

STUDIEN ZUR THEORIE DER
KONTAKTIONISATION

von
E. Guilino

IFP 2/20

Febr. 1963



INSTITUT FÜR PLASMAPHYSIK

GARCHING BEI MÜNCHEN

INSTITUT FÜR PLASMAPHYSIK

GARCHING BEI MÜNCHEN

1. Jahrgang

Veränderte Grenzbedingungen	S. 1
STUDIEN ZUR THEORIE DER	
KONTAKTIONISATION	S. 2
1. Allgemeine Einführung	S. 3
2. Definitionen	S. 3
3. Ginzburg-Landau-Gleichung von einfacher Form	S. 4
4. Veränderte Ginzburg-Landau-Gleichung	S. 6
5. Die Austrittsarbeit einer Metallfläche	S. 7
5.1 Abhängigkeit von der Kristallobene	S. 8
5.2 Temperaturabhängigkeit	S. 8
5.3 Abhängigkeit vom Bedeckungsgrad	S. 9
5.4 Zusammenfassende Folgerungen	S. 11
6. Einfluss eines äußeren elektrischen Feldes auf die Ionisationswahrscheinlichkeit	S. 12
7. Experimentelle Methoden	S. 14
7.1 Untersuchung des Ginzburg-Landau-Effekts	S. 14
7.2 Anwendungen	S. 16
Literatur	S. 17

IFP 2/20

Febr. 1963

Anhang:

Abbildungen

Die nachstehende Arbeit wurde im Rahmen des Vertrages zwischen dem Institut für Plasmaphysik GmbH und der Europäischen Atomgemeinschaft über die Zusammenarbeit auf dem Gebiete der Plasmaphysik durchgeführt.

I n h a l t

Verwendete Symbole S. 1

1. Allgemeines S. 2

2. Definitionen S. 3

3. SAHA-LANGMUIR-Gleichung in einfachster Form ... S. 4

4. Verbesserte SAHA-LANGMUIR-Gleichung S. 6

5. Die Austrittsarbeit einer Metallfläche S. 7

 5.1 Abhängigkeit von der Kristallebene S. 8

 5.2 Temperaturabhängigkeit S. 8

 5.3 Abhängigkeit vom Bedeckungsgrad S. 9

 5.4 Zusammenfassende Folgerungen S. 11

6. Einfluß eines äußeren elektrischen Feldes auf
die Ionisierungswahrscheinlichkeit S. 12

7. Experimentelle Methoden S. 14

 7.1 Untersuchung des LANGMUIR-Effekts S. 14

 7.2 Anwendungen S. 16

Literatur S. 17

A n h a n g :

Abbildungen

Verwendete Symbole

Index + = Ion

Index o = Atom

- $a_{+,o}$ = Polarisierbarkeit des Ions oder Atoms
 e = Elementarladung
 E = elektrische Feldstärke
 f = Akkomodationskoeffizient
 f_{ν} = Flächenanteil der ν -ten Kristallebene
 g, G = statistisches Gewicht eines Atom- oder Ionenzustandes
 H = Adsorptionsenthalpie
 I = Ionisierungsspannung
 k = Boltzmann-Konstante
 N = Trefferdichte (Partikel/sec \cdot cm² Oberfläche)
 $N_{+,o}$ = Anzahl desorbierender Ionen bzw. Atome (je sec \cdot cm²)
 N_m = Anzahl/cm², die eine monomolekulare Schicht bilden
 do = Oberflächenelement
 s = Termnummer
 T = Temperatur
 T_n) = "Temperatur" der Partikel (nach) dem Wandstoß
 T_v (vor)
 T_w = Wandtemperatur
 α = Ionisierungsgrad
 β = Ionisationskoeffizient
 $\Delta\epsilon^{(s)}$ = Energiedifferenz zwischen s-tem angeregtem Zustand und Grundzustand
 ϵ = isotherme Adsorptionsenergie
 θ = Bedeckungsgrad einer Oberfläche
 κ = Kondensationskoeffizient
 ξ = Reflexionskoeffizient
 τ = Adsorptionszeit
 τ_s = Stoßdauer
 ψ = Winkel zwischen Partikelflugbahn und Flächennormale
 Φ = Austrittsarbeit (in Volt zu rechnen)
 $d\omega$ = Raumwinkelelement

STUDIEN ZUR THEORIE DER KONTAKTIONISATION

E. Guilino

1. Allgemeines

Trifft ein Atom auf eine Metalloberfläche, so wird es im allgemeinen nicht reflektiert, sondern bleibt einige Zeit auf der Fläche adsorbiert. Die Adsorptionszeit τ hängt von der Temperatur T_w und der Adsorptionsenthalpie H_o ab; sie ist jedoch meist groß gegen die Stoßdauer von $\tau_s \approx 10^{-13}$ sec. Während dieser Adsorptionszeit steht das Atom im Elektronenaustausch mit dem Leitfähigkeitsband des Metalls.

Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Leuchtelektrons im Metall bzw. beim Atom ist verteilt gemäß der Energietönung des Austauschprozesses. Diese wird gebildet durch die Differenz zwischen Energiegewinn und -aufwand, also durch die Differenz zwischen Austrittsarbeit Φ des Metalls und Ionisierungsenergie I des adsorbierten Atoms. Überwiegt der Energiegewinn ($\Phi - I > 0$), so hält sich das Elektron bevorzugt im Metall auf; im umgekehrten Fall ($\Phi - I < 0$) bleibt es in der Nähe des Atoms. Entsprechend wird im Fall $\Phi - I > 0$ der Sorbent mit erheblicher Wahrscheinlichkeit als Ion desorbieren, im Falle $\Phi - I < 0$ dagegen als neutrales Atom.

Nach ihrem Entdecker bezeichnet man diese Möglichkeit der spontanen Ionisierung eines auf eine Metalloberfläche auftreffenden Atoms während seiner Adsorptionszeit als LANGMUIR-Effekt. Ist dieser Prozeß exotherm ($\Phi - I > 0$), so spricht man vom "positiven", im endothermen Fall ($\Phi - I < 0$) vom "negativen" LANGMUIR-Effekt.

2. Definitionen

Es seien im Gleichgewichtszustand:

- Ionisationsgrad $\alpha = \frac{N^+}{N_0}$

- Ionisationskoeffizient $\beta = \frac{N^+}{N}$;

zwischen beiden bestehen die Beziehungen:

$$\alpha = \frac{\beta}{1-\beta} \quad ; \quad \beta = \frac{\alpha}{1+\alpha} .$$

- Akkomodationskoeffizient f , definiert zu:

$$f = \frac{T_n - T_v}{T_w - T_v} \quad ;$$

f gibt an, welcher Anteil des zur Einstellung des thermischen Gleichgewichts nötigen Energieaustauschs tatsächlich stattgefunden hat.

- Reflexionskoeffizient ϱ , definiert als der Anteil der nach dem Stoß nicht ins thermische Gleichgewicht gekommenen Atome; es gilt näherungsweise:

$$\varrho \approx 1 - f .$$

Die Richtungsverteilung, in der die Sorbenten die Metallfläche verlassen, bestimmt das LAMBERTSche Cosinusetz¹⁾

$$\frac{dN}{N} = d\omega \cdot \cos \varphi .$$

Auch die Richtungsverteilung der nicht ins thermische Gleichgewicht gekommenen Atome folgt dem Cosinusetz annähernd. Zwar bestimmt hier das Reflexionsgesetz den Winkel der Flugbahn gegen die Normale des Flächenelements, auf das die Atome treffen; bei einem polykristallinen Metall sind aber die Lagen der Oberflächenelemente gegen die Ebene statistisch verteilt. Insgesamt erhält man so ungefähr eine Cosinus-Verteilung der Desorptionsrichtungen gegen die Hauptnormale der ganzen Metallfläche.

Aus dem Gegeneinanderwirken von Adsorption ankommender Atome und Desorption von auf der Fläche haftenden bildet sich ein

Gleichgewicht. Die Anzahl jeweils auf der Fläche sorbierter Atome ist zeitlich etwa konstant. Ein Maß für sie ist der

- "Bedeckungsgrad" θ :

$$\theta = \frac{\text{Anzahl auf der Fläche haftender Atome}}{\text{Anzahl, die eine Mono-Schicht bildet}}$$

$$\text{für } \theta < 1 \approx \frac{\text{bedeckte}}{\text{gesamte}} \text{ Fläche .}$$

θ hängt in später noch zu besprechender Weise von der Temperatur der Fläche und der Anzahl je Sekunde neu hinzukommender Atome, also praktisch deren Dampfdruck, ab (s. 5.3).

3. SAHA-LANGMUIR-Gleichung in einfachster Form

Für den Ionisationsgrad α kann man auf thermodynamisch-statistischem Wege eine Näherungsformel angeben, wenn man folgende vereinfachende Annahmen macht:

a) $f = 1$;

dies bedeutet thermisches Gleichgewicht der Desorbenten (Atome, Ionen, Elektronen) mit der Metallfläche. Die Annahme ist im allgemeinen für Alkaliatome auf Wolfram- oder Tantalflächen erfüllt (Messungen von JONOV²) für K/W). Sie ist nicht richtig für Alkalien und Alkalihalogenide auf Platinoberflächen³).

b) $E = 0$;

kein elektrisches Feld, also keine Raumladungen, Einkristallflächen mit einheitlicher Austrittsarbeit.

Damit hängt eng zusammen:

c) $\theta = 0$;

keine Bedeckung der Fläche. Diese Bedingung ist notwendig, weil sich bei teilweiser Bedeckung die Austrittsarbeit Φ sehr stark ändert. Darauf wird in Abschnitt 5.3 noch näher eingegangen.

Mit diesen Annahmen erhält man für den Ionisationsgrad:

$$\alpha = \left(\frac{g_+}{g_0}\right) \exp \left[\frac{e(\Phi - I)}{kT} \right] \quad (\text{SAHA-LANGMUIR-Gleichung}) \quad (1)$$

bzw. für den Ionisationskoeffizienten:

$$\beta = \frac{\alpha}{1 + \alpha} = \frac{\exp \left[\frac{e(\Phi - I)}{kT} \right]}{\left(\frac{g_0}{g_+}\right) + \exp \left[\frac{e(\Phi - I)}{kT} \right]} \quad ; \quad (1a)$$

(g_+/g_0) bedeutet das Verhältnis der statistischen Gewichte des Ion- bzw. Atomzustandes des Sorbenten. Sein Wert ist für Alkaliatome $1/2$ wegen der zwei Möglichkeiten, die das Leuchtelektron im Atomzustand hat, seinen Spin einzustellen. Man erhält also in diesem Spezialfall:

$$\beta = \frac{\exp \left[\frac{e(\Phi - I)}{kT} \right]}{2 + \exp \left[\frac{e(\Phi - I)}{kT} \right]} \quad (1b)$$

Die Auswertung der Gl. 1b zeigen die Abbildungen 1a, 1b und 1c:

Abb. 1a gibt die Abhängigkeit des Ionisationskoeffizienten β von der Energietönung $\Phi - I$ des Resonanzionisationsprozesses für Oberflächentemperaturen zwischen 1000 und 3000 °K. Vor allem die Grenzfälle stimmen gut mit dem Experiment überein:

$\Phi \gg I$	$\beta = 1$	$\alpha \gg \beta$
$\Phi \ll I$	$\beta = 0$	$\alpha = \beta$
$\Phi = I$	$\beta = 1/3$	$\alpha = 1/2$

Abb. 1b zeigt die Temperaturabhängigkeit des Ionisationskoeffizienten β für Energietönungen zwischen +1 und -1 eV sowie die speziellen Fälle $\Phi - I = 0,45$ eV und $\Phi - I = 0,63$ eV. Letztere entsprechen den Kombinationen Ta/Cs und W/Cs. In diesen in der Praxis wichtigen Fällen wird β nur wenig von der Temperatur der Metallfläche beeinflusst.

Abb. 1c entspricht 1b, sie ist indessen wegen des halblogarithmischen Maßstabes für den negativen LANGMUIR-Effekt übersichtlicher.

Sauberste Bedingungen vorausgesetzt, wird der Verlauf der Kurve ungefähr durch das Experiment bestätigt, aber erst bei Temperaturen oberhalb 1000 bis 1500 °. Wird eine bestimmte Temperaturgrenze unterschritten, fällt β sehr rasch auf Null. Darüber wird in Abschnitt 5.3 noch zu sprechen sein.

4. Verbesserte SAHA-LANGMUIR-Gleichung

Auch bei ideal sauberen Versuchsbedingungen kann die Gl. 1 wegen der bei ihrer Ableitung vorausgesetzten Vereinfachungen noch nicht alle experimentellen Ergebnisse wiedergeben. Man kommt zu einer verbesserten SAHA-LANGMUIR-Gleichung, wenn man folgendes berücksichtigt:

- a) $\beta \neq 0$; Reflexionen sind möglich, thermisches Gleichgewicht wird nicht mehr gefordert. β_+ und β_0 seien die Reflexionskoeffizienten für Ionen und Neutralatome. Der Gültigkeitsbereich der Gleichung kann damit auf Systeme ausgedehnt werden, bei denen große elastische Reflexionskoeffizienten existieren (z.B. Kalium und Kaliumhalogenide auf Platin). Zur Frage der Reflexionskoeffizienten bei verschiedenen Systemen z.B. 1), 3), 4), 5), 6), 7), 8) .
- b) Die Möglichkeit angeregter Zustände der Energiedifferenz $\Delta\epsilon_+^{(s)}$ beim Ion - bzw. $\Delta\epsilon_0^{(s)}$ beim Atom - relativ zum Grundzustand wird berücksichtigt. Dies ist insofern wesentlich, als im angeregten Zustand die wirkliche Ionisierungsenergie des Atoms erheblich vermindert, die Ionisationswahrscheinlichkeit also erhöht ist. Nach einer Anregung v. ENGEL's besteht hier die Möglichkeit, den LANGMUIR-Effekt auch für H_2 oder Edelgase technisch verwendbar zu machen. Die Atome müssen dann vor dem Auftreffen auf die Metallplatte angeregt werden. Die Energietönung $e(\Phi - I)$ wird so auch für Atome hoher Ionisierungsenergie positiv.

c) Die Austrittsarbeit Φ ist tatsächlich keine Konstante; sie ändert sich mit der Temperatur. Man nimmt - stark vereinfacht - eine lineare Abhängigkeit der Form

$$\Phi(T) = \Phi(T_0) + b(T-T_0)$$

an und setzt ⁹⁾

$$\psi = \Phi(T_0) - bT_0 .$$

Die durch das Experiment gefundene Temperaturabhängigkeit der Austrittsarbeit ist komplizierter und läßt sich bis heute nicht analytisch darstellen (s. 5.2).

Berücksichtigt man diese allgemeinen Voraussetzungen, so folgt aus Gleichung (1) ^{10), 11)}:

$$= \frac{G_+}{G_0} \left[\frac{1-g_+}{1-g_0} \right] \exp(eb/k) \cdot \exp \left[\frac{e(\psi-I)}{kT} \right] . \quad (2)$$

In Gleichung (2) bedeuten

$$G_+ = g_+ + \sum_S g_+^{(s)} \exp \left[-\Delta E_+^{(s)}/kT \right]$$
$$G_0 = g_0 + \sum_S g_0^{(s)} \exp \left[-\Delta E_0^{(s)}/kT \right] . \quad (\text{Nach } 12).)$$

Die $g_{+,0}$ aus Gleichung (1) ersetzen die $G_{+,0}$ im Grenzfall

$$\Delta E^{(s)} \gg kT .$$

Die Temperaturabhängigkeit der Austrittsarbeit dieser Ebene Daß auch diese verbesserte Gleichung praktisch nur von beschränktem Wert ist, liegt daran, daß im konkreten Fall nur schwer ein sinnvoller Wert für die Austrittsarbeit Φ eingesetzt werden kann.

5. Die Austrittsarbeit einer Metalloberfläche

Die Austrittsarbeit, deren Kenntnis für die Verifizierung der

Gleichung (2) unerlässlich ist, hängt in komplizierter Weise von verschiedenen Parametern ab¹³⁾.

5.1 Abhängigkeit von der Kristallebene

Die Austrittsarbeiten Φ_{ν} aller Kristallebenen eines Metalls sind verschieden. Die Differenzen können 1 eV und mehr betragen. Auf einer normalen polykristallinen Metalloberfläche sind Bereiche aller möglichen Ebenen statistisch verteilt. Dementsprechend ist auch die Austrittsarbeit auf der Fläche einer gewissen statistischen Variation um ihren Mittelwert unterworfen.

Der Mittelwert $\bar{\Phi} = \sum_{\nu} f_{\nu} \Phi_{\nu}$

kann im allgemeinen nicht explizite angegeben werden, weil der Flächenanteil f_{ν} der ν -ten Kristallebene unbekannt ist¹⁴⁾. Man bezeichnet diese Variation der Austrittsarbeit auf der Oberfläche als "patchiness". Sie hat überdies störende elektrische Oberflächenfelder zur Folge (s. Abschnitt 6).

Dieser Störfaktor läßt sich durch Verwendung einer Einkristalfläche vermeiden.

Beim Tantal hat man eine weitere Möglichkeit, die "patchiness" zu beseitigen. Nach SHELTON¹⁵⁾,¹⁶⁾ bildet sich auf der Oberfläche einer polykristallinen Tantalplatte die Struktur der (211)-Ebene aus, wenn man sie bei 2500°K etwa 5 Stunden tempert. Man ist also bei Ta im Gegensatz zu anderen polykristallinen Materialien in der Lage, die exakte Austrittsarbeit anzugeben, und zwar:

$$\Phi_{\text{Ta}} = 4,35 \pm 0,01 \text{ eV.}$$

Die Temperaturabhängigkeit der Austrittsarbeit dieser Ebene ist gering und liegt bei

$$\frac{d\Phi}{dT} = - 0,17 \cdot 10^{-4} \left[\text{eV/}^{\circ}\text{K} \right] .$$

5.2 Temperaturabhängigkeit

Die oben sowie bei Gleichung (2) angenommene lineare Temperaturabhängigkeit der Austrittsarbeit von Metalloberflächen ist,

genau genommen, falsch. Tatsächlich nimmt diese mit wachsender Temperatur unregelmäßig und stufenweise ab (Abb. 2)¹⁷⁾. Im Exponenten von Gleichung (2) führen die an sich geringen Abweichungen von der linearen Näherung zu groben Fehlern.

5.3 Abhängigkeit vom Bedeckungsgrad

Eine ursprünglich saubere Oberfläche überzieht sich, kommt sie in Berührung mit Gasen oder Dämpfen, mit einer Adsorptionsschicht, deren Gleichgewichtsdicke durch die Temperatur der Oberfläche und den Partialdruck des sorbierenden Gases gegeben ist. Normalerweise bildet sich eine knapp monomolekulare Schicht aus; erst bei niedrigen Oberflächentemperaturen und hohen Partialdrucken werden höhere Schichten aufgebaut⁶⁾. Sinkt die Wandtemperatur bzw. steigt der Sorbentendruck noch weiter, so geht die Mehrschichtadsorption in Kondensation über.

Die Oberflächendiffusion sorgt dafür, daß im statistischen Mittel die Fläche gleichmäßig bedeckt ist¹⁸⁾. Indessen weist jede Oberfläche besonders bindungskräftige Stellen (Gitterfehlstellen o.ä.) auf, die sich zuerst mit dem Sorbenten bedecken und diesen beim Ausheizen am längsten festhalten. LANGMUIR⁶⁾ schätzt den Flächenanteil dieser "active spots" zu 5 % ab. Wie weit dieser Wert allgemein gültig ist, läßt sich nicht sagen.

Abb. 3 zeigt die quantitative Fassung des oben geschilderten Vorgangs. Sie gibt den in Abschnitt 2 definierten Bedeckungsgrad θ einer Wolfram-Oberfläche, die einem gewissen Caesiumdampfdruck ausgesetzt ist, als Funktion von deren Temperatur wieder. Parameter der Kurvenschar ist die Trefferdichte (Cs-Atome je sec und cm² Oberfläche) bzw. die Dichte einer Cs-Atmosphäre von 300°K vor der Oberfläche.

Die einzelnen Kurven stellen demnach Adsorptionsisobaren dar.

Sie wurden von LANGMUIR und TAYLOR⁶⁾ teilweise gemessen und durch eine theoretische Analyse erweitert.

Die Autoren finden, daß der Ausdruck

$$\ln (\alpha \cdot N) = A_0(\Theta) - B_0(\Theta)/T \quad (3)$$

den Verlauf der Meßergebnisse am besten wiedergibt.

N ist die Trefferdichte, α der Kondensationskoeffizient (hier $\alpha \approx 1$), A_0 und B_0 sind Konstante, die nur vom Bedeckungsgrad abhängen und in ⁶⁾ tabelliert sind.

Gleichung (3) kann heute als überholt gelten; man nimmt für den Verlauf der Adsorptionsisobaren nach KAMINSKY ¹⁰⁾ an:

$$\Theta = \frac{N}{N_m} \left[K_1 \exp \left(-\frac{\epsilon_+}{kT} \right) + K_2 \exp \left(-\frac{\epsilon_0}{kT} \right) \right] ; \quad (4)$$

$K_{1,2}$ sind Konstante, die leicht von der Temperatur abhängen, und $\epsilon_{+,0}$ bedeuten die Adsorptionsenergien. Die von der Temperatur abhängigen Konstanten lassen sich nicht quantitativ berechnen.

Eine auch nur teilweise Bedeckung der ionisierten Metalloberfläche führt zu erheblicher Änderung der Austrittsarbeit.

Gilt für die Kombination Metall-Sorbent die Beziehung

$$\Phi - I < 0,$$

wie bei den meisten Restgasen im Hochvakuum, so erhöht die Adsorptionsschicht die Austrittsarbeit der Metallfläche; für eine monomolekulare Schicht auf Wolfram gelten die folgenden Werte: (nach EBERHAGEN ¹⁹⁾ und WEIERSHAUSEN ²⁰⁾)

Sorbent	N ₂	H ₂	CO	O ₂	
$\Delta\Phi$	+0,35	+0,4	+0,86	+1,9	[eV]

Die Ionisierungswahrscheinlichkeit wird also durch Adsorption elektronegativer Restgase auf der Metallfläche gesteigert. Anders bei der Adsorption elektropositiver Elemente (genauer: Kombinationen, für die $\Phi - I > 0$ gilt), z.B. Alkalimetalle auf W oder Ta. Eine Adsorptionsschicht senkt die Austritts-

arbeit und damit den Ionisationskoeffizienten β . Abb. 4 zeigt nach Messungen von LANGMUIR⁶⁾ die Austrittsarbeit von polykristallinem Wolfram als Funktion seiner Bedeckung mit Caesium.

Die Auswirkung auf β ist gewaltig: wenn für eine saubere Oberfläche $\beta \approx 1$ ist, so senkt eine 67%ige Bedeckung der Oberfläche den Ionisationskoeffizienten für Cs bei 1000° auf

$$\beta \approx 10^{-5} .$$

(s. Kurve III in Abb. 4)

5.4 Zusammenfassende Folgerungen

Der Ionisationskoeffizient beim positiven LANGMUIR-Effekt ist also insgesamt dreierlei Temperatureinflüssen ausgesetzt:

Mit wachsender Temperatur

- a) fällt β leicht nach Gleichung (1a) wegen der zunehmend zum Atom hin verschobenen Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Elektrons im Zustand des Austauschs während der Adsorption;
- b) fällt β wegen der in Abb. 2 gezeigten Abnahme der Austrittsarbeit einer reinen Fläche mit der Temperatur;
- c) verdampft die normalerweise vorhandene Adsorptionsschicht, wenn ein gewisser Grenztemperaturbereich überschritten ist; β steigt in diesem Bereich abrupt von praktisch Null auf einen Wert, der durch Gleichung (2) gegeben ist und der in der Größenordnung von Eins liegt.

Das Gegeneinanderwirken von a) bis c) läßt erwarten, daß β mit steigender Temperatur - von praktisch Null ausgehend - ein Maximum durchläuft, um dann wieder leicht zu fallen. Der Temperaturbereich des raschen Anstiegs hängt ab von der Trefferdichte sorptionsfähiger Atome, der die ionisierende Metalloberfläche ausgesetzt ist; er liegt, wie auch aus Abb. 3 erschlossen werden kann, zwischen 1000 und 1500°K für Trefferdichten von 10^{12} bis $10^{19} \text{ cm}^{-2} \text{ sec}^{-1}$.

Das Experiment bestätigt die theoretische Erwartung. Eine von IONOV ²¹⁾ gemessene Kurve für Ionisation von K auf W zeigt Abb. 5. Theoretisch läßt sich der zu dem gezeichneten Kurvenbild führende Mechanismus nicht quantitativ fassen, da es bis heute nicht möglich ist, den Einfluß von Temperatur und Bedeckungsgrad auf die Austrittsarbeit exakt zu beschreiben.

Die oben geschilderten Schwierigkeiten erfordern für genaue Messungen extreme Bedingungen:

- a) Einkristall-Metalloberfläche (oder getempertes Ta)
- b) sehr gutes Vakuum (rund 10^{-9} Torr)
- c) extrem hohe Oberflächentemperaturen (über etwa 2200 bis 2500°K);

$P = 10^{-7}$ Torr und $T_w = 2200^{\circ}\text{K}$ garantieren noch nicht, daß die ionisierende Metallfläche nicht teilweise oxydiert ist ¹⁰⁾. Eine durch "flashen" gesäuberte Fläche bedeckt sich auch bei 10^{-8} Torr noch in wenigen Minuten mit einer Mono-Schicht von Verunreinigungen ²²⁾.

6. Einfluß eines äußeren elektrischen Feldes auf die Ionisationswahrscheinlichkeit

Die bisherigen Überlegungen - auch die verbesserte Gleichung (2) - setzten voraus, daß Adsorption, Ionisation und Desorption völlig frei von der Wirkung eines äußeren elektrischen Feldes ablaufen. Aus zwei Gründen läßt sich diese Bedingung experimentell im allgemeinen nicht verwirklichen:

- a) müssen die an der Platte gebildeten Ionen durch ein Saugfeld abgeführt werden, um Raumladung zu vermeiden,
- b) verursacht die "patchiness" Mikrofelder von erheblicher Größe an der Oberfläche.

Herrscht an der ionisierenden Oberfläche ein die Ionen beschleunigendes Feld E , so wird die Verdampfungswärme um den Faktor $e\sqrt{eE}$ herabgesetzt. Diese Einsparung an Energie kann maximal die Bildkraftenergie $e^2/4\pi r_0$ erreichen.

Dieser sogenannte "normale SCHOTTKY-Effekt" erhöht den Ionisationsgrad um einen Faktor, für den die Theorie liefert:

$$\frac{\alpha_E}{\alpha} = \exp \left[\frac{e\sqrt{eE}}{kT} \right] \quad (5)$$

Durch Umrechnung auf den Ionisationskoeffizienten folgt:

$$\frac{\beta_E}{\beta} = \frac{q+1}{1+\beta q} \quad \text{mit } q = (\alpha_E/\alpha) - 1 \quad (5a)$$

beziehungsweise:

$$\beta_E = \frac{\beta(q+1)}{1+\beta q} \quad ; \quad (5b)$$

q hat dabei die physikalische Bedeutung einer relativen Erhöhung des Ionisationsgrades.

Die Abbildungen 6a und 6b geben die Werte von $q = (\alpha_E/\alpha) - 1$ nach Gleichung (5) für zwei Temperaturen (2000 und 2600°K) und Felder von 1 bis 10^7 V/cm.

Abb. 7 zeigt den Feldeinfluß auf β bei der Ionisation von Cs auf Ta nach Gleichung (5b), wieder für Felder von 1 bis 10^7 V/cm. β wird erst ab $E \sim 10^3$ V/cm merklich erhöht, bei höherer Temperatur etwas früher. Extreme Feldstärken von 10^6 bis 10^7 V/cm lassen den Ionisationskoeffizienten bis auf Eins wachsen.

Nach Gleichung (5) hängt q nicht ab von α , also von der speziellen Kombination Sorbent-Metall. Die Abbildungen 6a und 6b können demnach als Berechnungsgrundlage für beliebige Fälle dienen. Demgegenüber ist zur Auswertung der Gleichung (5a) die Kenntnis von β im feldfreien Fall nötig. Abb. 7 gilt also nur für den Spezialfall Caesium/Tantal.

Die Gleichung (5) ist experimentell gut bestätigt, z.B. von DOBREGOW²³⁾. Ihre Anwendbarkeit in dieser einfachen Form endet, wenn beim Anlegen extrem hoher Felder ($E \sim 10^8$ V/cm) die MÜLLERSche Feldionendesorption²⁴⁾ aufzutreten beginnt. Gleichung (5) muß dann um zwei weitere Terme erweitert werden, deren erster die unterschiedlichen Polarisierbarkeiten $a_{0,+}$ des Atoms und des Ions berücksichtigt, während der zweite die "field bond energy" beschreibt. Man gelangt durch

diese Erweiterung der Gleichung (5) zu: ¹⁰⁾

$$\frac{\alpha_E}{\alpha} = \exp \left\{ \left[e\sqrt{eE} + \frac{E^2}{2} (a_0 - a_+) + eE \cdot r \right] / kT \right\} . \quad (6)$$

Bei der experimentellen Prüfung von Gleichung (5) fanden einige Autoren ^{8), 25), 26)}, daß β proportional zu $\exp E$ wachse, statt proportional zu $\exp \sqrt{E}$, wie in Gleichung (5). Diese falsche E-Abhängigkeit konnte indessen identifiziert werden als ein Effekt der "patchiness".

Nimmt man an, daß über einen Abstand von 10^3 ÅE auf der Metalloberfläche die Austrittsarbeit um 0,1 eV variiert, so erhält man Oberflächenfelder der Größenordnung 10^4 V/cm, die so gerichtet sind, daß sie die von Stellen niedriger Austrittsarbeit desorbierenden Ionen beschleunigen, die größere Anzahl der von Stellen hoher Austrittsarbeit stammenden aber verzögern. Insgesamt vermindern die Oberflächenfelder so den Ionisationskoeffizienten.

Erhöht man ein von außen angelegtes elektrisches Feld immer weiter, so kompensiert es allmählich die Oberflächenfelder und senkt daher deren hemmende Wirkung auf die Ionendesorption, so daß sich scheinbar ein zu schnelles Anwachsen von β mit E ergibt ^{†)}. Sorgt man durch angeätzte Einkristalle und bestes Ultrahochvakuum für saubere Bedingungen, so stimmen die Meßergebnisse gut mit Gleichung (5) überein.

7. Experimentelle Methoden

7.1 Untersuchung des LANGMUIR-Effekts

Prinzipiell ist es zur Messung des Ionisationskoeffizienten nur nötig, eine bekannte Anzahl Atome des zu untersuchenden Sorbenten auf einen geheizten Wolfram- oder Tantaldraht treffen zu lassen, die am Faden gebildeten Ionen mit einem geeigneten elektrischen Feld abzusaugen und den Ionenstrom zu messen.

^{†)} Anomaler SCHOTTKY-Effekt

Diese sogenannte "bulb method" ²⁸⁾, ²⁹⁾, ³⁰⁾, ³¹⁾, ³²⁾ verwendet einen zylindrischen Kollektor aus feinem Drahtnetz, in dessen Achse als ionisierende Oberfläche ein geheizter Faden gespannt ist. Meist wird der Kollektor in drei koaxiale Zylinder unterteilt, von denen der mittlere als Auffänger wirkt, die anderen beiden aber als Schirmgitter. Die Anzahl der den Faden treffenden Atome wird bestimmt aus dem Dampfdruck einer im Rezipienten befindlichen Menge des Sorbentmaterials, bei genau konstant gehaltener Wandtemperatur.

Andererseits kann man auch einen definierten Atomstrahl auf den Glühfaden schießen ⁷⁾, ⁸⁾, ³³⁾; neuere Arbeiten: ³⁾, ³⁴⁾, ³⁵⁾.

Die Ergebnisse der Bulb-Methode werden bei höheren Fadentemperaturen verfälscht durch einen Beitrag von Photo-Sekundärelektronen am gemessenen Strom ⁺). Daneben werden mit dem Gesamtstrom auch Ionen registriert, die vom Restgas oder von Verunreinigungen der Metalloberfläche herrühren. Man verwendet daher mit Vorteil ein Massenspektrometer zur Analyse des Ionenstroms ³⁷⁾.

Mit dieser Methode lassen sich noch extrem kleine Alkalimengen (z.B. $5 \cdot 10^{-13}$ g Cs) nachweisen ³⁸⁾.

Die Untersuchung des genauen Ablaufs des Prozesses (Verweilzeiten, Desorptionswahrscheinlichkeiten, Adsorptionsenergien), erfordern den Beschuß der ionisierenden Oberfläche mit gepulsten Atomstrahlen, erzeugt z.B. mit einer rotierenden, gekühlten Schlitzscheibe ³⁹⁾, ⁴⁰⁾, ⁴¹⁾, ⁴²⁾; Kritik dazu: ⁴³⁾.

Die Methode befriedigt erst, wenn zur Analyse der Ionen ein Massenspektrometer verwendet wird ¹⁰⁾, ¹⁷⁾. Die meisten Autoren haben die notwendigen sauberen experimentellen Bedingungen nicht erreicht. Die Zuverlässigkeit ihrer Meßergebnisse ist daher ebenso gering, wie deren Streuung groß ist.

⁺) Versuche zur Unterdrückung dieser Fehlerquelle: ²⁵⁾, ³⁶⁾

7.2 Anwendungen

Seit seiner Entdeckung wurde der LANGMUIR-Effekt in erster Linie dazu verwendet, um Strahldichten von Alkalidämpfen meßbar zu machen. Nach den oben angegebenen Methoden wurden Dampfdrucke, Sorptionsvorgänge und Bedeckungsgrade gemessen (z.B. ⁶)).

Darüberhinaus findet der Effekt bei der Konstruktion von Ionenquellen Anwendung ³⁸), ⁴⁴), ⁴⁵), ⁴⁶), ⁴⁷), ⁴⁸), ⁴⁹), ⁵⁰), ⁵¹), ⁵²), ⁵³), ⁵⁴).

Seit etwa fünf Jahren wird die Methode der Kontaktionisation, verbunden mit gleichzeitiger thermischer Elektronenemission von der ionisierenden, ohnehin geheizten Metallplatte, zur Plasmaerzeugung ausgenutzt ⁵⁵), ⁵⁶), ⁵⁷), ⁵⁸), ⁵⁹), ⁶⁰), ⁶¹), ⁶²).

Wegen des Fehlens einer elektrischen Entladung gewinnt man mit dieser Methode ein ruhiges ("quiescent") und isothermes Plasma, dessen Temperatur etwa gleich der Emittertemperatur ist, das eine genau ausgeprägte Maxwellverteilung aufweist und dessen Ionisationsgrad praktisch zu Eins gemacht werden kann.

- 11) LANGMUIR, I. *Phys. Rev.* **42**, 592 (1936).
- 12) MEDICUS, G. *J. Appl. Phys.* **18**, 1143 (1947).
- 13) MEDICUS, G. *Handbuch der Physik*, Handbuch der Physik, **11**, 211 (1956).
- 14) HERZOG, G. *J. Appl. Phys.* **20**, 185 (1949).
- 15) SHELTON, H. *Phys. Rev.* **103**, 153 (1957).
- 16) MEDICUS, G. *Phys. Rev.* **103**, 153 (1957).
Wright-Patterson Air Force Base, Dayton, Ohio.
- Mitteilung.
- 17) KARWICKY, M. *Physikertagung Bad Nauheim, April 1951*, *Verhandlungen VDFG*, **1**, 11 (1951).
- 18) MEDICUS, G. *Handbuch der Physik*, Handbuch der Physik, **11**, 211 (1956).

L i t e r a t u r

- 1) SCHÄFER, GERSTACKER, Z. Elektrochemie 60, 874 (1956).
- 2) JONOV, N.J. J. techn. Phys. 18, 96 (1948).
- 3) DATZ, S., TAYLOR, E.H.,
J. chem. Phys. 25, 389 (1956).
- 4) BRADLEY, R., RUEDL, E.,
5th Int. Conf. Ionization Phen.
in Gases, München 1961.
- 5) SCHÄFER, TEGGERS, Z. Elektrochemie 57, 747 (1953).
- 6) LANGMUIR, I., TAYLOR, J.B.,
Phys. Rev. 44, 423 (1933).
- 7) COPLEY, M.J., PHIPPS, T.E.,
Phys. Rev. 45, 344 (1934).
- 8) COPLEY, M.J., PHIPPS, T.E.,
Phys. Rev. 48, 960 (1935).
- 9) DOBREZOW, L.N.,
Elektronen- und Ionenemission,
Berlin 1954.
- 10) KAMINSKY, M.,
Phys. Verhandlungen, H. 1/2,
S. 60 ff (1962);
dort 139 Zitate.
- 11) DOBREZOW, L.N.,
J. exp. theor. Phys. 6, 552 (1936).
- 12) MOROSOW, G.A.,
J. exp. theor. Phys. 17, 1143 (1947).
- 13) NOTTINGHAM, W.B.,
"Thermoionic Emissions", Handbuch
der Physik, Bd. XXI (1956).
- 14) HERRING, C. NICHOLS, M.,
Revs. Mod. Phys. 21, 185 (1949).
- 15) SHELTON, H.,
Phys. Rev. 107/6, 1553 (1957).
- 16) MEDICUS, G.,
Electr. Techn. Lab., Wright-Patter-
son AFB, Ohio;
mündliche Mitteilung. 67 (1956).
- 17) KAMINSKY, M.,
Physikertagung Bad Nauheim, April
1961; Phys. Verhandlungen VDPG
1, 66 (1961).
- 18) GOOD, R.H., MÜLLER, E.W.,
"Field Emission", Handbuch der
Physik, Bd. XXI (1956).

- 19) EBERHAGEN, A., Fortschritte der Physik 8, 254 (1960).
- 20) WEIERSHAUSEN, W., Physikertagung Bad Nauheim, April 1961; Phys. Verhandlungen VDI/G 1, 66 (1961).
- 21) JONOV, N.J., J. exp. theor. Phys. 18, 174 (1948).
- 22) MÜLLER, E.W., Z. Physik 126, 642 (1949).
- 23) DOBRETISOV, L.N., J. exp. theor. Phys. 17, 301 (1947).
- 24) MÜLLER, E.W., Naturwiss. 29, 533 (1941).
- 25) MORGULIS, N.D., Phys. Z. d. Sowjetunion 5, 221 (1934).
- 26) ROMANOW, A.M., STARODUBTSEV, S.V., Sovj. Phys., Techn. Phys. 2, 652 (1957).
- 27) SMITH, G.F., Phys. Rev. 94, 295 (1954).
- 28) LANGMUIR, D.B., Phys. Rev. 49, 428 (1936).
- 29) IVES, H.E., J. Franklin Inst. 201, 47 (1926).
- 30) MEYER, E., Ann. Phys. 4, 357 (1930).
- 31) BECKER, J.A., Ann. N.Y. Acad. Sci. 58, 721 (1954).
- 32) KILIAN, T.S., Phys. Rev. 27, 578 (1926).
- 33) DOBRETISOV, L.N., J. exp. theor. Phys. 4, 783 (1934).
- 34) WERNING, J.R., Thesis UCRL-8455 (1958).
- 35) ZANDBERG, E.Y., Sovj. Phys., Techn. Phys. 3, 2233 (1958).
- 36) ZANDBERG, E.Y., JONOV, N.J., Sovj. Phys., Techn. Phys. 3, 2243 (1958).
- 37) INGRAM, M.G., CHUPKA, W.A., Rev. Sci. Instr. 24, 518 (1953).
- 38) HINTENBERGER, H., LANG, C., Z. Naturforsch. 11a, 167 (1956).
- 39) STARODUBTSEV, S.V., J. exp. theor. Phys. 19, 215 (1949).
- 40) KNAUER, F., Z. Phys. 125, 278 (1948).
- 41) BULL, T.H., MARSHALL, H., Nature (London) 16, 478 (1936).

- 42) HUGHES, F.L., LEVINSTEIN, H.,
Phys. Rev. 113, 1029 (1959)
- 43) KAMINSKY, M.S., ANL-Rep. 6130, März 1960
und
ANL Annual Rep. 1961.
- 44) EWALD, H., HINTENBERGER, H.,
"Methoden und Anwendungen der Mas-
senspektroskopie", Verlag Chemie,
Weinheim, 43 (1953).
- 45) INGRAM, M.G., HAYDEN, R.J.,
"A Handbook of Mass Spectroscopy",
National Academy of Sciences,
National Research Council,
Washington (1954).
- 46) KOCH, J., Z. Physik 100, 669 (1936).
- 47) WALCHER, W., Z. Physik 121, 604 (1943).
- 48) WALCHER, W., Z. Physik 108, 376 (1938).
- 49) SCHMIDT, C.G., Ann. Physik 82, 664 (1927).
- 50) BLEWETT, J.P., JONES, E.J.,
Phys. Rev. 50, 464 (1936).
- 51) KUNSMAN, C.H., Phys. Rev. 27, 249 (1926).
- 52) KUNSMAN, C.H., Phys. Rev. 25, 892 (1925).
- 53) KUNSMAN, C.H., J. Franklin Inst. 203, 635 (1927).
- 54) VCSHAGE, H., HINTENBERGER, H.,
Z. Naturforschg. 14a, 216 (1959).
- 55) RYNN, N., D'ANGELO, N.,
Rev. Sci. Instr. 31, 1326 (1960).
- 56) D'ANGELO, N., RYNN, N.,
Phys. of Fluids 4, 275 (1961).
- 57) D'ANGELO, N., RYNN, N.,
Phys. of Fluids 4, 1303 (1961).
- 58) HALL, R.B., BEKEFI, G.,
Bull. Am. Phys. Soc. II/5, 314 (1960).
- 59) PAULIKAS, G., et al., Bull. Am. Phys. Soc. II/5, 366 (1960).
- 60) KNECHTLI, R.C., WADA, J.Y.,
Phys. Rev. Lett. 6/5 (1961).
- 61) KNECHTLI, R.C., WADA, J.Y.,
Proc. 5th Int. Conf. on Ioniz. Phen.
in Gases, München 1961.
- 62) KNECHTLI, R.C., WADA, J.Y.,
PROC. of the IRE, S.1926, Dez. 1961.

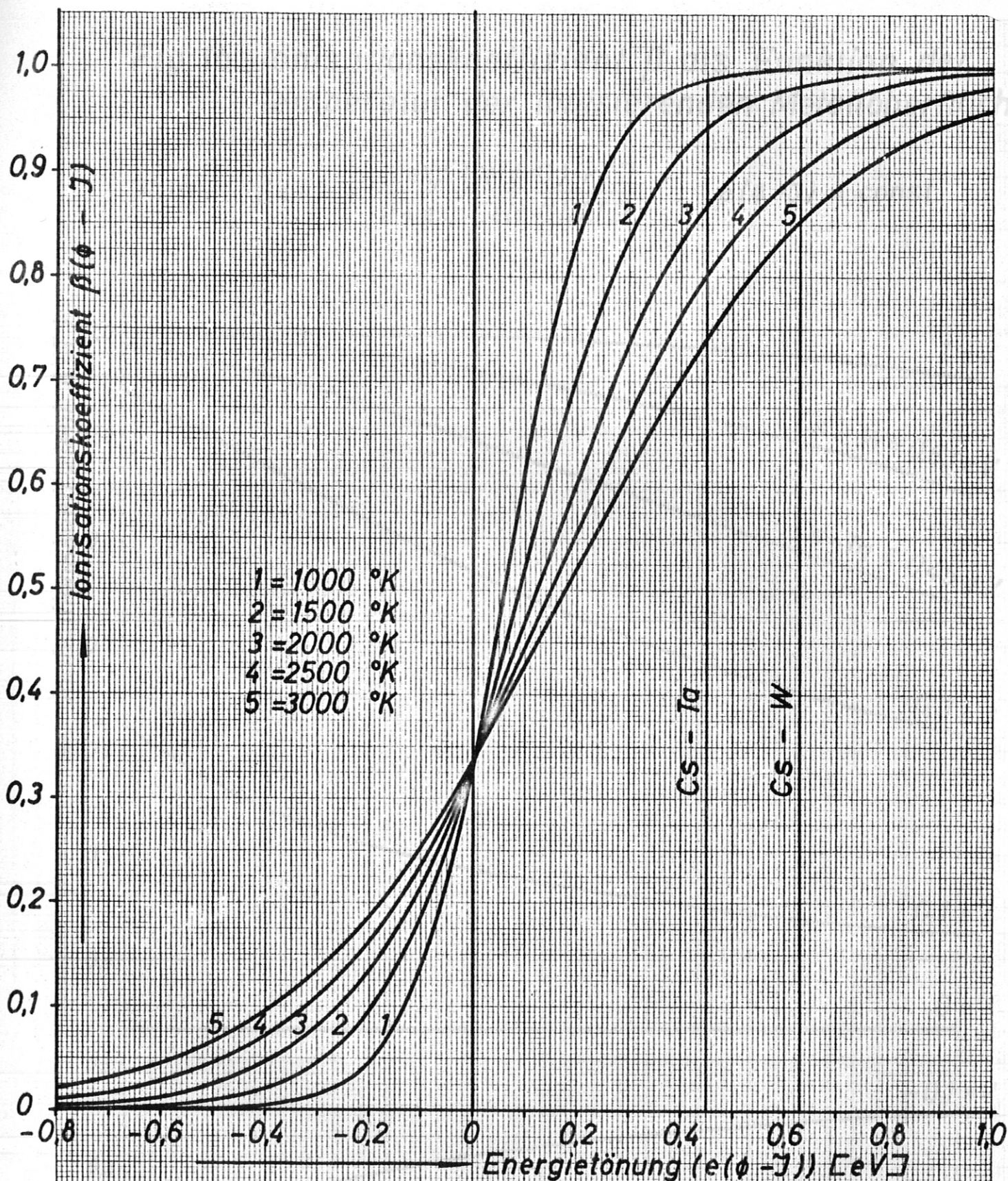


Abb. 1a: Ionisationskoeffizient als Funktion der Energietönung $e(\phi - J)$ für konstante Temperatur der ionisierenden Metalloberfläche

$$\text{Gl. 1b} \quad \beta(\phi - J) = \frac{\exp[e(\phi - J)/kT]}{2 + \exp[e(\phi - J)/kT]} \quad T = \text{const}$$

Fig. 1b: Ionisationskoeffizient β als Funktion der Temperatur der ionisierenden Metalloberfläche

Gl. 1b
$$\beta(T) = \frac{\exp [e(\phi - \gamma)/kT]}{2 + \exp [e(\phi - \gamma)/kT]} \quad e(\phi - \gamma) = \text{const}$$

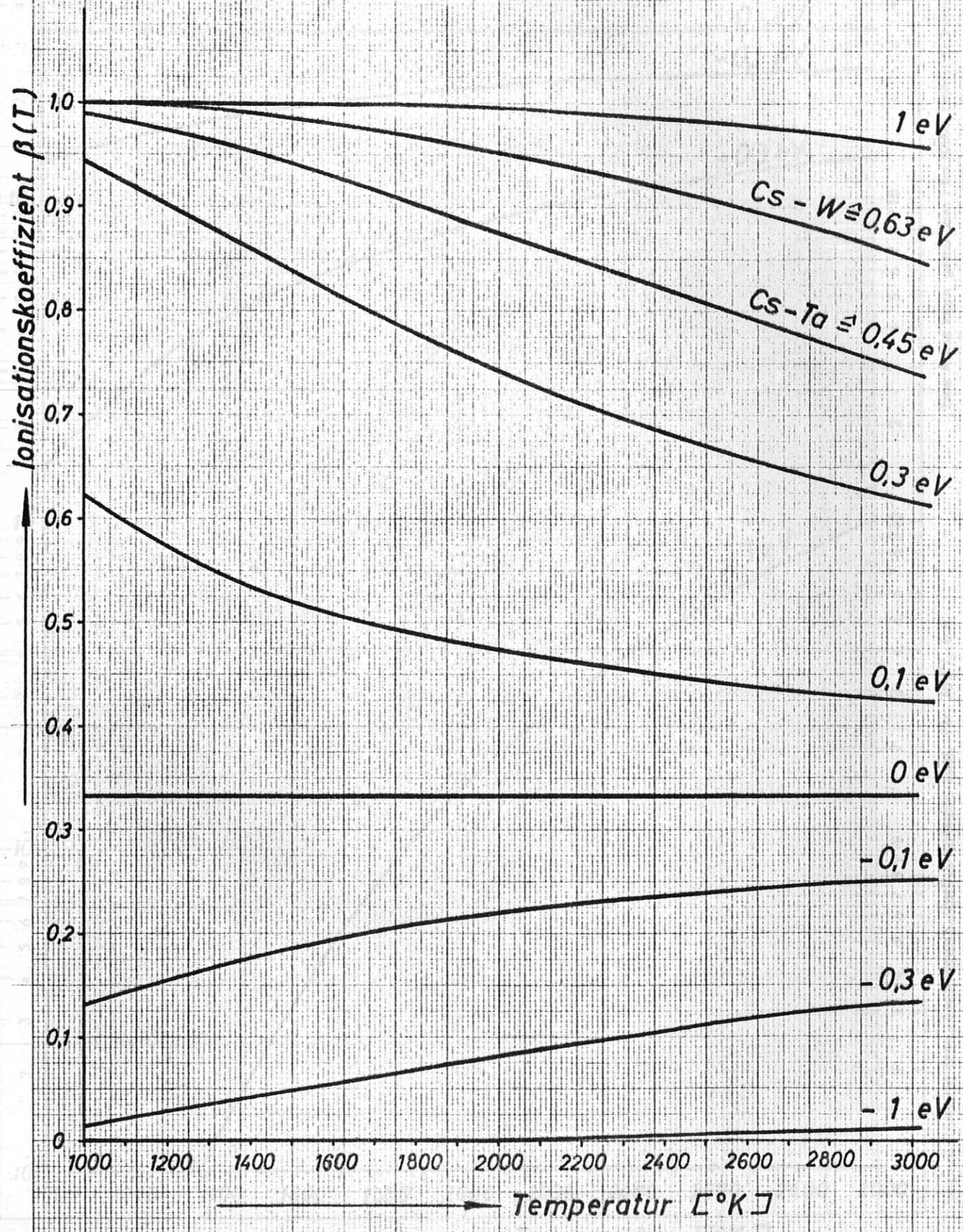
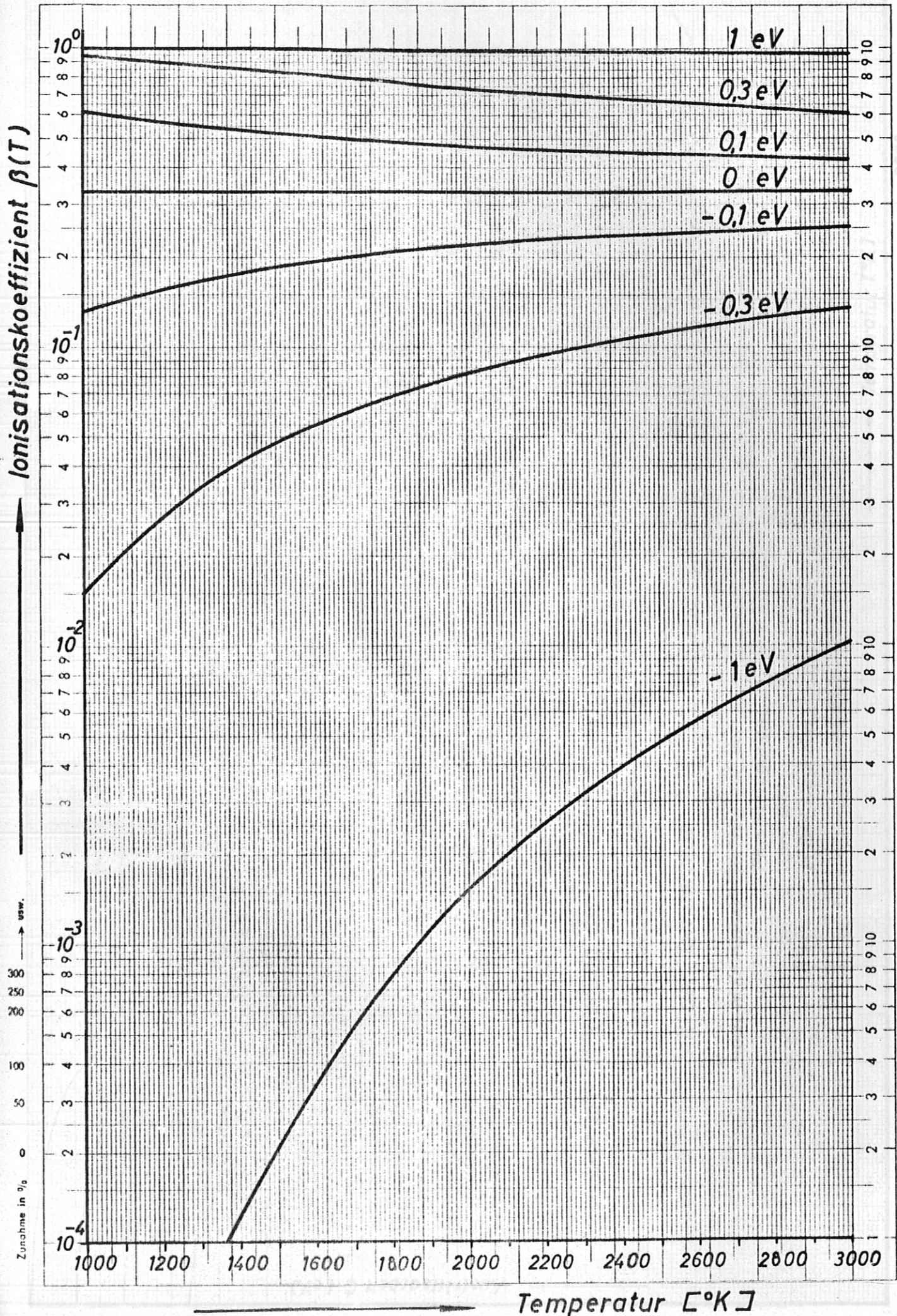


Fig. 1c: dasselbe wie Fig. 1b



Eine Achse logar. geteilt von 1 bis 10000, Einheit 62,5 mm, die andere in mm mit Prozentmaßstab

COPYRIGHT CARL SCHLITZNER & SCHÜLLER-DRUCKER, HAN. Nr. 369 1/2: 6 P



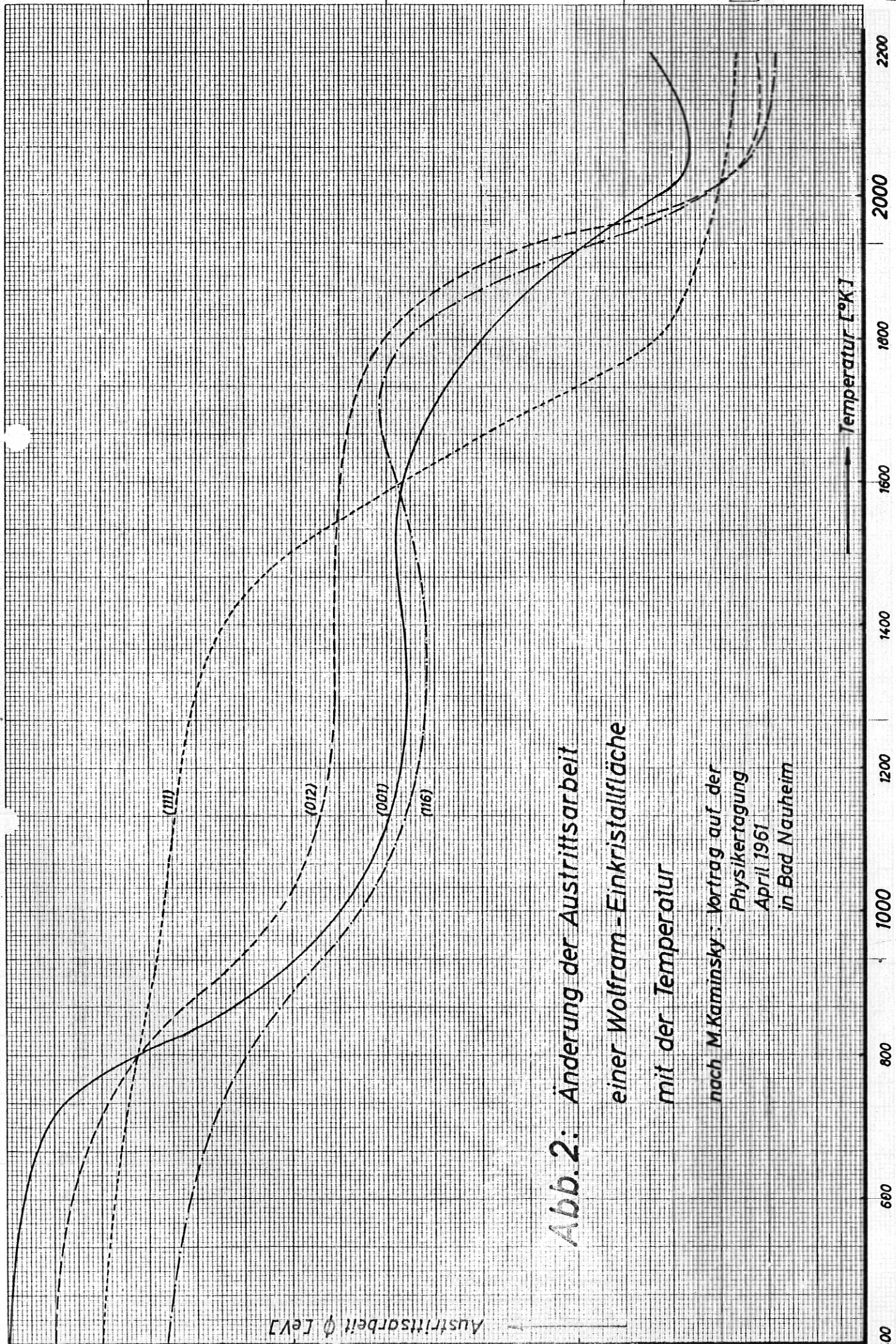


Abb. 2: Änderung der Austrittsarbeit
 einer Wolfram - Einkristallfläche
 mit der Temperatur

nach M.Kaminsky: Vortrag auf der
 Physikertagung
 April 1961
 in Bad Nauheim

Abb. 3: Normaler Bedeckungsgrad Θ_n einer Wolframoberfläche als Funktion ihrer Temperatur (Adsorptionsisobaren)

$\Theta_n = \Theta_{\text{beobachtet}} - \Theta_g$, $\Theta_g = 0,05$ („active spots“)

Kurvenparameter: $\frac{\text{Trefferzahl von Cs-Atomen}}{\text{sec} \cdot \text{cm}^2 \text{Oberfläche}} = 3,48 \cdot 10^2 n_{\text{Cs}} \cdot \sqrt{V} - N_0$

nach LANGMUIR/TAYLOR (6)

- Kurve 1: $N_0 = 10^{11} \text{ cm}^{-2} \text{ sec}^{-1}$, $n = 1,66 \cdot 10^7 \text{ cm}^{-3}$
- 2: 10^{12} „ 10^8
 - 3: 10^{13} „ 10^9
 - 4: 10^{14} „ 10^{10}
 - 5: 10^{15} „ 10^{11}
 - 6: 10^{16} „ 10^{12}
 - 7: 10^{17} „ 10^{13}
 - 8: 10^{18} „ 10^{14}
 - 9: 10^{19} „ 10^{15}

für $T = 300 \text{ }^\circ\text{K}$

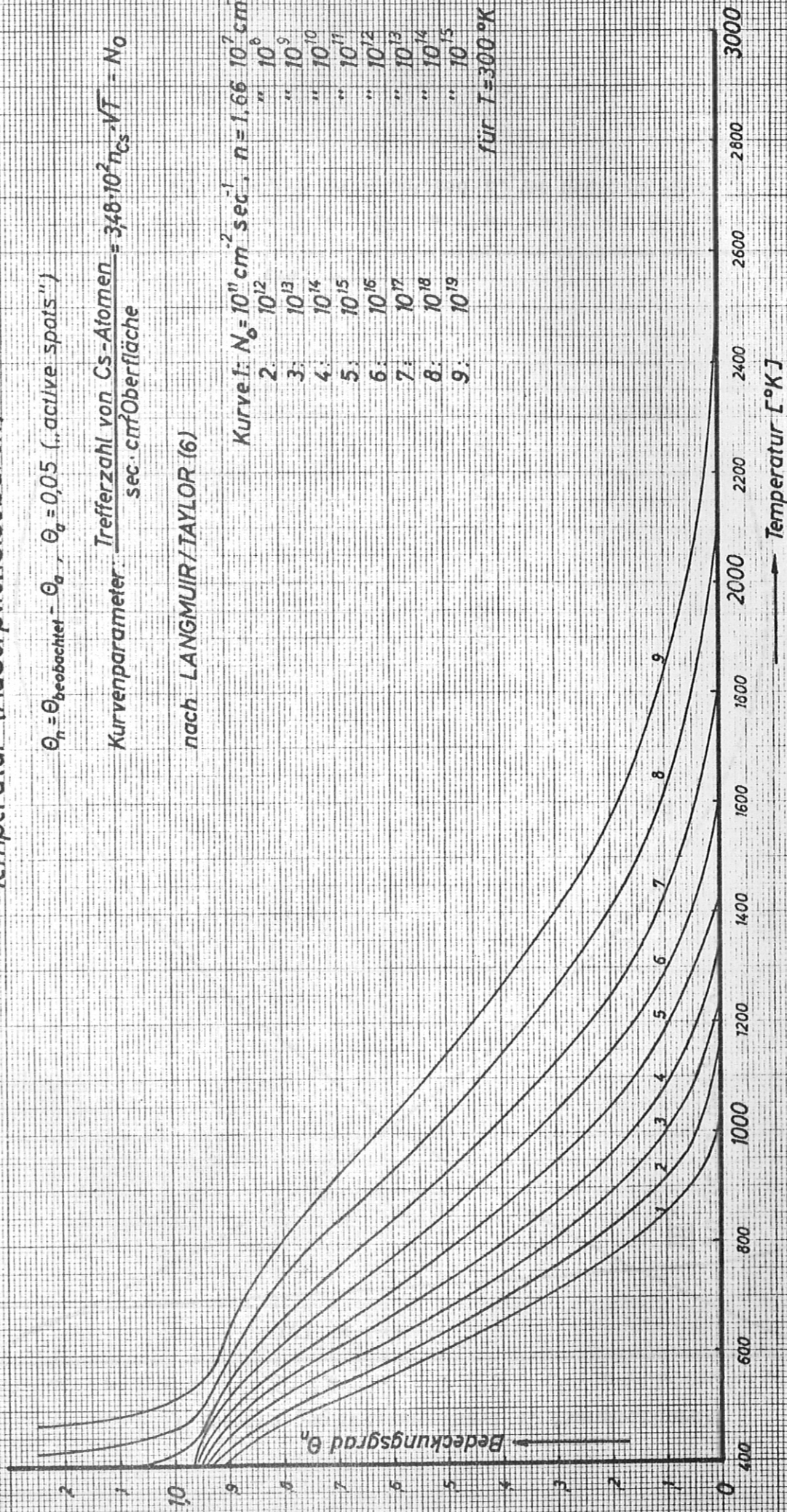
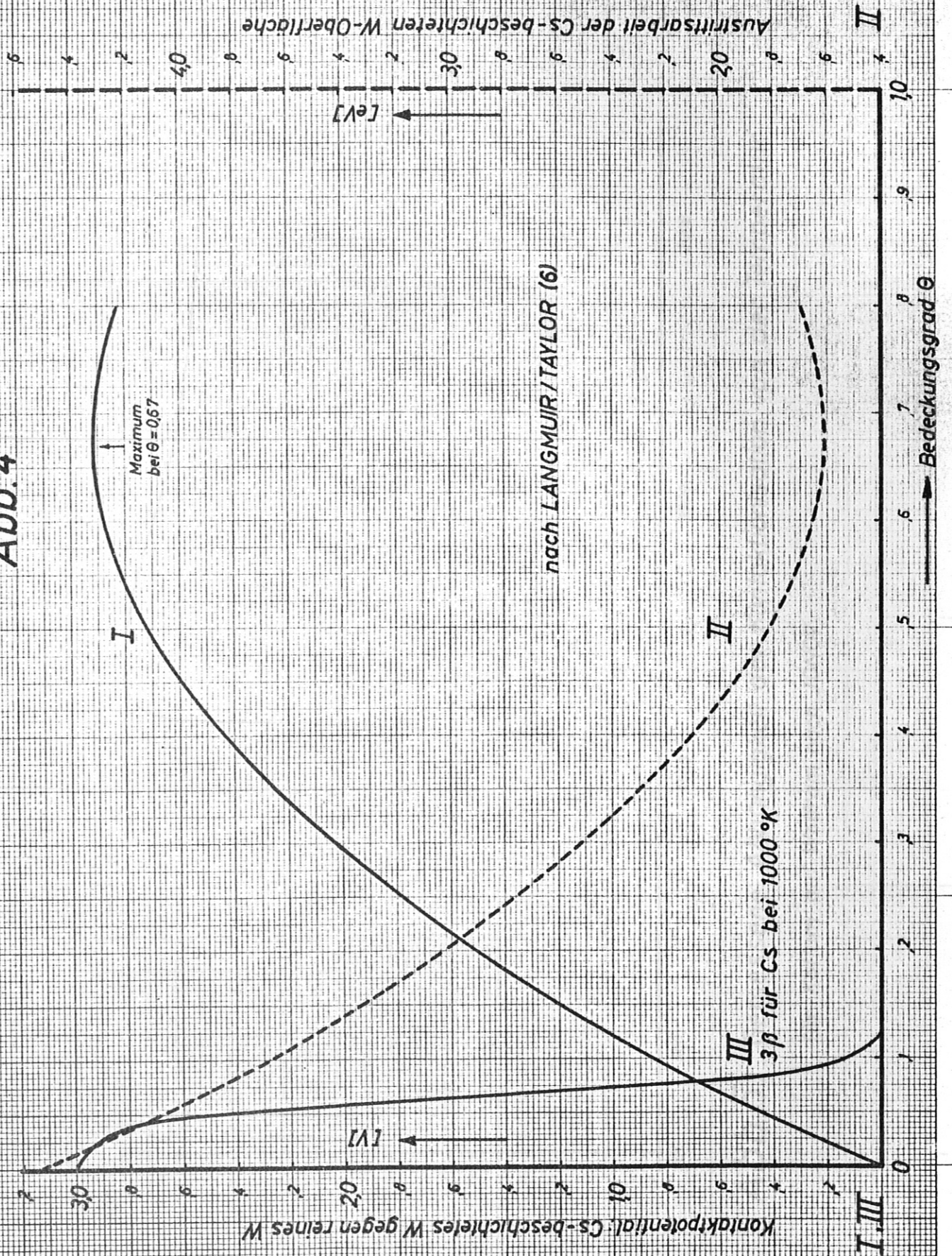


Abb. 4



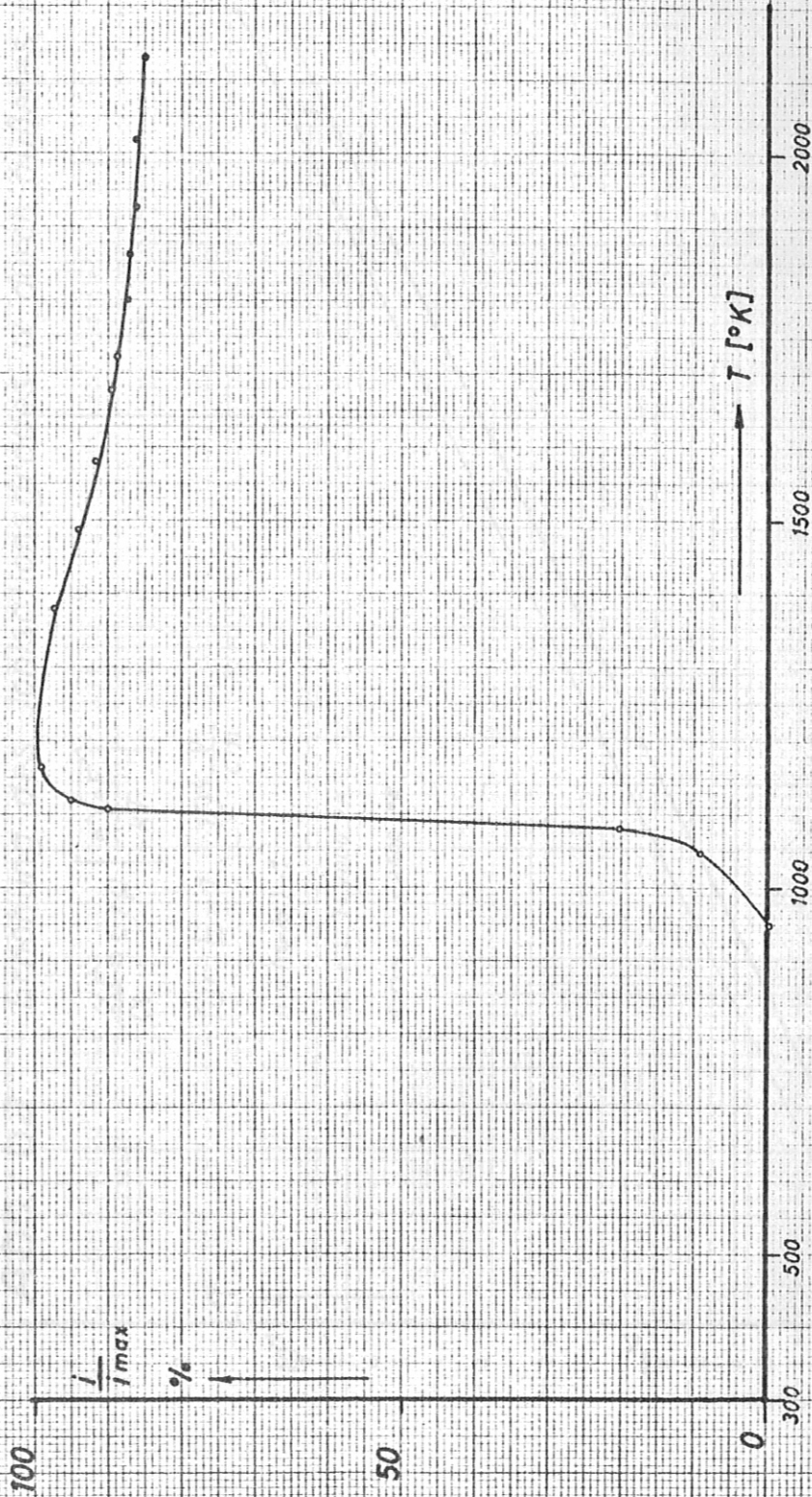


Abb. 5: Gemessene Abhängigkeit der Kontaktionisation von der Temperatur für Kalium auf Wolfram nach JONOV

Abb.: 6a Erhöhung des Ionisationsgrades α durch äußeres Feld

$$\frac{\alpha E}{\alpha} = \exp \left[\frac{e \sqrt{e} E}{kT} \right]$$

für $E = 1 \cdot 10^4 \frac{V}{cm}$

$$q = (\alpha E / \alpha) - 1$$

Kurve 1 $T = 2000 \text{ } ^\circ K$

Kurve 2 $T = 2500 \text{ } ^\circ K$

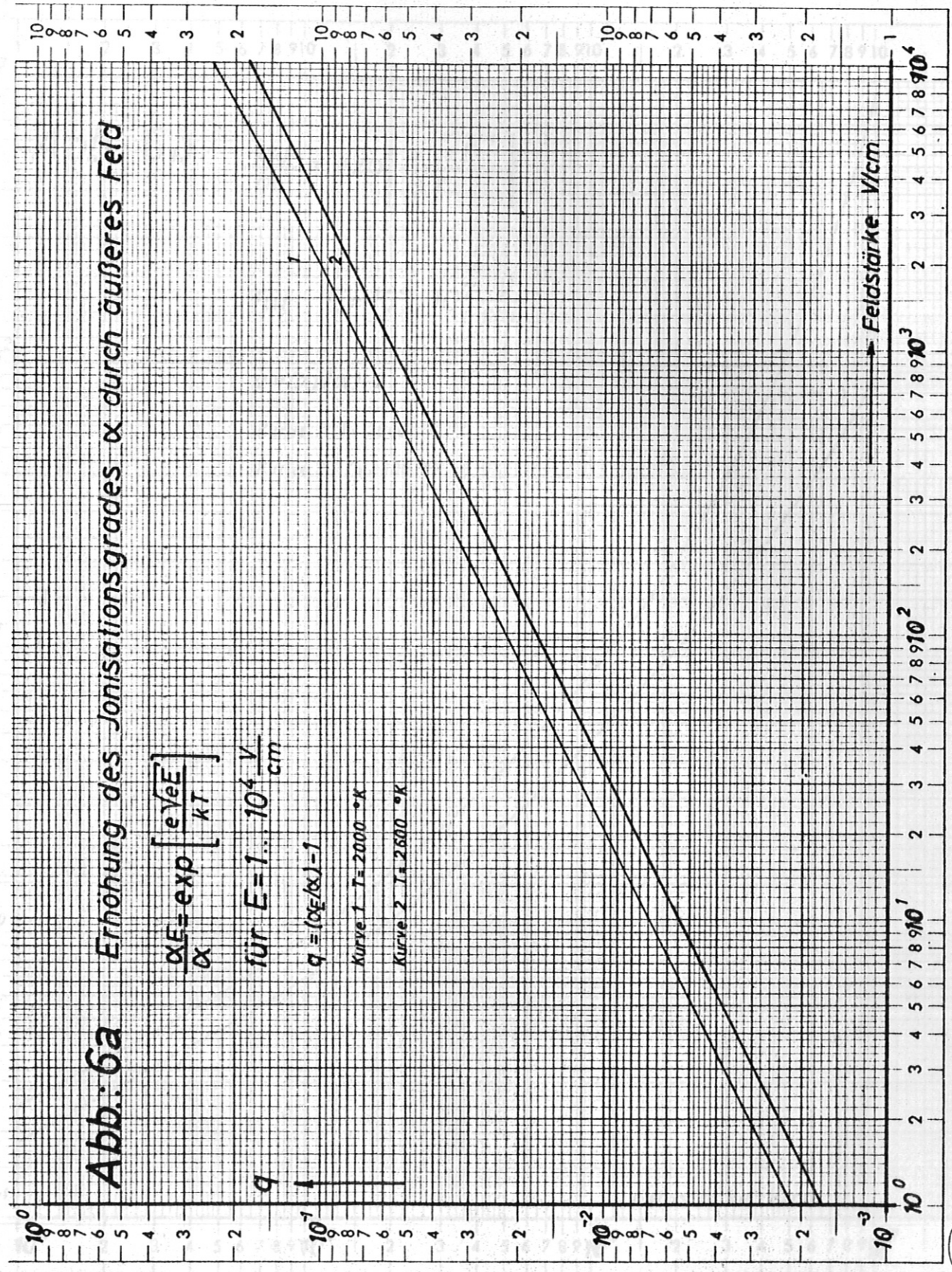


Abb.: 6b

$$\frac{\alpha_E}{\alpha} = \exp \left[\frac{e\sqrt{eE}}{kT} \right]$$

für $E = 10^4 \dots 10^7 \frac{V}{cm}$

$$q = (\alpha_E / \alpha) - 1$$

Kurve 1 $T = 2000 \text{ } ^\circ K$

Kurve 2 $T = 2600 \text{ } ^\circ K$

q

Feldstärke V/cm

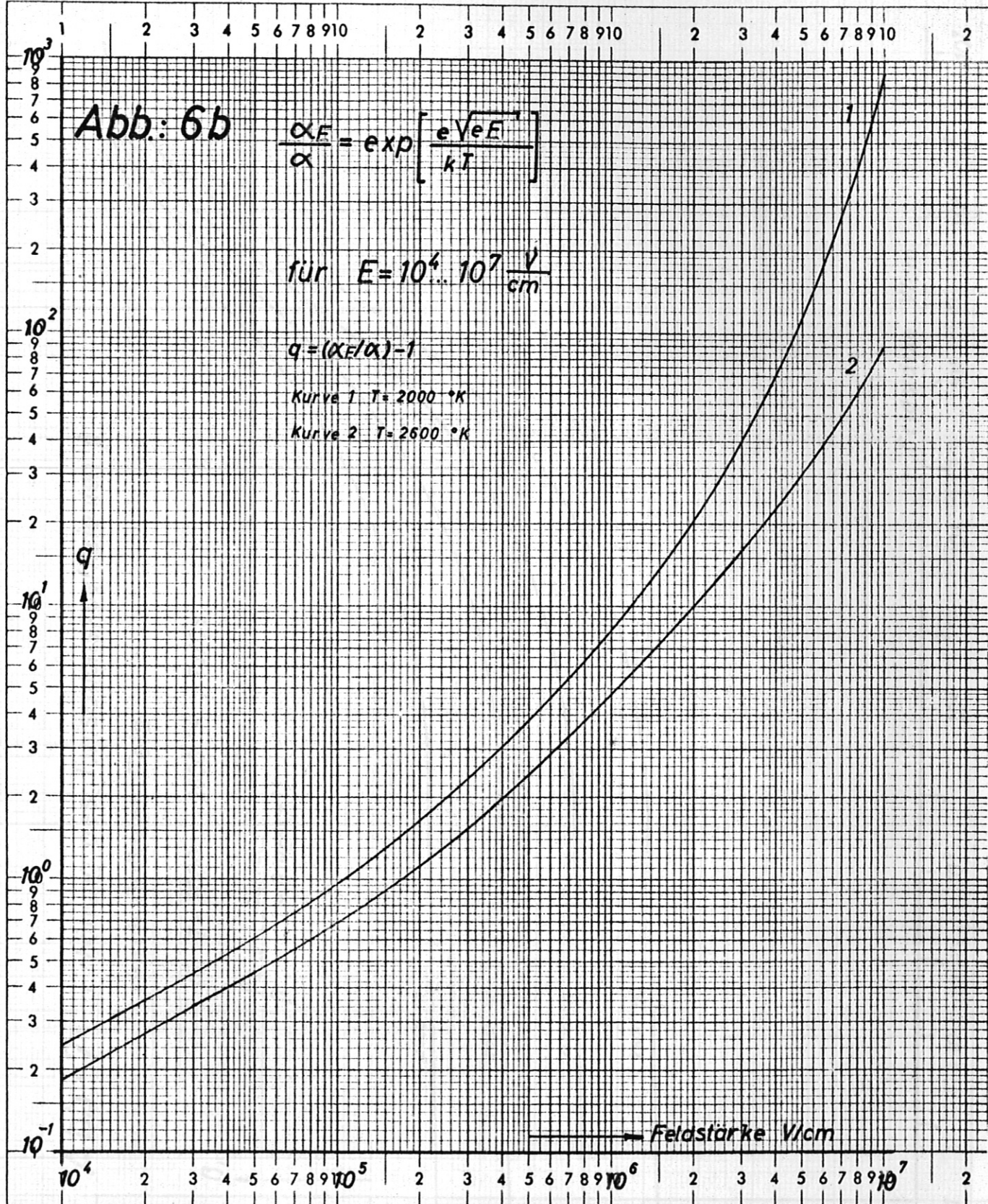


Abb.: 7 Erhöhung des Ionisationskoeffizienten β
 durch äußeres Feld

für $T = 2000 \dots 2600 \text{ °K}$, Ta/CS

$$\frac{\beta_E}{\beta} = \frac{\alpha_E/\alpha}{1 + \beta(\alpha_E/\alpha - 1)}$$

