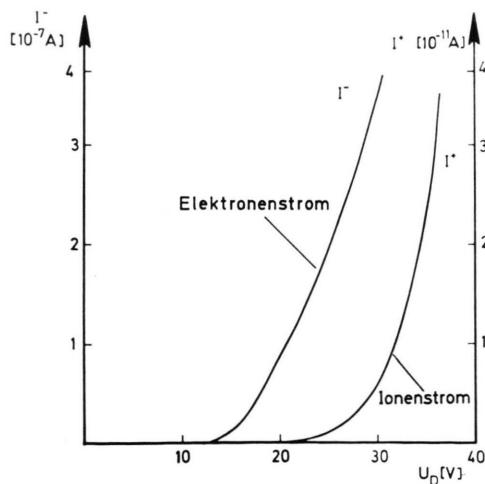


Abb. 6. Gesamtelektronen- und Gesamtionenemissionsströme als Funktion der Diodenspannung  $U_D$ , aufgenommen mit einer Diode des Typs Abb. 5.

igen elektrischen Widerstand. Solche Dioden emittieren Elektronen, und bei umgekehrter Polarität Ionen mit bemerkenswerter Intensität. Als Auftrittspotential für die Elektronenemission ist  $U_D > 12$  V typisch; dagegen beginnt die Ionemission erst bei  $U_D > 20$  V. In Abb. 6 ist sowohl der Elektronen-emissionsstrom  $I^-$  als auch der Gesamtionenstrom  $I^+$  in Abhängigkeit von der Diodenspannung  $U_D$  vereinfacht – d. h. ohne Stromrauschen – dargestellt. In allen untersuchten Fällen wächst die Rauschamplitude mit zunehmender Diodenspannung an. Sie beträgt am rechten Ende der  $I^-$ -Kurve ca.  $\pm 3\%$ , am rechten Ende der  $I^+$ -Kurve ca.  $\pm 5\%$  des Stromes. Dabei handelt es sich keineswegs einfach um thermisches Rauschen. Es sind vielmehr langsame Schwankungen der Emission überlagert von spontanen Stromänderungen als seltene Ereignisse. Eine Korrelation zwischen Schwankungen des Diodenstromes  $I_D$  und denjenigen der Emissionsströme ( $I^-, I^+$ ) ist nicht erkennbar. Während diese Dioden nur bis  $U_D = 60$  V belastet werden können, widersteht der in Abb. 7 mit der Diodenstrom-Spannungs-kennlinie charakterisierte Typ Spannungen bis 150 V ohne elektrischen Durchschlag. Besonders wider-

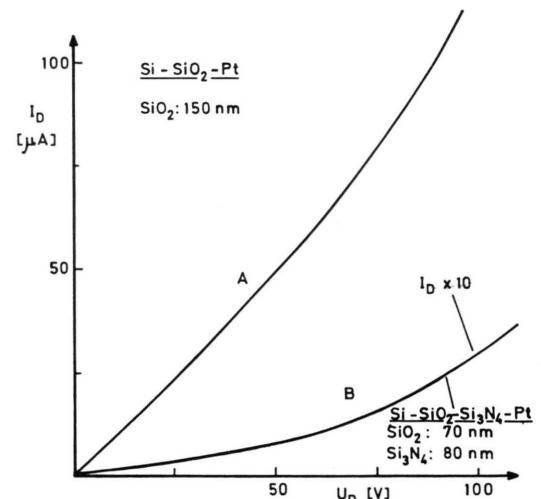


Abb. 7. Strom-Spannungs-Charakteristik einer stark belastbaren SGD.  $I_D$  Diodenstrom,  $U_D$  Diodenspannung. Typ A: SGD mit Dielektrikum aus Siliciumdioxid, Dicke 150 nm, Typ B: mit Doppelschichtdielektrikum aus  $\text{SiO}_2$  und Siliciumnitrid, Gesamtdicke 150 nm.

<sup>21</sup> T. E. BURGESS et al., J. Electrochem. Soc. **116**, 1014 [1969].

<sup>19</sup> H. KANTER u. A. W. FEIBELMAN, J. Appl. Phys. **33**, 3580 [1962].

<sup>20</sup> R. M. HANDY u. L. C. SCALA, J. Electrochem. Soc. **113**, 109 [1966].

standsfähig gegen thermische und elektrische Belastung ist der Typ mit Doppelschichtdielektrikum. BURGESS et al.<sup>21</sup> wiesen nach, daß die Wirkung der Doppelschicht auf der geringen Durchlässigkeit der  $\text{SiO}_2 - \text{Si}_3\text{N}_4$ -Grenzfläche gegen Alkali-Ionen beruht. Spuren von Alkali lassen sich bei der Präparation der SGD nicht ganz ausschließen, so daß der Diodenstrom z. Tl. auch auf Ionenleitung beruht. Daß auch die Doppelschicht der SGD gegen Alkali-Ionen sperrt, kann man an der Schottky-Auftragung von Diodenstrom ( $\ln I_D$ ) gegen Diodenspannung ( $\sqrt{U_D}$ ) in Abb. 8 ablesen.

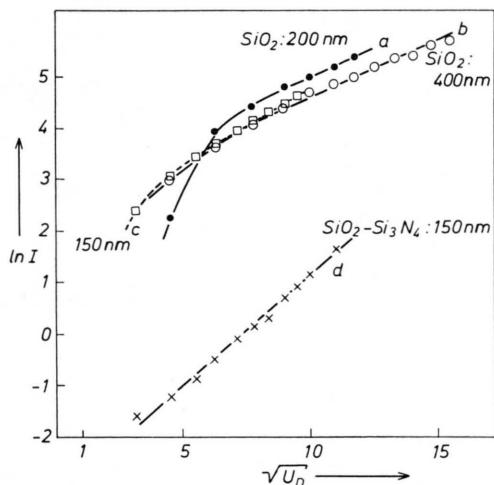


Abb. 8. Schottky-Auftragung von Diodenstrom  $I_D$  gegen Diodenspannung  $U_D$  für SGD mit 1)  $\text{SiO}_2$  als Dielektrikum verschiedener Dicke, Kurven a, b, c; 2) Doppelschichtdielektrikum  $\text{SiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4$  (vgl. B in Abb. 7).

Die Kurve d charakterisiert reine Tunnelleitung. Anders verläuft die Spannungsabhängigkeit des Diodenstromes bei den Kurven a, b und c mit einer Siliciumdioxidschicht, hier beruht der Ladungstransport insbesondere bei kleinen Spannungen auf Ionenleitung und Störstellenleitung, deren Anteil am Gesamtstrom mit steigender Spannung abnimmt und offenbar einer Sättigung zustrebt, gekennzeichnet durch den Übergang der Kurven a, b und c in den linearen Bereich mit überwiegender Tunnelleitung.

Die emittierten Ionen sind mit einem Quadrupolmassenspektrometer analysiert worden. Zu diesem Zweck ist dessen Ionenquelle so umgebaut worden, daß ein Vergleich von Elektronenstoßspektrum und SGD-Spektrum durch einfaches Umschalten der Betriebsspannungen jederzeit möglich war. Bei allen Ionenstrommessungen diente das Restgas im Rezi-

pienten als Meßobjekt. Typische Restgasspektren, aufgenommen bei einem Druck von  $10^{-5}$  Torr, zeigt Abb. 9. Der Gesamtionenstrom ist in Abb. 6 dargestellt. Auffällig ist die geringe Intensität der Linie 18 ( $\text{H}_2\text{O}^+$ ) im SGD-Spektrum. Sie ist eng verknüpft mit dem Auftreten von Linien der Massenzahlen größer als 44, die im Elektronenstoßspektrum feh-

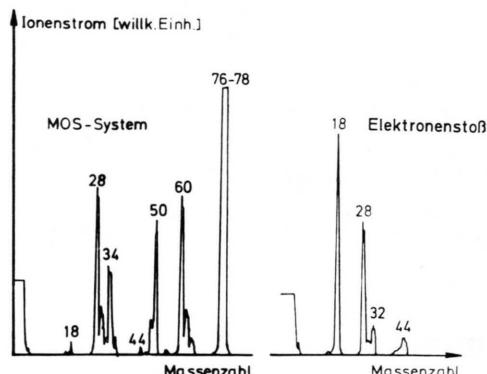


Abb. 9. Quadrupol-Massenspektrum des Restgases im Rezipienten, aufgenommen mit Elektronenstoßionenquelle (rechts) und Sandwich-Gitter-Diode (links) als Ionenquelle.

len. Wenn wir davon ausgehen, daß die Ionisation unmittelbar an der Oberfläche der SGD und nur wenige Å vor ihr erfolgt und weiter berücksichtigen, daß Wasser an der Oberfläche des Isolators ( $\text{SiO}_2$ ) adsorbiert ist, können wir den höheren Massenzahlen folgende Molekülionen zuordnen, die Addukte von Wasser an  $\text{SiO}$  sowie an  $\text{SiO}_2$  darstellen:

Masse	Molekülion
60	$\text{SiO}_2^+$
61	$\text{HSiO}_2^+$
62	$\text{H}_2\text{SiO}_2^+$
76	$\text{SiO}_3^+$
77	$\text{HSiO}_3^+$
78	$\text{H}_2\text{SiO}_3^+$

Die Bildung von Ionen zeigt, daß das elektrische Feld an der Phasengrenze stärker sein muß als es in Abb. 2 und Abb. 3 zum Ausdruck kommt. Danach erreicht die Feldstärke an der Kante maximal  $5 \cdot 10^7$  V/cm. Die Auftrittsfeldstärke für die Feldionisation von Wasser und Kohlenmonoxid beträgt aber  $1,2 \cdot 10^8$  V/cm. Wahrscheinlich findet an der zerklüfteten Kante eine sogenannte mikroskopische Feldüberhöhung um mehr als ein Faktor 2 statt. Solche lokalen Feldverstärkungen hat BECKEY<sup>6</sup> auch an Drahtemittern beobachtet.

## 6. Zusammenfassung

Die Sandwich-Gitter-Diode ist ein neues Instrument zur Erzeugung starker elektrischer Felder. Sie bietet, neben der Möglichkeit an einem relativ großflächigen System langsame Ionen und Elektronen, deren kinetische Energie  $< 5 \text{ eV}$  ist, zu emittieren, neue Aspekte hinsichtlich der Untersuchung von Molekülparametern wie z. B. der Feldabhängigkeit des Dipolmoments bzw. der Polarisierbarkeit im extrem starken  $E$ -Feld unter Normalbedingungen. Vielleicht ist die SGD auch geeignet als Instrument zur Simulation der elektrostatischen Wirkung auf chemische Reaktionssysteme in biologischen Membranen, weil die in diesem Zusammenhang diskutierten Feldstärken in den Membranen mit der SGD

leicht zugänglich sind. Die Tatsache, daß die Polarisationsenergie im elektrischen Feld  $W = (1/2) \alpha F^2$  ( $\alpha$  = Polarisierbarkeit) für viele zwei- und mehratomige Moleküle bei den mit der SGD erreichbaren Feldstärken 1 eV und mehr beträgt, ist im Hinblick auf eine Feldaktivierung chemischer Reaktionen<sup>22</sup> bemerkenswert. Hierüber soll am Beispiel der „feldaktivierten“ Desorption von chemisorbiertem Wasser unter makroskopisch-chemischen Bedingungen (1 atm, 20 C) an der Sandwich-Gitter-Diode in einer anderen Arbeit berichtet werden.

Für Personal- und Sachbeihilfen danken wir der Deutschen Forschungsgemeinschaft.

<sup>22</sup> H. D. BECKEY u. F. W. RÖLLGEN, Naturwiss. **58**, 23 [1971].

## Untersuchung des $5p^2P_{3/2}$ -Terms im Silber I-Spektrum durch Resonanzstreuung von Licht in elektrischen und magnetischen Feldern

H. BUCKA, D. EINFELD \*, J. NEY und J. WILKEN

Institut für Kernphysik der Technischen Universität Berlin

(Z. Naturforsch. **26 a**, 1016—1020 [1971]; eingegangen am 3. März 1971)

*Hyperfine Structure Investigation of the  $5p^2P_{3/2}$ -state in Ag I-Spectrum by Resonance Scattering of Light in electric and magnetic Fields*

Using separated isotopes the hyperfine structure of the  $5p^2P_{3/2}$ -state in Ag I-spectrum was investigated by scattering the resonance line on an atomic beam in parallel magnetic and electric fields. With the theoretical positive sign of the Stark-constant  $\beta$ , the shift of the Heydenburg- and level-crossing-signals with electric fields can be explained by the following parameters:

$$\begin{aligned} \text{Ag(107)} : \quad A &= -(32.4 \pm 0.5) \text{ Mc/sec ,} \\ \text{Ag(109)} : \quad A &= -(37.3 \pm 0.8) \text{ Mc/sec ,} \\ \beta(^2P_{3/2}) &= (5.15 \pm 0.15) (\text{kc/sec}) (\text{kV/cm})^{-2} , \\ \tau(^2P_{3/2}) &= (6.3 \pm 0.6) \cdot 10^{-9} \text{ sec .} \end{aligned}$$

### I. Problemstellung und Untersuchungsverfahren

Die Hyperfeinstrukturaufspaltung des  $5p^2P_{3/2}$ -Terms im Ag I-Spektrum (Abb. 1) ist so gering, daß aus optischen Untersuchungen keine genauen Werte für die Hyperfeinstrukturkopplungskonstanten gewonnen werden können. Von Interesse ist dabei das Vorzeichen des  $A$ -Faktors, welches experimentell bisher nicht bestimmt werden konnte<sup>1</sup>. Bei

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. H. BUCKA, Institut für Kernphysik der Technischen Universität Berlin, D-1000 Berlin 37, Rondellstr. 5.

\* Jetzige Anschrift: Physikalisch-Technische Bundesanstalt, 1 Berlin 10, Abbestr. 2—12.

Untersuchungen der Resonanzstreuintensität in Abhängigkeit vom elektrischen und magnetischen Feld ergibt sich die Möglichkeit der Bestimmung des Vorzeichens der Hyperfeinstrukturkonstanten, wenn man das Vorzeichen der Stark-Konstante  $\beta$  des  $5p^2P_{3/2}$ -Terms anderweitig als bekannt voraussetzen kann<sup>2</sup>.

Die Resonanzstreuung von Licht an freien Atomen ist durch die Dipolmatrixelemente  $M_{fi} = \langle \Psi_f | e \mathbf{r} \mathbf{E} | \Psi_i \rangle$  zwischen den Niveaus des Grund-

<sup>1</sup> B. BUDICK u. L. A. LEWIN, in: La Structure Hyperfine Magnétique des Atomes et des Molécules, Colloqu. Internat. Centre Nat. Recherche Sci., Paris, No. 164 [1966]. — H. BUCKA, J. NEY u. G. HEPPKE, Z. Angew. Phys. **20**, 354 [1966].

<sup>2</sup> D. EINFELD, Y. NEY u. J. WILKEN, Z. Naturforsch. **26 a**, 668 [1971].