

Drei Verfahren zur Messung der Änderung der Austrittsarbeit mit Hilfe der Oberflächenionisation

R. MÜLLER, W. WALCHER und H.-W. WASSMUTH

Fachbereich Physik der Universität Marburg/Lahn

(Z. Naturforsch. 27 a, 794–803 [1972]; eingegangen am 24. Januar 1972)

Three Methods for the Measurement of Changes of the Work Function based on Surface Ionization

Three methods for the measurement of the change $\Delta\Phi$ of the work function Φ of a metal surface due to the presence of adsorbed particles (e.g. oxygen) have been developed utilizing the surface ionization of a beam of metal atoms (e.g. In, Sr) as a probe. The experiments have been performed with a mass spectrometer at ultrahigh vacuum.

In the first method the temperature dependency of the ion emission current is used for the determination of the work function Φ considering certain limiting conditions. The two other methods which may be applied simultaneously with the first one, involve a direct measurement of $\Delta\Phi$ by compensating the change of the contact potential by an external voltage: In the second method the contact potential between the ionizing surface and a surrounding reference electrode is used to control the ion optical conditions for the ion emission, whereas in the third method the change in the kinetic energy of the ions caused by a change of the contact potential between the ionizing surface and the entrance slit of the mass spectrometer is used as a measure of $\Delta\Phi$.

1. Einleitung

Die Elektronenaustrittsarbeit Φ einer Metalloberfläche kann durch adsorbierte Fremdatome u. U. stark verändert werden. Zur Bestimmung von Φ sowie der Austrittsarbeitänderung $\Delta\Phi$ sind bisher Elektronenemissionsverfahren (Sättigungsstrommethode bei der Glühemission, photoelektrische Methode, Feldemissionsmethode) und Kontaktspannungsverfahren (Kurvenverschiebungsmethode bei der Glühemission, Kondensatormethode, Magnetron-Methode) in weitem Umfang angewendet worden¹. Demgegenüber hat die Emission positiver Ionen (Oberflächenionisation) zur systematischen Messung von Φ bzw. $\Delta\Phi$ selten Anwendung gefunden². In der vorliegenden Arbeit soll daher über drei Verfahren berichtet werden, bei denen die Oberflächenionisation eines Metallatomstrahls (Ionisand) an der zu untersuchenden Metalloberfläche (Ionisator) als „Sonde“ zur Bestimmung von Φ bzw. $\Delta\Phi$ herangezogen wird. Die beschriebenen Verfahren werden hier seit längerer Zeit mit Erfolg z. B. zur Messung der Temperatur- und Druckabhängigkeit der durch Adsorption von Sauerstoff an polykristallinem Wolfram hervorgerufenen Austrittsarbeitserhöhung eingesetzt^{3–5}.

2. Grundlagen der Verfahren

Den darzustellenden Verfahren liegt der von LANGMUIR⁶ beschriebene Vorgang der Oberflächenionisation zugrunde: Treffen Metallatome der Teilchenstromdichte j^{00} auf eine glühende Metalloberfläche der Temperatur T , dann desorbieren die mit ihr ins thermische Gleichgewicht gelangten Teilchen nach einer mittleren Verweilzeit teils in Form positiver Ionen, teils wieder als neutrale Atome. Die Temperaturabhängigkeit des als Verhältnis der Desorptionsstromdichten j^{+} und j^{0} von Ionen und Atomen definierten Ionisierungsgrades α ist durch die Langmuir-Gleichung

$$\alpha = j^{+}/j^{0} = (g^{+}/g^{0}) \cdot \exp\{-(I - \Phi)/kT\} \quad (1)$$

gegeben; dabei bedeuten g^{+} und g^{0} die statistischen Gewichte (Zustandssummen) der Ionen und Atome, I die Ionisierungsenergie des „Ionisanden“ und Φ die Austrittsarbeit des „Ionisators“.

Neben dem Ionisierungsgrad α wird zur Beschreibung der Oberflächenionisation auch der Ionisierungskoeffizient (Ionisierungsausbeute)

$$\beta = j^{+}/j^{00} \quad (2)$$

benutzt. Im stationären Fall gilt, sofern sich außer der Ionisation keine anderen Prozesse (vgl. Abschn. 2) abspielen,

$$j^{00} = j^{+} + j^{0} \quad (3)$$

und damit nach Gl. (1) und Gl. (2) der Zusammenhang

$$\beta = \alpha/(1 + \alpha). \quad (4)$$

Sonderdruckanforderungen an Dr. H.-W. WASSMUTH, Fachbereich Physik der Universität Marburg, D-3550 Marburg (Lahn), Renthof 5.



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

3. Bestimmung der Austrittsarbeit aus der Temperaturabhängigkeit des Ionen-Emissionsstroms (Verfahren I)

Verwendet man als Sonde einen Ionisanden, dessen Ionisierungsenergie I um mindestens 1 eV größer als die Austrittsarbeit Φ_M der reinen Metalloberfläche ist, dann ist nach Gl. (1) $\alpha \ll 1$; kann man außerdem die Gültigkeit der Bilanzgleichung (3) voraussetzen, dann wird nach Gl. (4) $\beta \approx \alpha$. Unter diesen Bedingungen wird die Meßgröße, nämlich der Ionenemissionsstrom i^+ — vorausgesetzt, daß alle Ionen abgesaugt werden und die Aufdampfstromdichte j^{00} konstant gehalten wird — proportional zum Exponentialfaktor der Gl. (1), was sowohl eine Messung von Φ als auch von $\Delta\Phi$ ermöglicht. In diesem Fall wird aber auch der Ionenemissionsstrom bei experimentell zugänglichen Temperaturen klein; das hat zur Folge, daß als Verunreinigung vorhandene Alkalien mit ihrem großen Ionisierungsgrad α ($I \lesssim \Phi_M$) den Ionenstrom des Sonderelements u. U. völlig überdecken. Daher ist es erforderlich, bei Anwendung von Verfahren I ein Massenspektrometer zu verwenden.

Ist die Austrittsarbeit über einen größeren Temperaturbereich konstant gleich Φ_M — dies ist i. allg. bei höheren Temperaturen der Fall, bei denen keine meßbare Adsorption auftritt; die geringfügige Abhängigkeit $\Phi_M(T)$, z. B. infolge von Gitteraufweitung, kann hier unberücksichtigt bleiben —, so ergibt die Auftragung des am Auffänger des Massenspektrometers gemessenen Ionenstroms i_A^+ gegen $1/T$ bei logarithmischer Teilung der Ordinate nach Gl. (1) eine fallende „Langmuir-Gerade“, aus deren Steigung die Austrittsarbeit Φ_M der reinen Metalloberfläche bestimmt werden kann^{7, 8}. Sie schneidet nach Gl. (1) die Ordinatenachse (für $1/T=0$) beim Wert $\alpha = g^+/g^0$. Diese Tatsache erlaubt — auch bei Unkenntnis von j^{00} und des Verlustfaktors des Massenspektrometers — eine absolute Kalibrierung der α -Achse. Abbildung 1 zeigt als Beispiel die bei der Ionisierung von Indium an Wolfram erhaltene Langmuir-Gerade und den Achsenschnittpunkt S, der hier wegen $g^+/g^0 = 0,5$ den Wert $\alpha = 0,5$ markiert.

Abbildung 1 zeigt weiter, daß die α -Werte (bei einem Sauerstoffpartialdruck $p_{O_2} = 6 \cdot 10^{-9}$ Torr) für $T \lesssim 2200$ K ansteigen, herrührend von der durch Sauerstoffadsorption bedingten Vergrößerung der Austrittsarbeit; jedem Punkt P_i entspricht ein definiertes Adsorptionsgleichgewicht mit definierter Aus-

trittsarbeit Φ_{P_i} , welche sich aus der Steigung der „Langmuir-Geraden“ SP_i nach Gl. (1) ergibt. Diese Langmuir-Gerade ist experimentell realisierbar, solange die Experimentierzeit klein gegen die Einstellzeit des Adsorptionsgleichgewichts des betreffenden Oberflächenzustandes gehalten werden kann. In Abb. 1 sind für verschiedene Punkte P_i die zugehörigen Werte $\Delta\Phi_i = \Phi_{P_i} - \Phi_M$ angegeben⁹.

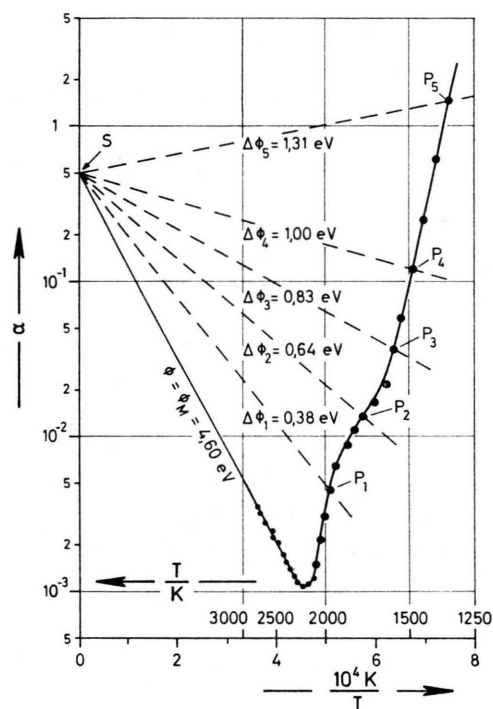


Abb. 1. Zur Bestimmung der Austrittsarbeitänderung einer Metalloberfläche aus der Temperaturabhängigkeit des Ionenemissionsstroms bei der Oberflächenionisation (Metalloberfläche: Wolfram; Adsorptiv: Sauerstoff; Ionisand: Indium): Ionisierungsgrad α von Indium an Wolfram als Funktion von $1/T$ bei einem Sauerstoffdruck $p_{O_2} = 6 \cdot 10^{-9}$ Torr. Ordinate logarithmisch geteilt.

Da der Ionisand lediglich als Sonde dient, darf er die Eigenschaften der Oberfläche nicht meßbar verändern. Seine Oberflächenkonzentration, die im stationären Fall gleich dem Produkt aus der Aufdampfstromdichte j^{00} und der mittleren Verweilzeit τ ist, sollte daher höchstens 1% betragen.

Verfahren I, für dessen Anwendbarkeit die Bilanzgleichung (3) erfüllt sein muß, versagt in folgenden Fällen:

1. Beim Auftreten chemischer Reaktionen zwischen dem Ionisanden (der Sonde) und anderen Adteilchen an der Oberfläche. Solche Oberflächenreaktionen

wurden z. B. für Temperaturen $T < 2000$ K bei der Oberflächenionisation von Seltenen Erden^{10, 11} und von Erdalkalien⁵ an Wolfram mit adsorbiertem Sauerstoff beobachtet. Da hier neben der Desorption von Ionen und Atomen des Ionisanden zusätzlich eine Desorption von neutralen und positiv geladenen Oxidmolekülen auftritt, liefert Verfahren I zu kleine Werte.

2. Während der Einstellung des Adsorptionsgleichgewichts des Ionisanden: Da die Gleichgewichts-Oberflächenkonzentration des Ionisanden entsprechend seiner Verweilzeit τ von der Temperatur abhängt, ist die Bilanzgleichung (3) unmittelbar nach einer Änderung der Ionisatortemperatur nicht erfüllt. Daher ist die Bestimmung des zeitlichen Verlaufs der Austrittsarbeitsänderung während der Adsorption eines Adsorptivs nur so lange aus der Ionenstrommessung des Ionisanden möglich, wie τ klein gegen die Zeit ist, in der sich die Oberflächenkonzentration des Adsorptivs merklich ändert (hohe Ionisatortemperaturen, niedrige Drucke des Adsorptivs).

4. Direkte Messung von Austrittsarbeitsänderungen mit Hilfe von Kontaktspannungsverfahren (Verfahren II und III)

Die beiden im folgenden dargestellten Kontaktspannungs-Kompensationsverfahren liefern direkte Werte für die Austrittsarbeitsänderung $\Delta\Phi$ und sind auch dann anwendbar, wenn die Bilanzgleichung (3) nicht erfüllt ist. Allerdings muß auch hier gefordert werden, daß der Ionisand nur in einem so geringen Maße adsorbiert wird (Bedeckungsgrad $< 1\%$), daß er die Austrittsarbeit der Oberfläche weniger verändert, als der Meßgenauigkeit des Verfahrens entspricht. Als Sonde können hierbei auch die leicht ionisierbaren Alkalien verwendet werden.

4.1. Trägeroptische Steuerung der Ionenemission durch die Kontaktspannung (Verfahren II)

4.1.1. Meßprinzip

Bei diesem in seinen Anfängen auf WEIERSHAUSEN³ zurückgehenden Verfahren wird die einer Änderung $\Delta\Phi$ der Austrittsarbeit des Ionisators I entsprechende Änderung $\Delta\Phi/e$ der Kontaktspannung zwischen I und einer I umgebenden Referenzelektrode R zur Steuerung der Ionenemission – ähnlich wie bei der Intensitätssteuerung durch den Wehnelt-

Zylinder in der Elektronenstrahlröhre¹² – benutzt; die trägeroptische Wirkung von $\Delta\Phi/e$ wird durch eine zwischen I und R gelegte äußere Spannung kompensiert. Der Einsatz eines Massenspektrometers ist bei diesem Verfahren nicht unbedingt erforderlich.

Abb. 2 stellt die Äquipotentialflächen des sich im Raum zwischen Ionisator I, Referenzelektrode R und Beschleunigungselektrode B (z. B. Eintrittsspalt ES des Massenspektrometers, vgl. auch Abb. 4) ausbildenden elektrischen Feldes *schematisch* dar; dabei ist die Austrittsarbeit aller drei Elektroden als gleich angenommen (gleicher Werkstoff, kein $\Delta\Phi$ durch Adsichten). Zwischen R und B liegt die feste Beschleunigungsspannung $U_{RB} = +100$ V, während die zwischen I und R liegende Spannung U_{IR} von $+5$ V (Abb. 2 a, I positiv gegen R) auf -2 eV (Abb. 2 f, I negativ gegen R) geändert wird. Während in den Fällen Abb. 2 a und b alle von I startenden Ionen ein beschleunigendes Feld vorfinden, ist in Abb. 2 c und d der emittierende Bereich (beschleunigendes Feld vor I) auf das Gebiet EE eingeschränkt. In Abb. 2 e schrumpft der Emissionsbereich auf den Punkt E zusammen, in Abb. 2 f liegt vor dem ganzen Ionisator ein verzögerndes Feld, so daß die Emission unterdrückt wird. Die Spannung U_{IR} steuert auf diese Weise den Emissionsstrom i^+ wie eine Irisblende; eine zusätzliche Steuerung tritt durch die übliche Raumladungswirkung ($i^+ \sim U_{IR}^{3/2}$) auf¹². Der auf der Elektrode B gemessene Strom i_B^+ wird also, wenn U_{IR} die Werte -2 V (Abb. 2 f) bis $+5$ V (Abb. 2 a) durchläuft, steil ansteigen und einen Sättigungswert erreichen.

Befindet sich in der Elektrode B ein Spalt ES (Eintrittsspalt des Massenspektrometers) und wird der Strom hinter ES gemessen, so kommt neben der beschriebenen Intensitätssteuerwirkung noch die Fokussierungswirkung des Immersionssystems IRB zur Geltung. Sie bewirkt, daß die Brennweite des Systems – wie die in Abb. 2 a – d schematisch eingezeichneten zwei Strahlen des Ionenbündels veranschaulichen – mit positiver werdendem U_{IR} kleiner wird („Unterfokussierung“). Der Strom durch den Spalt ES wird daher in Richtung wachsender Spannung U_{IR} nach Durchlaufen eines Maximums wieder abnehmen. Die in Abb. 3 dargestellten, mit der im Abschn. 4.1.2 zu beschreibenden Meßanordnung (vgl. Abb. 4) aufgenommenen Meßkurven spiegeln dies Verhalten wider: Die obere Kurve stellt den Gesamtstrom i_B^+ auf die Elektrode B¹³ (Stromsteue-

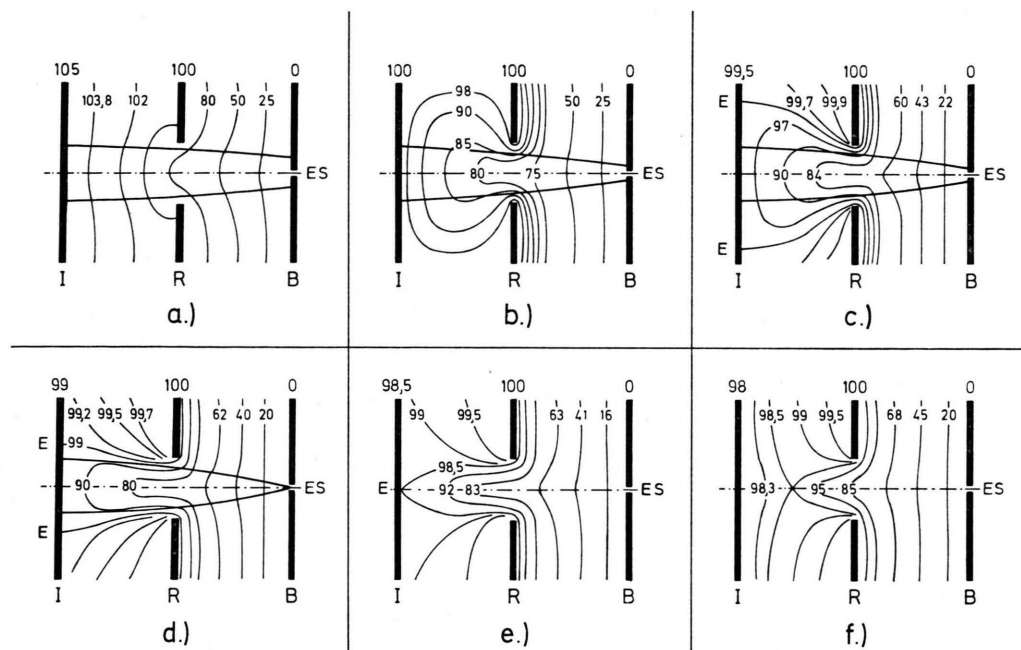


Abb. 2. Äquipotentialflächen und Ionenbahnen in einer Dreielektrodenanordnung (schematische Darstellung zur Erläuterung der Emissionsstromsteuerung). I = Ionisator, R = Referenzelektrode, B = Beschleunigungselektrode, ES = Spalt (Eintrittsspalt des Massenspektrometers).

rungskurve), die untere den Strom i_A^+ durch den Spalt ES am Auffänger des Massenspektrometers (Stromsteuerungskurve mit überlagerter Fokussierungswirkung) dar.

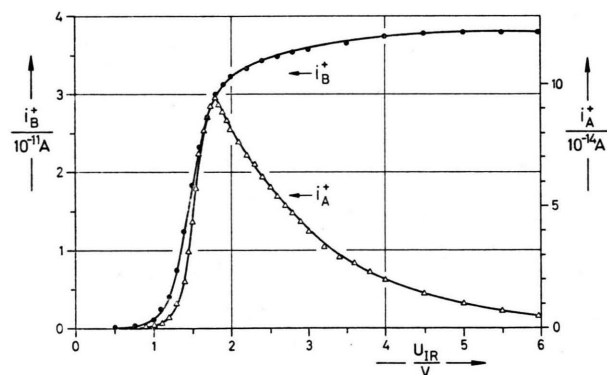


Abb. 3. Stromsteuerung und Einfluß der Fokussierung in einem Immersionssystem nach Abb. 2, gemessen mit der Anordnung nach Abb. 4: Obere Kurve (linker Ordinatenmaßstab) = Gesamtstrom i_B^+ auf die Elektrode B¹³, untere Kurve (rechter Ordinatenmaßstab) = Strom i_A^+ durch den Spalt ES am Auffänger des Massenspektrometers in Abhängigkeit von der zwischen I und R angelegten Spannung U_{IR} . Metalloberfläche: Wolfram ($T=1500$ K), Adsorptiv: Sauerstoff ($p_{O_2}=3 \cdot 10^{-9}$ Torr), Ionisand: Indium.

Ändert sich nun die Austrittsarbeit der Elektrode I durch Adsorption, so entspricht dies einer Änderung

des Feldes im Raum IR; ausgehend vom Feld Abb. 2 b wird z. B. für $\Delta\Phi = +0,5$ eV das Feld Abb. 2 c entstehen. Durch eine Änderung $\Delta U_{IR} = \Delta\Phi/e$ kann der ursprüngliche Zustand wieder hergestellt werden; die Kurven der Abb. 3 verschieben sich also in der U_{IR} -Skala gerade um $\Delta\Phi/e$ nach rechts. Die Messung dieser Verschiebung liefert direkt $\Delta\Phi$.

4.1.2. Meßanordnung

Die bei diesen Messungen eingesetzte Thermionenquelle des Massenspektrometers ist mit der zugehörigen Spannungsversorgung in Abb. 4 schematisch dargestellt. Als Ionisator I wurde ein polykristallines Wolframband mit den Abmessungen $32 \times 0,7 \times 0,025$ mm³ benutzt, dessen Längsachse senkrecht auf der Zeichenebene von Abb. 4 steht. Das mittlere Drittel des in einer Spannvorrichtung befestigten Bandes ist von der kastenförmigen Referenzelektrode R aus rostfreiem Stahl umgeben, die für den Austritt der Ionen eine rechteckförmige Öffnung von 10×5 mm² besitzt. Sie ist durch sechs senkrecht zur Längsachse des Wolframbandes verlaufende Stahl-drähte (in der Zeichenebene von Abb. 4 nicht enthalten) unterteilt, wodurch die Steilheit des Anstiegs der Stromsteuerungskurven erheblich vergrößert werden konnte. Der Atomstrahl A des Ioni-

sanden, der den Ionisator mit einer Teilchenstromdichte $j^{00} \approx 10^{11} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ unter einem Winkel von 55° trifft, wird in einem der beiden Verdampfungsöfen erzeugt, die sich in einem Abstand von je 26 cm von I in Verlängerung der beiden Ansatzrohre in getrennten Vakuumkammern befinden.

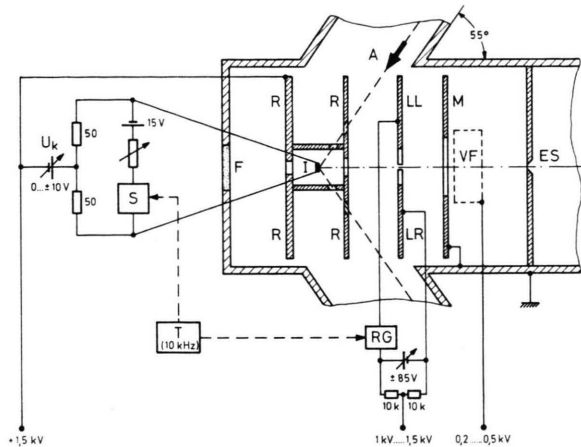


Abb. 4. Schematische Darstellung der bei der $\Delta\Phi$ -Messung nach Verfahren II eingesetzten Oberflächenionenquelle. Erläuterungen im Text.

I und R liegen auf einer Spannung von ca. 1,5 kV. Die aus dem Referenzelektrodenkasten gelangenden Ionen passieren die auf ca. 1,2–1,3 kV liegende Linse, die aus den beiden gegeneinander isolierten Hälften LL und LR besteht. Eine zwischen LL und LR liegende variable Spannung gestattet eine seitliche Ablenkung und das auf ca. 0,2 kV liegende Plattenpaar VF (oberhalb und unterhalb der Zeichenebene von Abb. 4) eine vertikale Stauchung des Ionenbündels, das auf den Eintrittspalt ES ($10 \times 0,15 \text{ mm}^2$) des Massenspektrometers fokussiert wird.

Der durch Wärmeableitung zu den kälteren Halterungen verursachte Temperaturabfall längs des Wolframbandes, der bei kleinen Temperaturen besonders stark ausgeprägt ist, führt bei der Adsorption eines Adsorptivs zu einer Ortsabhängigkeit der Austrittsarbeit. Trifft der Ionisand den Ionisator auf seiner vollen Länge, dann stellen die aus der Verschiebung der Stromsteuerungskurven bestimmten $\Delta\Phi$ -Werte daher bestenfalls Mittelwerte der Austrittsarbeit dar. Aus diesem Grund wurde der Atomstrahl des Ionisanden so ausgeblendet, daß er nur die Mitte des 32 mm langen Ionisators auf einer Länge von 2 mm bedampft und sich alle Punkte der ionenemittierenden Fläche des Wolframbandes auf gleicher Temperatur befinden.

Einen weiteren Störeffekt lieferte zunächst der Heizspannungsabfall am Ionisator, durch den die Steilheit der Stromsteuerungskurven – insbesondere bei höheren Temperaturen – stark vermindert wurde. Er konnte dadurch eliminiert werden, daß der Heizstrom gepulst und die Trägeroptik in der Ionenquelle synchron dazu derart dejustiert wurde, daß nur die in den heizspannungsfreien Perioden desorbierenden Ionen zum Nachweis gelangten. Dazu dient der Trigger T (vgl. Abb. 4), der den Heizstrom mit einer Frequenz von 10 kHz über den elektronischen Schalter S pulst und gleichzeitig über den Rechteckgenerator RG dejustierende Spannungsimpulse von 100 V Amplitude auf eine Hälfte der geteilten Linse gibt.

4.1.3. Meßgenauigkeit und Vergleich mit Verfahren I

Die in Abb. 5 dargestellten vier Stromsteuerungskurven demonstrieren die Messung der Austrittsarbeitsänderung nach Verfahren II am Beispiel der Adsorption von Sauerstoff an Wolfram. Als Sonde (Ionisand) wurde Indium verwendet, die Messung erfolgte mit der Anordnung nach Abbildung 4. Die

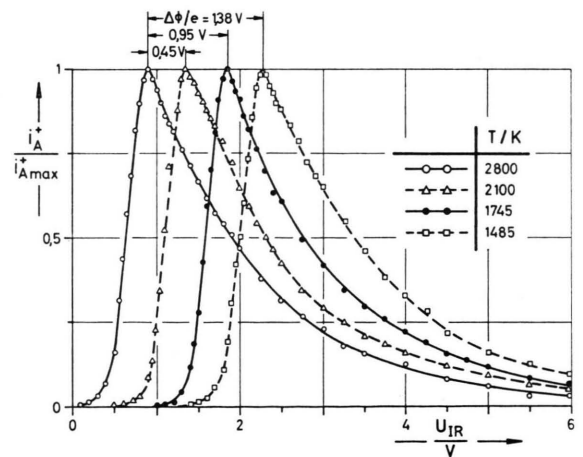


Abb. 5. Beispiel einer Messung der Austrittsarbeitsänderung $\Delta\Phi$ einer Metalloberfläche nach Verfahren II (Metalloberfläche: Wolfram; Adsorptiv: Sauerstoff; Ionisand: Indium). Normierter Ionenstrom auf den Auffänger des Massenspektrometers als Funktion der Spannung U_{IR} für vier verschiedene Ionisatortemperaturen bei festem Sauerstoffpartialdruck $p_{O_2} = 2,2 \cdot 10^{-7} \text{ Torr}$. Bei $T = 2800 \text{ K}$ liegt eine reine W-Oberfläche vor ($\Delta\Phi = 0$).

bei festem Sauerstoffdruck p_{O_2} und verschiedenen Ionisatortemperaturen T gemessenen Kurven (Maximalwerte auf gleiche Höhe normiert) verschieben sich unter Erhaltung der Form mit wachsendem $\Delta\Phi$

nach rechts. Die Lage der Maxima läßt sich jeweils auf mindestens $\pm 0,02$ eV genau bestimmen, so daß die $\Delta\Phi$ -Werte auf $\pm 0,03 \dots 0,04$ eV genau angegeben werden können.

Ein weiteres Maß für die Genauigkeit gibt ein Vergleich der Ergebnisse einer Φ -Messung nach Verfahren I und einer $\Delta\Phi$ -Messung nach Verfahren II an demselben Objekt bei der Adsorption von Sauerstoff an Wolfram⁴. In Abb. 6 sind die zeitlichen

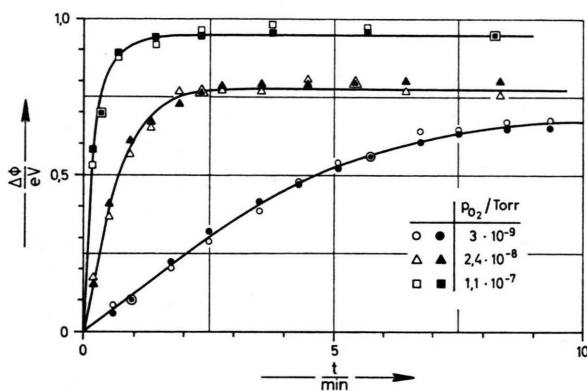


Abb. 6. Zeitliche Einstellung der Austrittsarbeitserhöhung $\Delta\Phi$ von Wolfram bei Adsorption von Sauerstoff für $T=1695$ K; Parameter ist der Sauerstoffpartialdruck p_{O_2} . Sonde: Indium. Offene Markierungen: Direktmessung von $\Delta\Phi$ mit der Stromsteuerungsmethode (Verfahren II); volle Markierungen: $\Delta\Phi$ -Werte, die nach Verfahren I berechnet wurden.

Einstellungen der Austrittsarbeitserhöhung nach Temperaturerniedrigung von 2800 K (reine Oberfläche) auf $T=1695$ K und in Abb. 7 die stationären Werte von $\Delta\Phi$ als Funktion der Temperatur dargestellt;

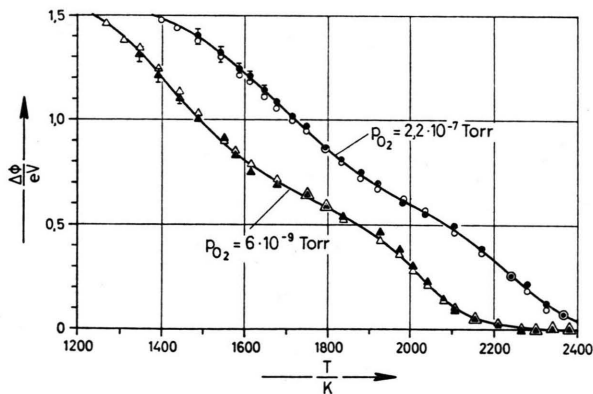


Abb. 7. Stationäre Werte der Austrittsarbeitserhöhung $\Delta\Phi$ von Wolfram bei Adsorption von Sauerstoff in Abhängigkeit von der Temperatur für zwei verschiedene Sauerstoffpartialdrücke p_{O_2} . Sonde: Indium. Offene Markierungen: Direktmessung von $\Delta\Phi$ mit der Stromsteuerungsmethode (Verfahren II); volle Markierungen: $\Delta\Phi$ -Werte, die nach Verfahren I berechnet wurden.

Parameter ist in beiden Fällen der Sauerstoffpartialdruck p_{O_2} . Ein Vergleich der nach Verfahren I berechneten $\Delta\Phi$ -Werte (volle Markierungen) mit den parallel dazu nach Verfahren II bestimmten $\Delta\Phi$ -Werten (offene Markierungen) zeigt, daß die auftretenden Unterschiede maximal 0,05 eV, in den meisten Fällen jedoch nicht mehr als 0,03 eV betragen. Aus dieser guten Übereinstimmung folgt, daß Indium eine geeignete Sonde zur Untersuchung der Adsorption von Sauerstoff an Wolfram darstellt, d. h. keine chemischen Reaktionen mit dem adsorbierten Sauerstoff eingeht.

4.2. Kompensation der Änderung der Ionenenergie im Massenspektrometer (Verfahren III)

4.2.1. Meßprinzip und Meßanordnung

Die Adsorption eines Adsorptivs am Ionisator I ändert die Kontaktspannung zwischen I und dem Eintrittsspalt ES des Massenspektrometers und damit das Startpotential der Ionen des Ionisanden, so daß diese mit einer anderen kinetischen Energie in das Feld des Ablenkmagneten treten. Ein ursprünglich auf den Austrittsspalt abgebildetes Ionenbündel erfährt daher eine seitliche Verschiebung in der Austrittsspaltebene, zu deren Kompensation entweder der Magnetstrom oder die Beschleunigungsspannung nachgeregelt werden kann.

Die letztere Methode wurde von MOESTA und SCHUFF¹⁴ bei Untersuchungen der Mischadsorption (K_2O -Molekularstrahl, zusätzliche Cl_2 -Atmosphäre; Messung des K^+ -Ionenstroms) an einer Platinoberfläche unter Verwendung sehr kleiner Beschleunigungsspannungen angewandt, um die Austrittsarbeitserhöhung durch Adsorption von Chlor zu bestimmen. Die Magnetstromkompensationsmethode benutzte WEIERSHAUSEN¹⁵ zur Messung der Austrittsarbeitserhöhung bei der Adsorption von Sauerstoff an Wolfram mit Kupfer bzw. Silber als Ionisand. Dabei erwies sich jedoch die Meßgenauigkeit als unbefriedigend, da sich bereits geringfügige Instabilitäten in der Versorgungsspannung störend auswirkten. Dies wird deutlich, wenn man beachtet, daß bei einer Beschleunigungsspannung von 1,5 kV die relative Magnetstromänderung bei Adsorption einer Monoschicht Sauerstoff an Wolfram ($\Delta\Phi_{\max} \approx 1,6$ eV⁴) lediglich etwa 0,5% beträgt.

Um diese Störeffekte auszuschalten, wurde von uns eine Doppelionenquelle entwickelt, bei der die Beschleunigungsspannungen für zwei gleichartig auf-

gebaute Teilsysteme von demselben Hochspannungsgerät geliefert werden. Sie ist mit der zugehörigen Spannungsversorgung in Abb. 8 schematisch dargestellt. Der Atomstrahl des Ionisanden trifft — von rechts oben kommend — auf die beiden Ionisatoren I_1 und I_2 . Einer von ihnen befindet sich stets auf hoher Temperatur und liefert einen Referenzpik für die reine Oberfläche, während die Temperatur des als Meßobjekt dienenden zweiten Ionisators variiert wird. Die Änderung der Austrittsarbeit von I_2 wird aus der gegenseitigen Verschiebung der von beiden Ionisatoren stammenden Ionenstrompiks bestimmt, auf die Schwankungen der gemeinsamen Versorgungsspannung keinen Einfluß haben. Die beiden mit I_1 und I_2 in einer Ebene liegenden Anoden A_1 und A_2 befinden sich auf dem gleichen Potential wie die zugehörigen Ionisatoren; im Gegensatz zu der im Abschn. 4.1 beschriebenen Anordnung wirkt sich bei dieser Geometrie eine Kontaktspannungsdifferenz zwischen I und A nicht auf den Ionenemissionsstrom aus. Die von I_1 und I_2 desorbierenden Ionen werden jeweils durch ein elektrisches Linsensystem ($LL_1, LR_1; LL_2, LR_2$; ähnlich wie im Abschn. 4.1) auf die zugehörigen Eintrittsspalte ES_1 und ES_2 fokussiert.

Um bei gleicher Magnetstromeinstellung eine trägeroptische Abbildung der beiden Eintrittsspalte auf den gemeinsamen Austrittsspalt des Massenspektrometers zu erhalten, müssen ES_1 und ES_2 — wie in Abb. 8 dargestellt — gegeneinander versetzt angeordnet werden (Barber-Gerade!) und die Beschleunigungsspannungen (bei unserer Anordnung) um etwa 6% differieren. Dazu dient die zwischen I_1 und I_2 liegende regelbare Spannung U_{12} .

Eine getrennte Registrierung beider Ionenstromsignale erreicht man dadurch, daß die Linsen beider Teilsysteme durch die Spannung $U_d = 25$ V mit einer Frequenz von 12 Hz wechselweise dejustiert werden (12 Hz-Trigger T_3 , Umschalter US_1 und US_2) und die Signale auf einen synchron dazu getriggerten Zweistrahloszillographen gegeben werden. Mit Hilfe einer vom gleichen Trigger gesteuerten sägezahnförmigen Spannung von 2 V Amplitude (Sägezahn-generator SZG), die den Beschleunigungsspannungen überlagert wird, kann während der justierten Phase eines Teilsystems der zugehörige Ionenstrom den Austrittsspalt überstreichen und als Massenspik auf der jeweiligen Oszillographenspur registriert werden.

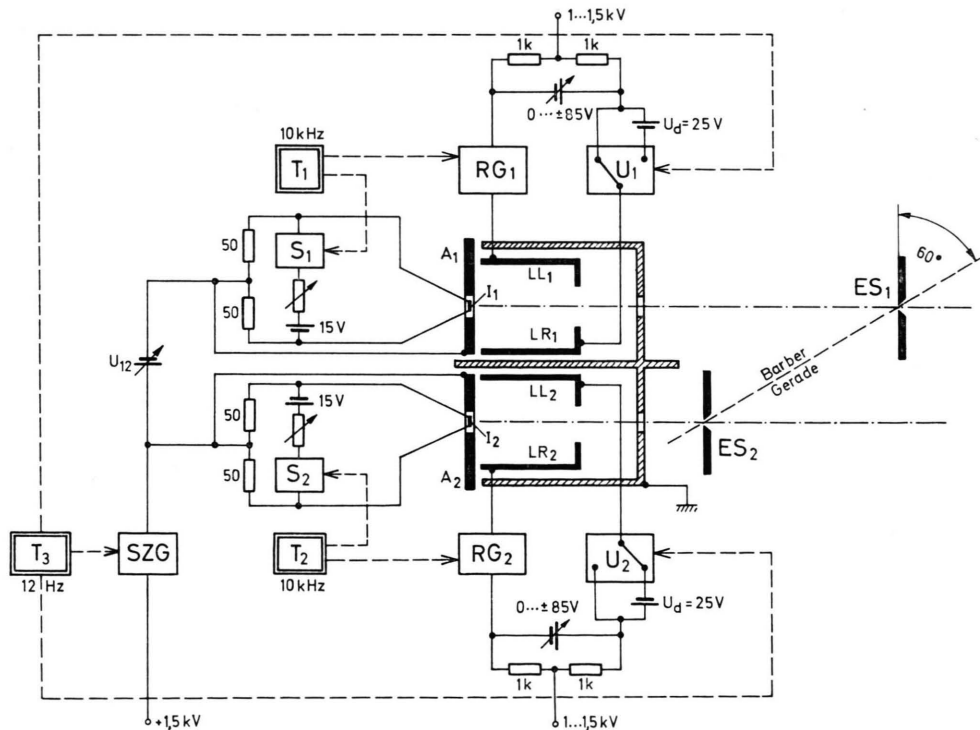


Abb. 8. Schematische Darstellung der bei der $\Delta\Phi$ -Messung nach Verfahren III benutzten Doppelsonnenquelle. Erläuterungen im Text.

Zur Messung der Austrittsarfsänderung des Ionisators I_2 wird die Spannung U_{12} zunächst so eingestellt, daß die Ionenstromepe bei reiner Oberfläche beider Ionisatoren (Temperatur T_0) auf dem Oszillographenschirm übereinanderstehen (vgl. Abb. 9 a). Die nach einer Temperaturerniedrigung des Ionisators I_2 auf die Meßtemperatur T durch Adsorption des Adsorptivs auftretende Austrittsarfs-

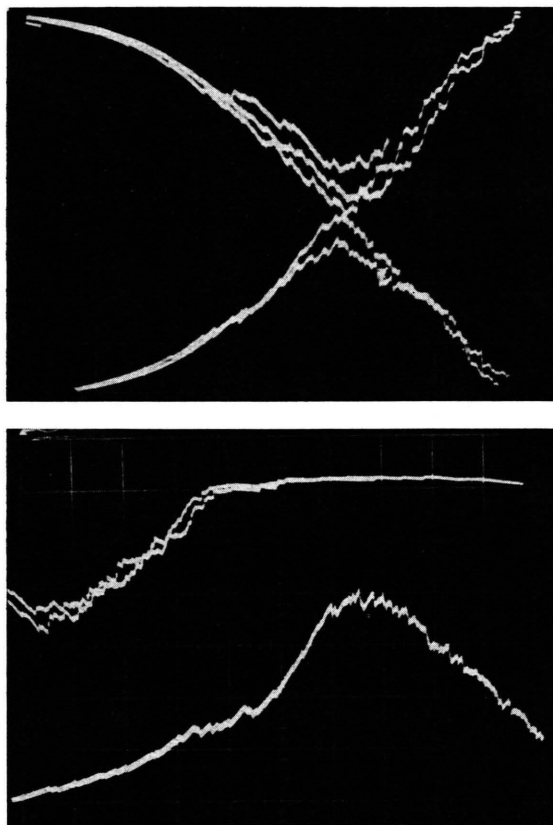


Abb. 9. Zur Messung der Austrittsarfsänderung $\Delta\Phi$ einer Metalloberfläche nach Verfahren III (Metalloberfläche: Wolfram; Adsorptiv: Sauerstoff; Ionisand: Calcium): Oszillogramme der Ca-Ionenstrompeaks beider Ionenquellen-Teilsysteme (bei verschiedener Polarität) für mehrere Pikedurchläufe. In Abb. 9 a befinden sich beide Ionisatoren auf der Temperatur $T_0 \approx 2800$ K (reine Oberfläche). Die Differenz der Lage der Pikmaxima in Abb. 9 b entspricht einer Austrittsarfsänderung des Ionisators I_2 von etwa 1,0 eV [$T(I_2) = 1950$ K bei $p_{O_2} = 4 \cdot 10^{-6}$ Torr].

änderung $\Delta\Phi$ verursacht eine entsprechende Piverschiebung zwischen beiden Systemen (vgl. Abb. 9 b), die sich durch Nachregeln der Beschleunigungsspannung kompensieren läßt. Die hierzu erforderliche Kompensationsspannung $U_{12}(T_0) - U_{12}(T)$ liefert direkt die zugehörige Austrittsarfsänderung.

Da der Heizspannungsabfall an den Ionisatoren zu einer Piverbreiterung führt und damit die Meßgenauigkeit von $\Delta\Phi$ stark herabsetzt, wurden – wie bei dem in Abschn. 4.1 beschriebenen Verfahren II – die Heizströme beider Ionisatoren mit einer Frequenz von 10 kHz gepulst und die Träeroptik beider Teilsysteme synchron dazu derart dejustiert, daß nur die in den heizspannungsfreien Perioden desorbierenden Ionen zum Nachweis gelangten (Trigger T_1 und T_2 , elektronische Schalter S_1 und S_2 , Rechteckgeneratoren RG_1 und RG_2).

4.2.2. Meßgenauigkeit und Vergleich mit Verfahren I

Die Meßgenauigkeit von Verfahren III liegt in der gleichen Größenordnung wie die von Verfahren II; die $\Delta\Phi$ -Werte haben einen Fehler von $\pm 0,03$ bis $\pm 0,05$ eV. Das ergibt sich auch aus einem Vergleich von Ergebnissen über die Änderung der Austrittsarfsarbeit bei der Adsorption von Sauerstoff an Wolfram mit Calcium als Sonde bei hohen Temperaturen und niedrigem Sauerstoffdruck, gewonnen an demselben Objekt und zur selben Zeit nach Verfahren I und Verfahren III: Abb. 10 zeigt die zeitliche Einstellung von $\Delta\Phi$ bei $p_{O_2} = 1,5 \cdot 10^{-8}$ Torr für die Temperaturen $T = 2045$ K und 1890 K; zur Zeit $t = 0$ wurde die Temperatur des Ionisators I_2 von ca. 2800 K auf die angegebenen Werte erniedrigt. $\Delta\Phi(t)$ steigt monoton an, wobei die mit beiden Verfahren bestimmten Werte innerhalb der Meßgenauigkeit gut übereinstimmen.

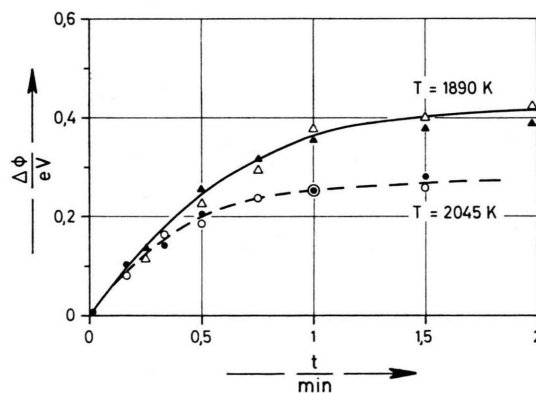


Abb. 10. Zeitliche Einstellung der Austrittsarfsänderung $\Delta\Phi$ von Wolfram bei Adsorption von Sauerstoff ($p_{O_2} = 1,5 \cdot 10^{-8}$ Torr); Ionisand: Calcium. Offene Kreise und Dreiecke: Direktmessung von $\Delta\Phi$ nach Verfahren III; volle Kreise und Dreiecke: $\Delta\Phi$ -Werte nach Verfahren I aus dem Ca-Ionenstrom berechnet.

5. Grenzen der Anwendbarkeit von Verfahren I

Verfahren II und III stellen *direkte* Meßmethoden zur Bestimmung der Austrittsarbeitänderung dar und liefern daher im Rahmen ihrer Meßgenauigkeit stets *richtige* Ergebnisse von $\Delta\Phi$. Verfahren I hingegen ist an die Erfüllung der Bilanzgleichung (3) geknüpft (vgl. Abschn. 3, letzter Absatz); seiner Anwendung sind daher Grenzen gesetzt.

Abbildung 11 zeigt das Ergebnis eines zu Abb. 10 analogen Versuchs bei niedrigerer Temperatur und höherem Sauerstoffdruck ($T = 1620$ K, $p_{O_2} = 3 \cdot 10^{-6}$ Torr). Man erkennt, daß die nach Verfahren I gewonnenen $\Delta\Phi$ -Werte hier deutlich kleiner als die nach Verfahren III gemessenen sind. Die Ursache

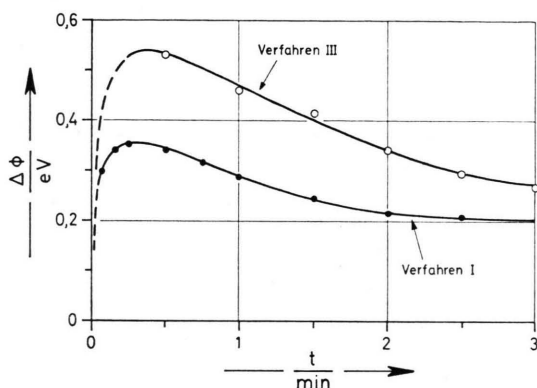


Abb. 11. Vergleich zwischen dem zeitlichen Verlauf der nach Verfahren III direkt gemessenen und der nach Verfahren I aus der Ca-Ionenstrommessung berechneten Austrittsarbeitänderung einer Wolframoberfläche bei gleichzeitiger Adsorption von Sauerstoff und dem als Ionisand dienenden Calcium. Temperatur des Ionisators: $T = 1620$ K, Sauerstoffpartialdruck $p_{O_2} = 3 \cdot 10^{-6}$ Torr. Nach Verfahren I erhält man zu kleine Werte für $\Delta\Phi$, weil bei den hier vorliegenden Bedingungen die Bilanzgleichung (3) nicht erfüllt ist.

des Versagens von Verfahren I im vorliegenden und in ähnlich gelagerten Fällen ergibt sich aus Messungen der Ca-Verweilzeit, die unter den genannten Versuchsbedingungen $\tau_{Ca} \approx 1$ min beträgt¹⁶. Die Einstellung des Adsorptionsgleichgewichts ist daher hier folgendermaßen zu beschreiben: Relativ schnelle Sauerstoffadsorption mit steilem Anstieg von $\Delta\Phi$, überlagert durch eine langsamer erfolgende Calcium-Adsorption, die mit einer Erniedrigung der Austrittsarbeit verbunden ist. $\Delta\Phi$ durchläuft ein Maximum und wird wieder kleiner (vgl. Abb. 11). Während der Einstellung des Calcium-Adsorptionsgleichgewichts ist Gl. (3) nicht erfüllt und daher der Ionenemissionsstrom kleiner, als er der jeweils herrschenden Austrittsarbeit nach Gl. (1) entsprechen

würde. Erst nach längerer Zeit ($t \approx 10 \tau_{Ca}$) hat sich das kombinierte Sauerstoff-Calcium-Adsorptionsgleichgewicht eingestellt, so daß dort die nach den Verfahren I und III gewonnenen $\Delta\Phi$ -Werte übereinstimmen sollten.

Daß auch dies nach Abb. 11 offenbar nicht erfüllt ist, konnte auf eine andere Art der Begrenzung von Verfahren I [Ungültigkeit der Gl. (3)] zurückgeführt werden, welche bei Verwendung von Barium als Sonde (Ionisand) besonders auffällig hervortrat. Wie Abb. 12 zeigt, differieren in diesem Fall die nach den Verfahren I und III gewonnenen *stationären* $\Delta\Phi$ -Werte für $T \lesssim 2200$ K sehr stark, und zwar nimmt der Unterschied mit abnehmender Temperatur zu. Ursache hierfür sind Oberflächenreaktionen:

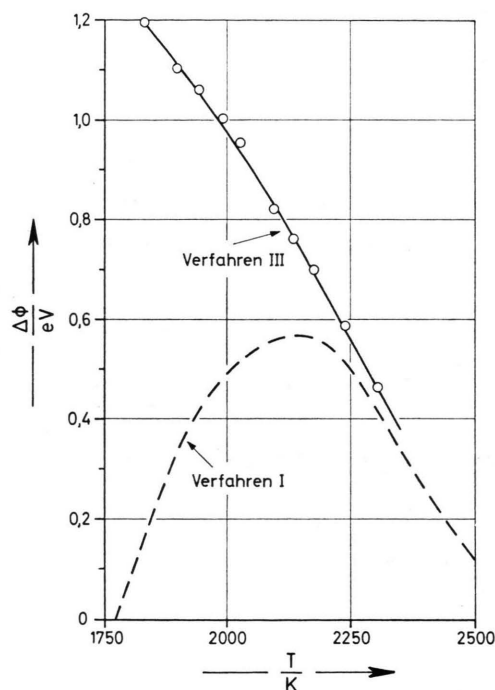


Abb. 12. Vergleich zwischen den stationären Werten der nach Verfahren III direkt gemessenen und der nach Verfahren I berechneten Austrittsarbeitänderung einer Wolframoberfläche bei der Adsorption von Sauerstoff ($p_{O_2} = 3 \cdot 10^{-6}$ Torr) als Funktion der Temperatur; Ionisand: Barium. Wegen des Auftretens chemischer Oberflächenreaktionen weicht die aus der Ba-Ionenstrommessung berechnete Kurve für $T \lesssim 2200$ K erheblich von der direkt gemessenen ab.

Das adsorbierte Ba reagiert mit dem adsorbierten O zu BaO; die Desorption des Bariums erfolgt hier zum allergrößten Teil als neutrales BaO, was durch Elektronenstoß-Ionisation der Desorptionsprodukte nachgewiesen werden konnte⁵. Die Abweichung zwischen den Ergebnissen von Verfahren I einerseits

und Verfahren II und III andererseits eröffnet die Möglichkeit, quantitative Aussagen über Oberflächenreaktionen zwischen dem Ionisanden und einem anderen Adsorptiv zu machen.

Bei der Messung der durch Adsorption von Sauerstoff an Wolfram hervorgerufenen Änderung der Austrittsarbeit haben sich Indium, Kupfer, Silber,

Magnesium und Wismut als „gute Sonden“ bewährt. Calcium war nur im Bereich hoher Temperaturen und kleiner Drucke brauchbar, Barium und die Seltenen Erden erwiesen sich — insbesondere für die $\Delta\Phi$ -Messung nach Verfahren I — als ungeeignet.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Gewährung einer Sachbeihilfe.

¹ Zusammenfassend dargestellt z. B. bei: R. V. CULVER u. F. C. TOMPKINS, Adv. in Catalysis **11**, 67 [1959]; A. EBERHAGEN, Fortschr. Physik **8**, 245 [1960].

² Anwendungsbeispiele findet man z. B. in: M. KAMINSKY, Atomic and Ionic Impact Phenomena on Metal Surfaces, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York 1965; H. MOESTA, Chemisorption und Ionisation in Metall-Metall-Systemen, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York 1968.

³ W. WEIERSHAUSEN, Ann. Physik **15**, 150 [1965].

⁴ H.-W. WASSMUTH, Ann. Physik **26**, 326 [1971].

⁵ R. MÜLLER, Dissertation, Marburg 1971.

⁶ I. LANGMUIR u. K. H. KINGDON, Science **57**, 58 [1923].

⁷ W. WEIERSHAUSEN, Adv. Mass Spectrometry **1**, 120, Pergamon Press, London 1959.

⁸ F. L. REYNOLDS, J. Chem. Phys. **39**, 1107 [1963].

⁹ Wird $\Phi \approx I$, so ist nicht länger $\alpha \approx \beta$. Da aber durch die Langmuir-Gerade der reinen Oberfläche die Ordinatenachse kalibriert worden ist, kann jetzt der β proportionale Meßwert nach Gl. (4) in den Diagramm-Wert α umgerechnet werden. Dies wurde in Abb. 1 für die Punkte $\nu \geq 4$ berücksichtigt.

¹⁰ J. R. WERNING, Thesis, UCRL-8455 [1958].

¹¹ W. WEIERSHAUSEN, Ann. Physik **15**, 252 [1965].

¹² E. BRÜCHE, in F. SCHRÖTER, Fernsehen (Vortragsreihe), Springer-Verlag, Berlin 1937; E. BRÜCHE u. A. RECKNAGEL, Elektronengeräte, Springer-Verlag, Berlin 1941.

¹³ Genauer: Strom auf die Montageplatte M der Abb. 4, deren Öffnung durch eine Blende während der Messung verschlossen werden konnte.

¹⁴ H. MOESTA u. P. SCHUFF, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **69**, 895 [1965].

¹⁵ W. WEIERSHAUSEN, Phys. Verh. **10**, 21 [1959].

¹⁶ R. MÜLLER u. H.-W. WASSMUTH, Surface Sci. (in Vorbereitung).