



KERNFORSCHUNGSANLAGE JÜLICH GmbH

Institut für Grenzflächenforschung
und Vakuumphysik

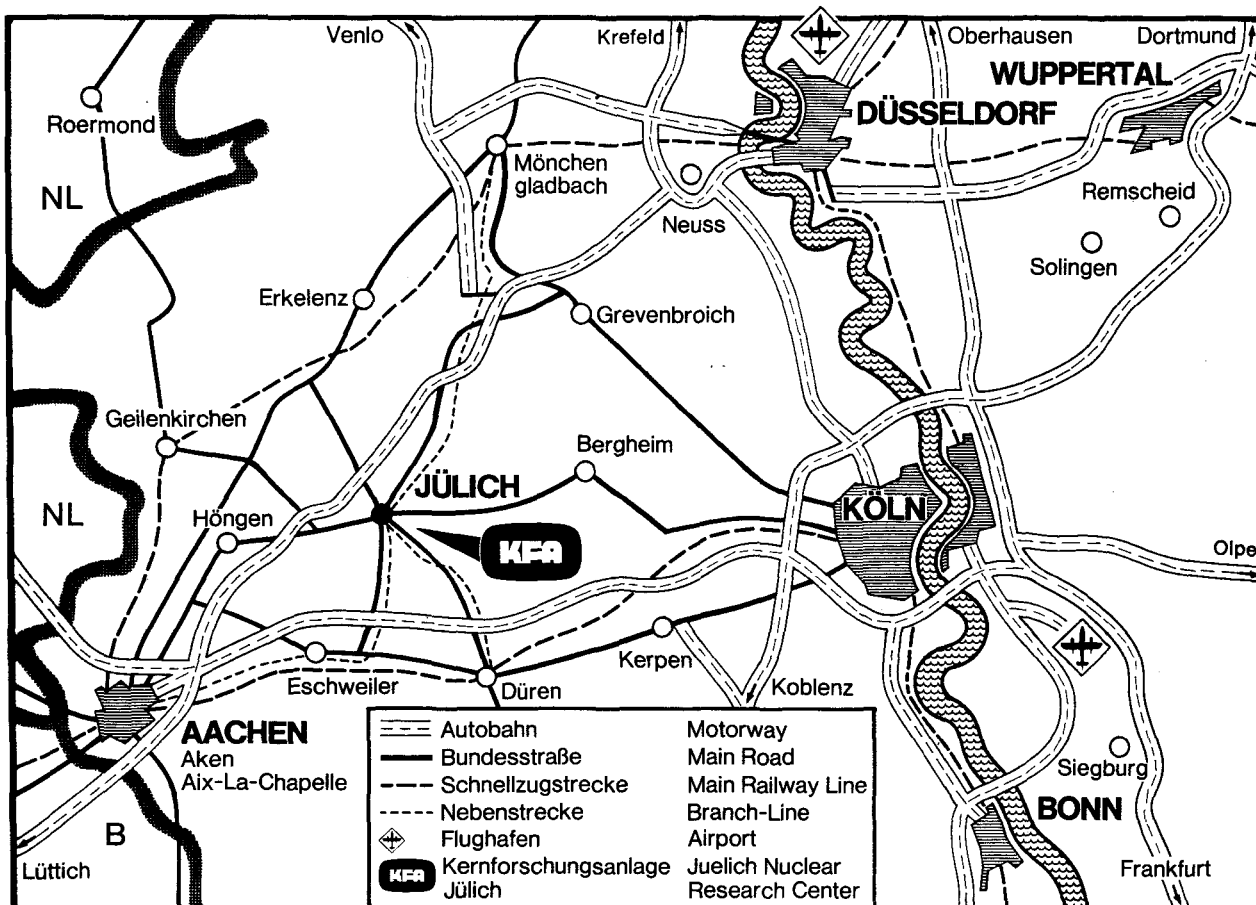
**Elektronenaustrittsarbeit gestufter
Wolfram-Oberflächen**

von

B. Krahel-Urban

Jül - 1276
März 1976

Als Manuskript gedruckt



Berichte der Kernforschungsanlage Jülich - Nr. 1276
 Institut für Grenzflächenforschung und Vakuumphysik Jül - 1276

Im Tausch zu beziehen durch: ZENTRALBIBLIOTHEK der Kernforschungsanlage Jülich GmbH,
 Jülich, Bundesrepublik Deutschland

Elektronenaustrittsarbeit gestufter Wolfram-Oberflächen

von

B. KrahI-Urban

D 38 (Diss. Uni. Köln)

INHALT

1.	Einleitung.....	1
2.	Austrittsarbeit von reinen Metalloberflächen.....	3
2.1	Definition der "wahren" Austrittsarbeit.....	3
2.2	Qualitative Diskussion des Oberflächen- und Volumenbeitrages der Austrittsarbeit.....	5
2.3	Qualitative Diskussion des Austausch- und Korrelationspotentials.....	9
2.4	Stand der Theorie zur Berechnung der Austrittsarbeit	12
3.	Experimentelle Durchführung.....	19
3.1	Auswahl der Meßmethode.....	19
3.2	Thermionische Emission.....	19
3.3	Richardson-Austrittsarbeit und Konstante.....	24
3.4	Meßanordnung und Temperaturmessung.....	26
3.4.1	Richardson-Zelle und Meßanordnung.....	26
3.4.2	Temperaturmessung und Eichung.....	33
3.5	Herstellung von hochindizierten Wolfram-Oberflächen	41
3.5.1	Orientierung und metallographische Bearbeitung.....	42
3.5.2	Reinigung der Proben.....	44
3.6	Nachweis der Stufen mit LEED-Untersuchungen.....	47
4.	Messungen und Ergebnisse.....	50
5.	Diskussion der Ergebnisse.....	61
5.1	(110) Fläche von Wolfram.....	61
5.2	Einfluß der Stufendichte.....	69
5.3	Einfluß der Kantenstruktur.....	73
6.	Berechnung des Dipolmoments eines Stufenatoms.....	75
7.	Zusammenfassung.....	84
8.	Literaturverzeichnis.....	87

1. Einleitung

In der Vergangenheit wurde die Elektronenaustrittsarbeit von Einkristallen vor allem auf kristallographischen Flächen mit niedrigen Millerschen Indizes (Hauptflächen) untersucht. Dabei wurden zum Teil beträchtliche Unterschiede in der Austrittsarbeit zwischen den einzelnen niedrigindizierten Flächen festgestellt. Über den Verlauf der Austrittsarbeit von Flächen, die gegen diese niedrigindizierten Flächen schwach geneigt sind, ist relativ wenig bekannt. Die vorliegende Arbeit will zu diesem Thema durch die Messung der Austrittsarbeit von hochindizierten Wolfram-Oberflächen einen Beitrag leisten.

Die Elektronenaustrittsarbeit von Wolfram-Oberflächen war bei der Forschung auf dem Gebiet der direkten Energieumwandlung mit thermionischen Dioden /1/ von großem technischen Interesse. Für die zylindrischen Emitter in technischen thermionischen Dioden wurden Wolfram-Oberflächen mit möglichst großer Austrittsarbeit gebraucht. Aus diesem Grunde wurden die Emitter nach dem Verfahren des Chemical-Vapor-Deposition /2/ mit einer Wolframschicht mit (110) Orientierung überzogen. Bei diesem Verfahren konnte die Orientierung der Oberfläche nur ungefähr eingehalten werden. Für die Optimierung von thermionischen Dioden war jedoch die genaue Kenntnis des Einflusses der Orientierungsabweichung auf die Emitteraustrittsarbeit Voraussetzung. Aus diesem Grund stand am Beginn dieser Arbeit die Untersuchung der Austrittsarbeit von Vizinalflächen der (110) Fläche von Wolfram mit Hilfe der thermionischen Emission bei den im thermionischen Energiewandler technisch interessanten Temperaturen im Vordergrund. Die ersten diesbezüglichen Messungen /3/ haben gezeigt, daß sich die Elektronenaustrittsarbeit bei einer Abweichung von etwa 5° von der (110) Fläche um zwei Zehntel Elektronenvolt vermindert.

Es gibt noch einen zweiten wichtigen Grund, weshalb man sich für die Austrittsarbeit von Vizinalflächen interessiert. Man hat mit Hilfe der Beugung langsamer Elektronen gefunden, daß Vizinalflächen von Urandioxid /4/, Kupfer /5/, Platin /6/ sowie Silizium und Germanium /7/ aus regelmäßigen Anordnungen von Stufen und Terrassen bestehen können. Es wird angenommen, daß dies eine generelle Eigenschaft der Vizinalflächen von Metallen ist.

Der große Einfluß von Stufen auf einer Kristalloberfläche auf das Kristallwachstum /8/ und den Prozeß des Verdampfens /9/ ist seit langem bekannt. Daneben konnte in jüngster Zeit der Einfluß von Stufen auf die verschiedensten Oberflächeneigenschaften nachgewiesen werden. Von diesen Arbeiten ist besonders die von Bernasek et al. /10/ hervorzuheben, die die katalytische Wirkung von Stufen auf Platinoberflächen für die Wasserstoff-Deuterium-Austauschreaktion gezeigt hat.

Aufgrund dieses Einflusses von Stufen auf die Oberflächeneigenschaften glauben die Oberflächenphysiker heutzutage, durch die Untersuchung und die theoretische Erklärung der Eigenschaften von Stufen auf Oberflächen einen Beitrag zum Verständnis von katalytischen Reaktionen liefern zu können. Als einen ersten Schritt in Hinblick auf dieses Ziel sind die Charakterisierung von Oberflächen mit Stufen mit Hilfe der Beugung langsamer Elektronen und die Untersuchung ihrer elektronischen Eigenschaften anzusehen. Für die elektronische Struktur einer Oberfläche aber ist ihre Austrittsarbeit von zentraler Bedeutung.

Im Rahmen der nachstehend beschriebenen Arbeit sollte die Austrittsarbeit von Wolfram (110) Vizinalflächen gemessen und ihre Abhängigkeit von der kristallographischen Orientierung und der Oberflächenstruktur untersucht werden.

2. Austrittsarbeit von reinen Metalloberflächen

In diesem Kapitel soll zunächst die "wahre" Austrittsarbeit definiert und anschließend sollen die einzelnen Beiträge zur Austrittsarbeit qualitativ diskutiert werden. Im dritten Abschnitt soll das Austausch- und Korrelationspotential qualitativ beschrieben und im letzten Abschnitt dieses Kapitels über den Stand der theoretischen Berechnungen der Austrittsarbeit berichtet werden.

2.1 Definition der "wahren" Austrittsarbeit

Die Definition der Austrittsarbeit soll anhand des einfachen Potentialtopfmodells eines Metalls (Abb. 2.1) mit wechselwirkungsfreien Elektronen gegeben werden. Man definiert die Austrittsarbeit anschaulich als diejenige Energie, die man aufwenden muß, um ein Elektron aus dem Innern eines Metalls weit nach außen zu bringen. Man charakterisiert die Stelle "weit außerhalb" dadurch, daß dort die Wechselwirkung zwischen Elektron und Metall, beschrieben durch ein Bildkraftpotential, vernachlässigbar klein geworden und keine merkliche Beeinflussung durch äußere Felder vorhanden ist.

Die am besten für das folgende geeignete thermodynamische Größe, um Elektronen in einem Metall zu beschreiben, ist ihr elektrochemisches Potential $\bar{\mu}$. Es ist definiert als

$$(2.1) \quad \bar{\mu} = (\partial F / \partial n)_{T,V}$$

mit $F = U - TS$, der freien Energie, und n , der Zahl der Elektronen. Im thermodynamischen Gleichgewicht ist das elektrochemische Potential $\bar{\mu}$ der Elektronen im Innern des Metalls gleich dem elektrochemischen Potential im Vakuum. Das elektrochemische Potential außerhalb ist gleich der Differenz zwischen der elektrostatischen Energie außerhalb $-e\varphi_a$ und der Austrittsarbeit ϕ ;

d.h. die "wahre" Austrittsarbeit ist definiert als

$$(2.2) \quad \Phi = -e\varphi_a - \bar{\mu} \quad .$$

Das elektrochemische Potential im Innern setzt sich aus der mittleren elektrostatischen Energie im Innern $-e\varphi_i$ und dem inneren chemischen Potential μ_i zusammen. Damit kann man (2.2) in der folgenden Form schreiben:

$$(2.3) \quad \Phi = e(\varphi_i - \varphi_a) - \mu_i \quad .$$

In Gleichung (2.3) beschreibt der erste Term den Sprung des elektrostatischen Potentials an der Oberfläche, während der zweite Term einen Beitrag des Volumens darstellt. Im folgenden Abschnitt sollen diese beiden Anteile qualitativ diskutiert werden.

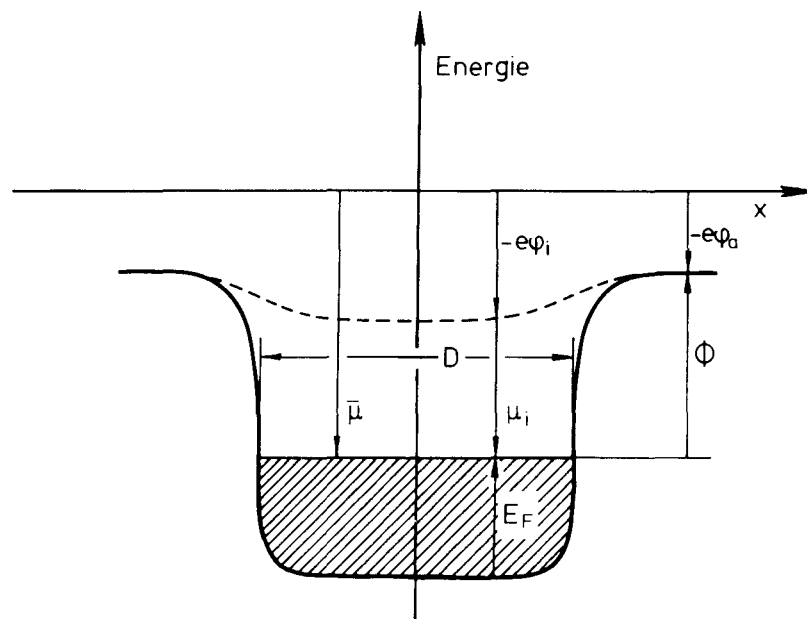


Abbildung 2.1

Potentialtopfmodell eines Metalls. Die elektrostatische Energie ist gestrichelt eingezeichnet.

2.2 Qualitative Diskussion des Oberflächen- und Volumenbeitrages der Austrittsarbeit

Der Oberflächenbeitrag $e(\varphi_i - \varphi_a)$ kommt dadurch zustande, daß die Elektronendichte $n(x)$ nicht dem abrupten Abbruch der positiven Rumpfladungsverteilung $n_+(x)$ folgt, sondern um die Gesamtenergie zu minimalisieren, etwas über das Kristallende hinausragt (Abb. 2.2a,b). Ein herausgegriffenes Elektron sieht als effektive Ladungsdichte die Differenz $n_+(x) - n(x)$ (Abb. 2.2c). Diese Ladungsdichte entspricht einer Dipolschicht an der Oberfläche. Das zur effektiven Ladungsverteilung gehörende elektrostatische Potential erhält man aus der Poisson-Gleichung

$$(2.4) \quad \Delta\varphi(x) = -4\pi e\{n_+(x) - n(x)\}.$$

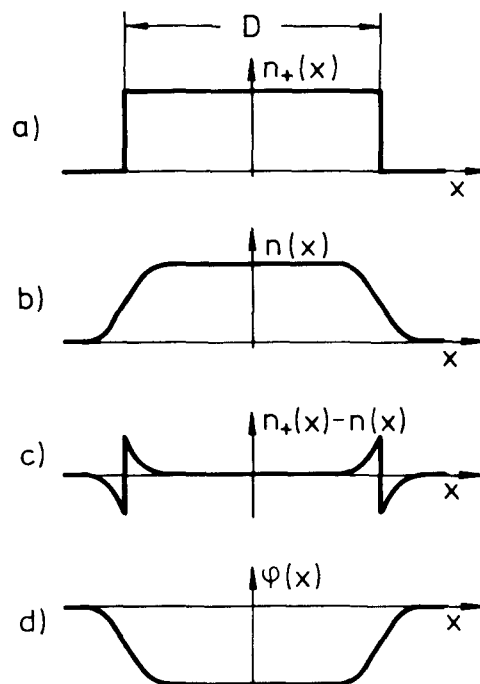


Abbildung 2.2

Zur qualitativen Diskussion des Oberflächenbeitrages der Austrittsarbeit im "jellium" Modell. a) Dichte der positiven Ladung der Ionenrümpfe; b) Verlauf der Elektronendichte; c) effektive Ladungsdichte $n_+(x) - n(x)$; d) resultierendes elektrostatisches Potential.

Durch eine partielle Integration dieser Gleichung zwischen einem Punkt x_i im Innern des Metalls und einem zweiten x_a weit außerhalb mit konstantem Potential kann man den der Dipolschicht entsprechenden Potentialsprung an der Oberfläche berechnen. Man erhält

$$(2.5) \quad \Delta\varphi = \varphi(x_i) - \varphi(x_a) = \varphi_i - \varphi_a = -4\pi\sigma_{\text{Dipol}}$$

$$\text{mit } \sigma_{\text{Dipol}} = e \int_{x_i}^{x_a} x \cdot \{n_+(x) - n(x)\} dx,$$

der Oberflächendipol-Dichte. Der resultierende Verlauf des elektrostatischen Potentials $\varphi(x)$ ist in Abb. 2.2d dargestellt.

Der Oberflächenbeitrag $e\Delta\varphi$ zur Austrittsarbeit ist auch für die Abhängigkeit der Austrittsarbeit von der Kristallorientierung verantwortlich. Dies kann man besonders anschaulich nach Smoluchowski /11/ erklären. Smoluchowski beschreibt die positive Ladungsverteilung an der Oberfläche durch eine "ausgeschmierte" Ladungsverteilung innerhalb der den Oberflächenatomen zugeordneten Wigner-Seitz-Zellen. Die Elektronen ragen, wie soeben oben erwähnt, ein wenig über die durch die Atomrümpfe definierte Oberfläche hinaus; dies ist in Abb. 2.3a dargestellt. Smoluchowski unterscheidet zwei Effekte, das "spreading" und das "smoothing". Das "spreading" resultiert aus der Elektronendichterelaxation senkrecht zur Oberfläche. Hierbei verschiebt sich der Schwerpunkt der negativen Ladungsverteilung nach außen. Dies entspricht einem elektrischen Dipolmoment, das den Austritt der Elektronen erschwert und damit die Austrittsarbeit erhöht. Das "spreading" ist weitgehend von der Packungsdichte unabhängig. Der zweite Beitrag, das "smoothing", resultiert aus einer Elektronendichterelaxation parallel zur Oberfläche in die "Löcher" der positiven Ladungsverteilung. In Abb. 2.3b ist der Fall des vollständigen "smoothing" ohne jedes "spreading" dargestellt. Beim "smoothing" verschiebt sich der Schwerpunkt der negativen Ladungsverteilung nach innen, und dies führt daher zu einer Austrittsarbeits-Erniedrigung.

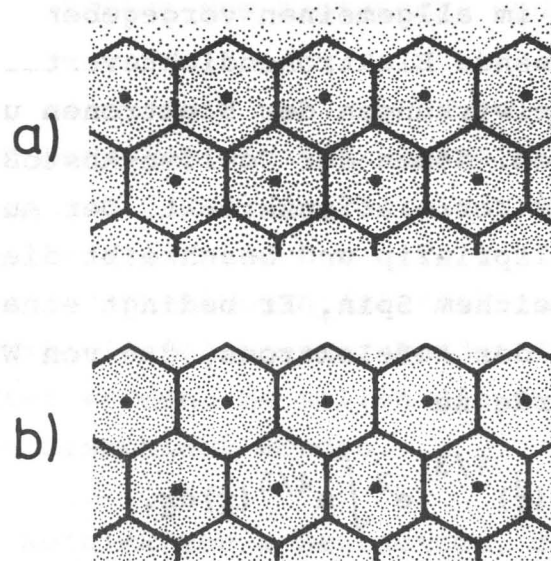


Abbildung 2.3

Qualitative Erklärung des Oberflächenbeitrages zur Austrittsarbeit nach Smoluchowski /11/. Die positive Ladung ist innerhalb der Wigner-Seitz-Zellen gleichmäßig ausgeschmiert.

- a) Die Elektronen ragen wegen der Minimalisierung der Gesamtenergie ein wenig über die durch die Atomrümpfe definierte Oberfläche hinaus.
- b) Vollständiges "smoothing" ohne "spreading". Das "smoothing" resultiert aus einer Elektronendichterelaxation parallel zur Oberfläche in die "Löcher" der positiven Ladungsverteilung. Es ergibt eine Erniedrigung der Austrittsarbeit und die Orientierungsabhängigkeit, weil es stark von der Packungsdichte abhängt.

Das "smoothing" hängt - im Gegensatz zum "spreading" - sehr stark von der Packungsdichte der Oberfläche und damit von ihrer kristallographischen Orientierung ab. Es ist für offene Oberflächenstrukturen ausgeprägter als für geschlossene Strukturen, die einer größeren Packungsdichte der Oberflächenatome entsprechen. Diese Überlegungen liefern eine anschauliche Erklärung, warum die Austrittsarbeit bei kubisch-raumzentrierten Kristallen für die Hauptorientierungen in der Reihenfolge (110) $\rightarrow$ (100) $\rightarrow$ (111) und bei kubisch-flächenzentrierten Kristallen in genau der umgekehrten Reihenfolge (111) $\rightarrow$ (100) $\rightarrow$ (110) abnimmt.

Zur Berechnung des Oberflächenbeitrages $e\Delta\varphi$ mit Hilfe der Poisson-Gleichung (2.5) benötigt man die Ionen- und Elektronenverteilungen. Die positive Ladungsverteilung $n_+(x)$ wird bei

diesen Rechnungen im allgemeinen vorgegeben, und man berechnet dann die dazu passende Elektronendichteverteilung $n(\underline{x})$. Dabei müssen alle Wechselwirkungen der Elektronen untereinander berücksichtigt werden. Neben der Coulomb-Abstoßung gehören dazu der Austausch- und Korrelationseffekt. Der Austauscheffekt folgt aus dem Pauliprinzip und beschreibt die Abstoßung von Elektronen mit gleichem Spin. Er bedingt eine zusätzliche negative Energie E_A des Auelektrons, die von Wigner und Seitz /12/ berechnet wurde zu

$$(2.6) \quad E_A = - \frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/3} e^2 \int n^{4/3}(\underline{r}) d\underline{r}.$$

Für Elektronen mit entgegengesetzter Spinrichtung tritt bei der Berechnung der Elektronen-Wechselwirkung in nullter Näherung kein solcher Verdrängungseffekt auf wie bei Elektronen mit parallelem Spin. Hier erhält man in nächster Näherung aufgrund der Abschirmung der langreichweitigen Coulombkräfte die sogenannte Korrelationsenergie /13/

$$(2.7) \quad E_K = - 0,056 \cdot e^2 \int \frac{n^{4/3}(\underline{r}) d\underline{r}}{a_B n^{1/3}(\underline{r}) + 0,079}.$$

In dieser Gleichung ist a_B der Bohrsche Radius.

Den Volumenbeitrag μ_i der Austrittsarbeit kann man nach Abb. 2.1 aus der Tiefe des Potentialtopfes, der Fermienergie E_F und der inneren elektrostatischen Energie berechnen. Die Tiefe und Form des Potentialtopfes werden im wesentlichen durch das Austausch- und Korrelationspotential bestimmt. Aus diesem Grund wird im folgenden Abschnitt eine qualitative Diskussion dieses Potentials gegeben.

2.3 Qualitative Diskussion des Austausch- und Korrelationspotentials

Der Austausch- und Korrelationseffekt lässt sich in einem einfachen Bild anschaulich durch die Polarisation des Elektronengases beschreiben. Es soll wieder der Fall einer ausgeschmierten positiven Ladungsverteilung $n_+(x)$ (Jellium-Modell) und einer über die Kristallenden herausragenden Elektronenverteilung $n(x)$ betrachtet werden. Es sollen die drei in Abb. 2.4 gezeichneten Fälle diskutiert werden.

Zunächst wird ein Auelektron e betrachtet, das sich weit entfernt von der Oberfläche in Vakuum befindet. Aufgrund der Wechselwirkung zwischen diesem Elektron und den Elektronen im Metall werden diese von der Oberfläche zurückgedrängt. Die Änderung der Ladungsdichteverteilung, die sich im Metall einstellt, kann man näherungsweise mit Hilfe einer Spiegelladung berechnen. Die

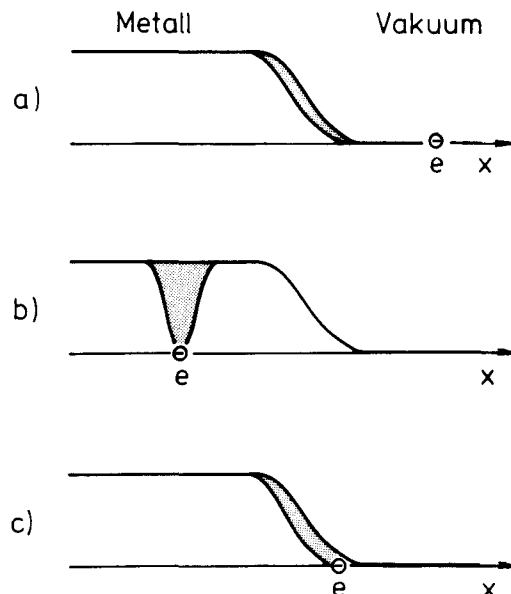


Abbildung 2.4
Polarisation des Elektronengases durch Wechselwirkung eines herausgegriffenen Elektrons e auf die übrigen Elektronen. Es werden folgende drei Fälle diskutiert: Das Elektron e befindet sich a) weit außerhalb des Metalls, b) im Inneren des Metalls

so berechnete positive Polarisationsladung (Abb. 2.4a) ruft das bekannte Bildkraftpotential

$$(2.8) \quad \varphi_B = -e/4x$$

hervor, wobei x den Abstand des Auelektrons von der Oberfläche bezeichnet.

Als nächstes wird der Fall angenommen, daß sich das Auelektron im Innern des Metalls, weit von den Oberflächen entfernt, befindet. Aufgrund der Coulomb-Abstoßung der Elektronen untereinander wird die Elektronendichte um das Auelektron herum völlig kugelsymmetrisch polarisiert (Abb. 2.4b). In diesem Fall erhält man nach Schulte /18/ eine einfache Abschätzung des Potentials aufgrund dieser Polarisationsladung, wenn man annimmt, daß sich in der Nähe des Auelektrons bis zum Abstand r_s keine weiteren Elektronen befinden und daß für größere Abstände die ungestörte Ladungsdichte $\bar{n}$ vorhanden ist. Mit dieser vereinfachten Annahme ist die Polarisationsladungsdichte $n_p(\underline{r})$ gegeben durch:

$$(2.9) \quad n_p(\underline{r}) = \begin{cases} \bar{n} & \text{für } r < r_s \\ 0 & \text{für } r > r_s \end{cases} .$$

Das elektrostatische Potential aufgrund dieser Polarisationsladung ist dann:

$$(2.10) \quad \varphi_p = -e \int \frac{n_p(\underline{r})}{r} dv = -4\pi e \bar{n} \int_0^{r_s} r dr = -2\pi e \bar{n} r_s^2 .$$

Den Radius r_s kann man aus folgender Überlegung berechnen: Die Ladung eines Elektrons wird im Metall völlig abgeschirmt. Dies bedeutet, daß die gesamte Polarisationsladung gleich der Elektronenladung ist, d.h. ein Elektron pro Kugelvolumen mit dem Radius r_s ist dann gleich der Elektronendichte $\bar{n}$:

$$(2.11) \quad \bar{n} = \frac{1}{\frac{4\pi}{3} r_s^3} \quad .$$

Dies ist Definition des sogenannten Wigner-Seitz-Radius r_s . Setzt man den nach (2.11) berechneten Radius in (2.10) ein, so erhält man

$$(2.12) \quad \varphi_p = - \frac{3}{2} \left(\frac{4\pi}{3} \right)^{1/3} \bar{n}^{-1/3} \quad .$$

Diese einfache Abschätzung liefert die richtige Abhängigkeit des Austauschpotentials von der Elektronendichte, wie sie von Wigner und Seitz aufgrund komplizierter Rechnungen angegeben wurde. Das Potential eines Elektrons ist also im Innern des Metalls durch die Polarisationsladung um einen Betrag proportional zu $n^{1/3}$ abgesenkt.

Als dritter Fall wird ein Elektron im Innern des Metalls in der Nähe der Oberfläche (Abb. 2.4c) betrachtet. Jetzt wird die Elektronendichte nicht mehr kugelsymmetrisch polarisiert. Der Schwerpunkt der Polarisationsladung ist gegenüber dem Elek-

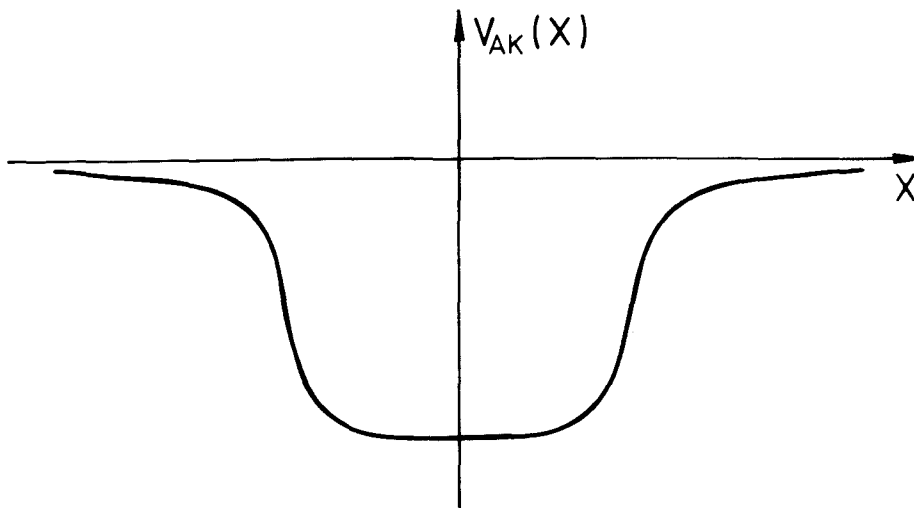


Abbildung 2.5
Qualitativer Verlauf des Austausch- und Korrelationspotentials, wie er aus dem einfachen Bild der Polarisierung des Elektronengases durch ein herausgegriffenes Elektron folgt.

tronenort zum Metallinnern hin verschoben. Daraus folgt, daß an der Metalloberfläche aufgrund der Polarisationsladung eine nach innen gerichtete Kraft auf das Elektron wirkt. Dies bedeutet aber, daß das Austausch- und Korrelationspotential an der Oberfläche nach innen hin abfällt.

In Abb. 2.5 ist der resultierende Verlauf des Austausch- und Korrelationspotentials skizziert: Außerhalb des Metalls hat man das Bildkraftpotential, im Innern einen konstanten negativen Wert, und an den Oberflächen geht das Bildkraftpotential stetig und monoton fallend in den konstanten Wert im Metallinnern über.

2.4 Stand der Theorie zur Berechnung der Austrittsarbeit

In diesem Abschnitt soll ein kurzer Überblick über den Stand der theoretischen Ansätze zur Berechnung der Austrittsarbeit gegeben und über erste Ergebnisse berichtet werden.

Zur Berechnung der Austrittsarbeit müßte man strenggenommen die Schrödingergleichung für ein wechselwirkendes Vielelektronensystem mit N Elektronen, die sich in einem äußeren Potential $v(\underline{r})$ bewegen, lösen. Das äußere Potential $v(\underline{r})$ wird durch die Ionenrümpfe im Metall hervorgerufen. Bei Anwendung des Näherungsverfahrens von Hartree und Fock gelangt man von diesem Vielteilchenproblem zu einem Einteilchen-Problem. Dazu braucht man aber die Wechselwirkungsterme, die von den übrigen Elektronen herrühren. Diese kann man aber erst aus den Wellenfunktionen für alle Elektronen berechnen. Man ist bei dieser Methode auf ein mühsames Rekursionsverfahren angewiesen, das selbst bei Verwendung von großen Rechnern nur in einfachen Fällen zum Erfolg führt.

Die grundlegenden Arbeiten zur Berechnung der Austrittsarbeit wurden in den Jahren 1930 - 1940 von Wigner, Seitz, Bardeen und Smoluchowski /11-17/ publiziert. Erst in jüngster Zeit hat die Theorie gegenüber diesen Arbeiten Fortschritte erzielen können. Hier ist vor allem die Theorie des inhomogenen Elektronengases von Hohenberg und Kohn /19/ zu nennen. Diese Autoren haben zeigen können, daß die Grundzustandswellenfunktion - bis auf einen Phasenfaktor - der Elektronendichte in eindeutiger Weise zugeordnet ist, wenn der Grundzustand nicht entartet ist. Hohenberg und Kohn geben ein Verfahren an, wie man die Elektronendichte direkt - ohne Kenntnis der Grundzustandswellenfunktion - berechnen kann. Sie zeigen, daß bei nichtentartetem Grundzustand ein Funktional

$$(2.13) \quad E[n] = e \int v(\underline{r})n(\underline{r})d\underline{r} + G[n]$$

existiert, wobei $G[n]$ ein universelles, vom speziellen $v(\underline{r})$ unabhängiges Funktional der Elektronendichte ist. Der erste Term von (2.13) beschreibt die Wechselwirkungsenergie zwischen Ionen und Elektronen. Das Funktional $G[n]$ enthält die kinetische Energie und die Wechselwirkungsenergie der Elektronen untereinander. Der Wert des Funktional $E[n]$ ist für die Elektronendichteverteilung im Grundzustand gleich der Energie des Systems im Grundzustand.

Man erhält nun die Elektronendichte im Grundzustand aus einem Variationsprinzip, indem man nach derjenigen Verteilung $n(\underline{r})$ fragt, für welche bei fester Gesamtzahl der Elektronen $N = \int n(\underline{r})d\underline{r}$ die Gesamtenergie des Systems minimal wird. Man bekommt folgende Variationsgleichung

$$(2.14) \quad \frac{\delta}{\delta n(\underline{r})} \left(E[n] - \bar{\mu} \int n(\underline{r})d\underline{r} \right) = 0.$$

Mit der nach diesem Variationsprinzip berechneten Elektronendichteverteilung $n(x)$ erhält man aus der Poisson-Gleichung (2.4) den Oberflächenbeitrag der Austrittsarbeit. Zur Berechnung des Volumenbeitrages braucht man den Verlauf der Elektro-

nendichte nicht. Man kann diesen Anteil aus der Fermienergie und aus dem Austausch- und Korrelationspotential direkt berechnen.

Das Verfahren von Hohenberg und Kohn zur Berechnung der Elektronendichteverteilung über das Energiefunktional $E[n]$ gestattet im Prinzip eine exakte Lösung des Vielteilchenproblems. In der Praxis kann man aber das Energiefunktional $E[n]$ nicht vollständig hinschreiben. Die verschiedenen Verfahren zur Berechnung der Elektronendichteverteilung nach diesem Verfahren unterscheiden sich durch das gewählte äußere Potential $v(\underline{r})$ der Atomrümpfe und die verwendeten Näherungslösungen für das universelle Funktional $G[n]$.

Man geht im allgemeinen von folgendem Ansatz für das Energiefunktional $E[n]$ aus:

$$\begin{aligned}
 (2.15) \quad E[n] = & \int v(\underline{r}) n(\underline{r}) d\underline{r} \\
 & + \frac{e^2}{2} \iint \frac{n(\underline{r}) n(\underline{r}')}{|\underline{r} - \underline{r}'|} d\underline{r} d\underline{r}' \\
 & + T_s[n] + E_A[n] + E_K[n].
 \end{aligned}$$

Der erste Term beschreibt die Wechselwirkung der Ionen mit den Elektronen und der zweite die Coulombwechselwirkung der Elektronen untereinander. $T_s[n]$ ist die kinetische Energie eines Systems von nichtwechselwirkenden Elektronen mit der richtigen Elektronendichte $n(\underline{r})$, und $E_A[n]$ bzw. $E_K[n]$ sind Austausch- bzw. Korrelationsenergie eines Systems mit wechselwirkenden Elektronen.

Bei den historisch ersten Berechnungen der Elektronendichteverteilung eines inhomogenen Elektronensystems hat man neben den ersten beiden Wechselwirkungstermen des Energiefunktionals $E[n]$ nur die kinetische Energie des freien Elektronengases berücksichtigt. In diesem Fall wird die Austrittsarbeit Null.

In einem nächsten Schritt hat man dann die von Wigner und Seitz für das homogene Elektronengas berechneten Austausch- und Korrelationsenergien im Energiefunktional berücksichtigt. Man setzt dabei in die Ausdrücke der Gleichungen (2.6) und (2.7) für E_A und E_K die Elektronendichteverteilung des inhomogenen Elektronengases ein. Solche Rechnungen liefern eine vom spezifischen Material unabhängige Austrittsarbeit.

Diese Rechnungen zeigen, daß die obigen Näherungslösungen für das Energiefunktional $E[n]$ das inhomogene System nicht vollständig beschreiben. Daher berücksichtigt man in $T_S[n]$, $E_A[n]$ und $E_K[n]$ zusätzliche Glieder, die Gradienten der Elektronendichteverteilung enthalten und nur in der inhomogenen Oberflächenschicht Beiträge liefern. Außerdem benutzt man statt des kastenförmigen äußeren Potentials $v(\underline{r})$ des Jellium-Modells das sogenannte Pseudopotential. Mit diesen Näherungen und dem Ansatz, daß die Elektronendichteverteilung nach außen exponentiell abfällt, hat Smith /20/ eine Austrittsarbeit von 6,7 eV für die (110) Fläche von Wolfram berechnet. Dieser Wert liegt mehr als 1 eV über den gemessenen Werten.

Von Kohn und Sham /21/ stammt ein weiterer Formalismus zur Berechnung der Elektronendichteverteilung in einem inhomogenen System. Dieses Verfahren führt auf eine Gleichung vom Schrödinger-typ und kann die kinetische Energie $T_S[n]$ exakt beschreiben. Nach diesem Verfahren haben Kohn und Lang /22,23/ für das ausgeschmierte positive Potential des Jellium-Modells und für eine störungsmäßige Berücksichtigung des Pseudopotentials Elektronendichteverteilungen berechnet. Abb. 2.6 zeigt die berechneten Verteilungen $n(x)$ im Jellium-Modell in Abhängigkeit von der mittleren Elektronendichte $\bar{n}$ im Innern des Metalls. Man erkennt, daß die Elektronendichteverteilung über die geometrischen Abmessungen des Metalls hinausragt und daß im Innern in der Nähe der Oberfläche Elektronendichteoszillationen stattfinden, deren Stärke mit wachsendem $\bar{n}$ abnimmt. In Tabelle 2.1 sind nach der Kohn-Lang Theorie berechnete Werte der Austrittsarbeit einiger Metalle mit experimentellen Werten verglichen. Man sieht, daß die Kohn-Lang Theorie die Austrittsarbeit der

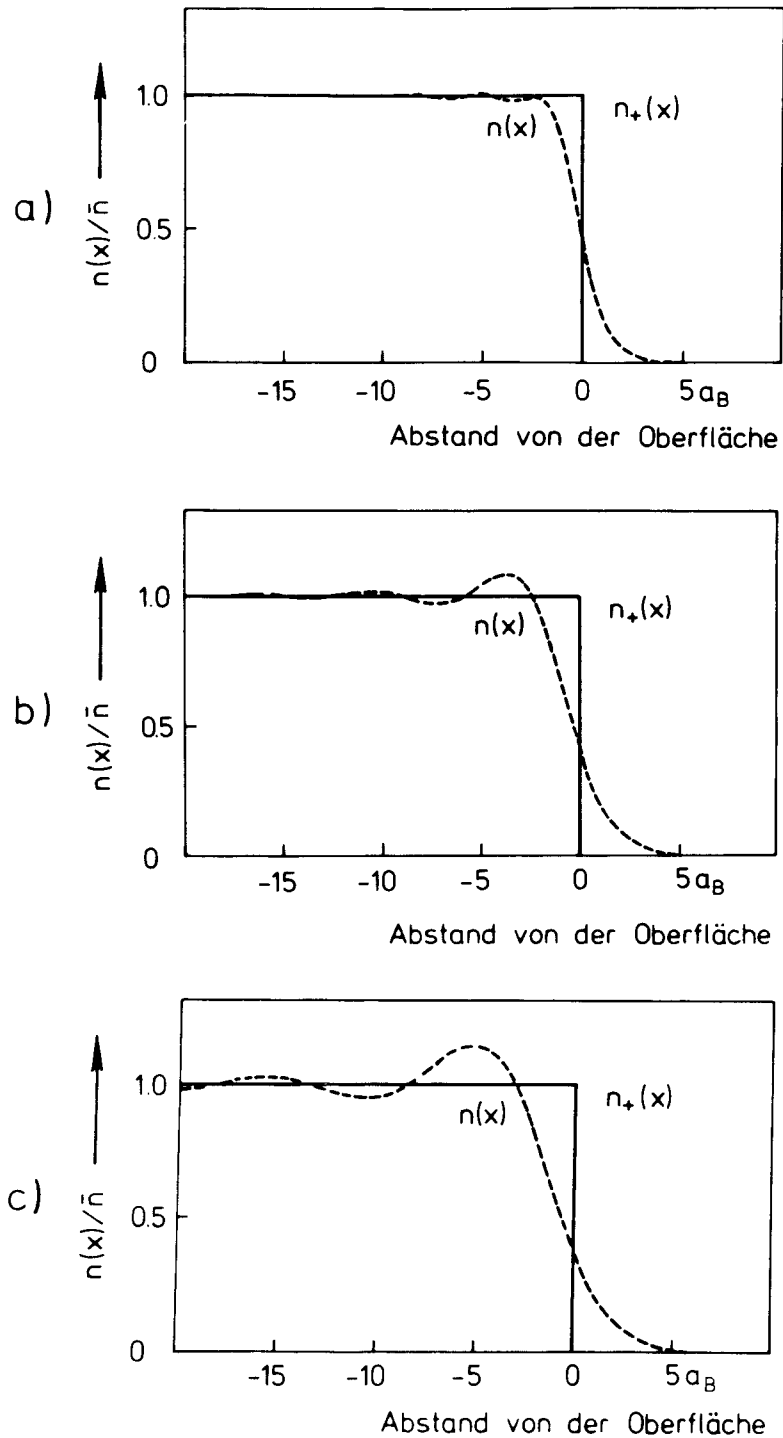


Abbildung 2.6

Verlauf der Elektronendichte im Jellium-Modell in Abhängigkeit von der mittleren Elektronendichte $\bar{n}$, die durch die zugehörigen Wigner-Seitz Radien (vergl. mit (2.11)) beschrieben wird. a) $r_s = 2a_B$, b) $r_s = 4a_B$, c) $r_s = 6a_B$. (Nach Kohn und Lang /23/).

Alkalimetalle in Übereinstimmung mit den experimentellen Werten zu berechnen gestattet. Für Metalle mit stärker gebundenen Elektronen sind die Voraussetzungen für die Verwendung des Jellium-Modells in der Kohn-Lang Theorie nicht mehr gegeben. Hier versagt daher diese Theorie.

Alle bisher beschriebenen Verfahren haben die Elektronendichteverteilung in einem eindimensionalen Modell berechnet. Sie benötigen dennoch sehr viel Rechenzeit, weil diese Rechnungen selbstkonsistent durchgeführt werden müssen. Appelbaum und Hamann /24/ haben mit einem noch viel größeren Rechenaufwand bei der Berechnung der Elektronendichteverteilung nach dem Verfahren von Kohn und Sham die volle dreidimensionale Struktur des äußeren Potentials $v(\underline{r})$ berücksichtigt. Sie haben außerdem die Schrödinger-Gleichung für die letzten Atomlagen vor der Oberfläche numerisch gelöst und optimal an die Wellenfunktionen im Innern angepaßt. Wegen des großen Rechenaufwandes dieses Verfahrens liegen bisher nur Ergebnisse über die Oberflächenstruktur von Natrium /24/ und Silizium /25/ vor. Appelbaum und Hamann finden für die (100) Fläche von Natrium eine Austrittsarbeit von 2,71 eV, während Kohn und Lang für das Jellium-Modell 3,06 eV und bei Verwendung des Pseudopotentials 2,75 eV berechnen. Als experimenteller Wert liegt zum Vergleich nur die Austrittsarbeit von 2,75 eV für polykristallines Natrium vor. Da der Wert der Austrittsarbeit von (100) Flächen im allgemeinen nur wenig von dem für polykristallines Material abweicht, kann man schließen, daß Appelbaum und Hamann die Austrittsarbeit der (100) Fläche von Natrium in Übereinstimmung mit Kohn und Lang und dem Experiment berechnen können. Leider gestattet auch dieses Verfahren zur Zeit noch keine befriedigende Berechnung der Austrittsarbeit von Übergangsmetallen mit starkem d-Band Charakter, weil in diesem Fall die Berücksichtigung der Vielteilchenwechselwirkung der Elektronen untereinander besondere Schwierigkeiten bereitet.

Tabelle 2.1: Vergleich von nach der Kohn-Lang Theorie berechneten Werten der Austrittsarbeit einiger Metalle mit experimentellen Werten. Zusätzlich werden nach einer halbempirischen Theorie von Steiner und Gyftopoulos (vergl. Kapitel 6) berechnete Austrittsarbeiten angegeben. (Nach Wagner /26/).

Element	Orientierung	Φ [eV] nach Kohn-Lang Theorie	Φ [eV] experimentelle Werte	Φ [eV] nach Steiner - Gyftopoulos Theorie
Li	110	2.40	2,32 ⁺ nach /27/	2.78
bcc	100	2.40		2.61
	111	2.30		2.58
Na	110	3.10	2,75 ⁺ nach /28/	2.52
bcc	100	2.75		2.40
	111	2.65		2.39
K	110	2.75	2,39 ⁺ nach /29/	2.35
bcc	100	2.40		2.25
	111	2.35		2.24
Cs	110	2.60	2,14 ⁺ nach /29/	2.23
bcc	100	2.30		2.14
	111	2.20		2.13
Al	110	3.65	4,19 ⁺ nach /30/	3.73
fcc	100	4.20		3.92
	111	4.05		4.12
Cu	110	3.55	4,48 4,59 nach /31/ 4,94	4.65
fcc	100	3.80		4.99
	111	3.90		5.32
Mo	110		5,00 4,40 nach /32/ 4,10	5.23
bcc	100			4.44
	111			4.27
W	110		5,40 4,55 nach /33/ 4,42	5.50
bcc	100			4.66
	111			4.47

⁺ für polykristallines Material oder dünne Filme

3. Experimentelle Durchführung

3.1 Auswahl der Meßmethode

Man kann die Meßmethoden zur Bestimmung der Austrittsarbeit in zwei Gruppen einteilen, je nachdem ob sie eine absolute oder relative Messung der Austrittsarbeit gestatten. Die absoluten Meßmethoden beruhen auf der Emission von Elektronen aus der Probe durch Steigerung der Temperatur (thermionische Emission), durch Bestrahlung mit Licht (Photoemission) oder durch Anlegen großer elektrischer Felder (Feldemission). Zu der anderen Gruppe gehören die Kelvin-Methode, die Bremsfeldmethode (retarding potential method) und die Diodenmethode. Eine Beschreibung dieser Methoden und die Zitate der Originalarbeiten findet man z.B. in einem Übersichtsartikel von Rivière /34/.

In der vorliegenden Arbeit sollte die Austrittsarbeit von bestimmten kristallographischen Flächen untersucht werden. Aus Gründen der Reinheit der zu untersuchenden Oberfläche und vor allem aus den in der Einleitung erwähnten "historischen" Gründen sollten die Messungen bei hohen Temperaturen durchgeführt werden. Wenn man diese Forderungen erhebt, dann bleiben von den aufgezählten Meßmethoden nur noch die Messung der Austrittsarbeit über die thermionische Emission und die Diodenmethoden übrig. Im vorliegenden Fall ist die Wahl zwischen diesen beiden Methoden leicht, weil man mit der thermionischen Emission die Austrittsarbeit absolut bestimmen kann.

3.2 Thermionische Emission

Am absoluten Nullpunkt der Temperatur sind in einem Metall alle Niveaus bis zum elektrochemischen Potential $\bar{\mu}$ mit Elektronen besetzt und die Niveaus oberhalb von $\bar{\mu}$ unbesetzt. Mit steigender Temperatur gibt es für die Elektronen eine endliche Aufenthaltswahrscheinlichkeit in Energieniveaus

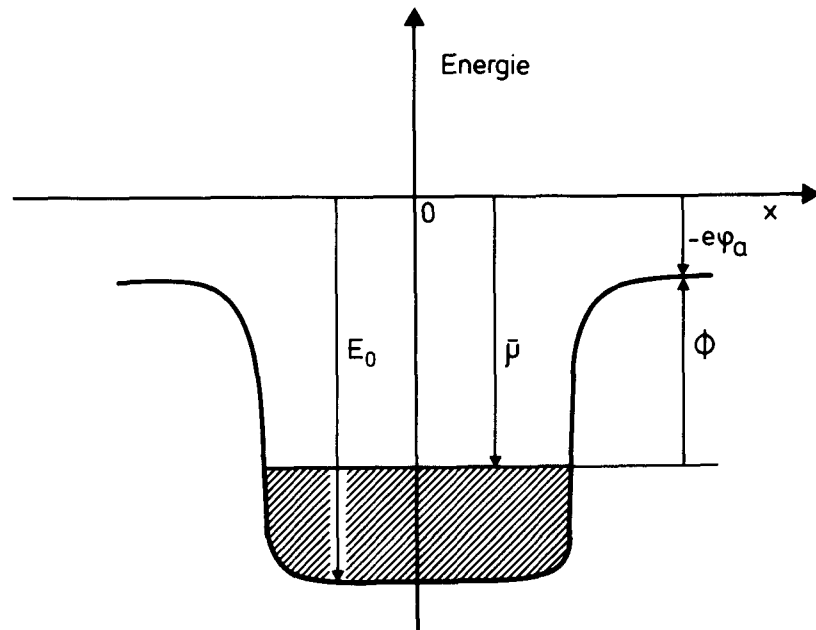


Abbildung 3.1

Potentialschema zur thermionischen Emission. E_0 ist die Energie des tiefsten besetzten Zustands im Leitungsband.

oberhalb des elektrochemischen Potentials. Diese Wahrscheinlichkeit wird durch die Fermi-Dirac-Verteilung

$$(3.1) \quad f(E) = \frac{1}{\exp\{(E - \bar{\mu})/kT\} + 1}$$

beschrieben. Obwohl die Elektronen im Innern eines Metalls einer Fermi-Dirac-Verteilung folgen, weiß man aus Experimenten, daß die Geschwindigkeitsverteilung der aus einem erhitzten Metall verdampfenden Elektronen eine Maxwell-Verteilung ist. Elektronen, die aus dem Metall herauskommen, stammen aus dem hochenergetischen Schwanz der Gleichgewichtsverteilung. Ihre Energie übertrifft das elektrochemische Potential $\bar{\mu}$ mindestens um die Austrittsarbeit ϕ . Die Austrittsarbeit kann mehrere Elektronenvolt betragen. Sie ist daher in jedem Falle um eine oder zwei Größenordnungen höher als kT . Unter dieser Bedingung läßt sich leicht zeigen, daß die verdampfenden Elektronen eine Maxwell-Verteilung besitzen. Für $E - \bar{\mu} \gg kT$ überwiegt die Exponentialfunktion im Nenner der Fermi-Dirac-Verteilung, so daß

$$(3.2) \quad f(E) \approx \exp[-(E - \bar{\mu})/kT]$$

gilt. Die kinetische Energie eines verdampften Elektrons ist aber nach Abb. 3.1 gleich

$$(3.3) \quad E_{\text{kin}} = E - \phi - \bar{\mu}.$$

Damit erhält (3.2) die Form einer Maxwell-Verteilung

$$(3.4) \quad f(E) \approx \exp(-\phi/kT) \exp(-E_{\text{kin}}/kT).$$

Im folgenden soll der Sättigungsstrom der aus einem erhitzten Metall verdampfenden Elektronen berechnet werden. Aus der Quantenmechanik ist bekannt, daß die Zahl der Elektronen in einem Metall vom Volumen V mit einem Impuls zwischen $\underline{p}$ und $\underline{p} + d\underline{p}$ gleich

$$(3.5) \quad \frac{2}{h^3} V f(E) dp_x dp_y dp_z$$

ist. Dabei ist h^3 das Volumen eines Quantenzustands im Phasenraum. Der Faktor 2 kommt daher, daß jeder Zustand doppelt besetzt werden kann, und zwar einmal mit einem Elektron mit Spin $\uparrow$ und einmal mit Spin $\downarrow$. Die Zahl der Elektronen aus dem Impulsintervall $\underline{p}$, $\underline{p} + d\underline{p}$, die pro Zeiteinheit auf eine Flächeneinheit der Oberfläche senkrecht zur x -Richtung auftreffen, ist gleich

$$(3.6) \quad \frac{2}{h^3} v_x f(E) dp_x dp_y dp_z.$$

Die Zahl der Elektronen, die pro Sekunde mit $p_x \geq \sqrt{2m(\phi + \bar{\mu})} = p_0$ auf eine Flächeneinheit der Oberfläche senkrecht zur x -Richtung treffen, multipliziert mit der Elektronenladung, ergibt die Emissionsstromdichte

$$(3.7) \quad j = \frac{2e}{h^3} \int_{p_0}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} v_x f(E) dp_x dp_y dp_z.$$

Man kann die Integrationen von (3.7) ausführen und erhält die bekannte Richardson-Gleichung

$$(3.8) \quad j = AT^2 \exp(-\phi/kT)$$

mit der Emissionskonstanten $A = 4\pi mk^2 e/h^3 = 120 \text{ Acm}^{-2}\text{K}^{-2}$.

Die Richardson-Gleichung in der obigen Form (3.8), die auch bei einer strengen quantenmechanischen Ableitung im wesentlichen richtig bleibt, vernachlässigt mögliche Reflexionen an der Grenzfläche von Metall und Vakuum sowie externe Felder, die das Austrittspotential ändern könnten. An der erwähnten Grenzfläche können auch dann Elektronen reflektiert werden, wenn sie die nötige Energie zur Überwindung des Austrittspotentials haben. Bei einem bekannten Potentialverlauf läßt sich die Reflexion der den auftreffenden Elektronen entsprechenden de Broglie-Wellen berechnen. Wie Rechnungen von Fowler und Nordheim /35/ für das freie Elektronengas gezeigt haben, läßt sich der Reflexionskoeffizient $r(E)$ nicht allgemein als Funktion bestimmter charakteristischer Größen des Potentialberges angeben. Man muß daher den Reflexionskoeffizienten für jeden speziellen Potentialverlauf gesondert berechnen. Für eine Potentialstufe erhält man einen mittleren Reflexionskoeffizienten $\bar{r}$ von 0,70 bei einer Topftiefe von 12,6 eV und einer kinetischen Energie der austretenden Elektronen von 0,1 eV; für eine allmähliche Änderung des Potentials an der Oberfläche (etwa entsprechend dem Verlauf des Bildkraftpotentials) findet man bei der gleichen Topftiefe wie oben für $E_{\text{kin}} = 0$ einen maximalen Reflexionskoeffizienten von 0,073. Für Wolfram kann der Potentialverlauf in der Nähe der Oberfläche bisher noch nicht angegeben werden. Man nimmt aber an, daß der Reflexionskoeffizient für Wolfram klein ist, und berücksichtigt in der Richardson-Gleichung einen mittleren Reflexionskoeffizienten $\bar{r}$.

$$(3.9) \quad j = A(1 - \bar{r})T^2 \exp(-\phi/kT).$$

Die bisherigen Überlegungen galten für den Fall, daß keine externen Felder vorhanden waren. Sind solche vorhanden, gilt

folgendes: Der Potentialverlauf außerhalb eines Metalls in der Nähe der Oberfläche wird, wie in Abschnitt 2.3 gezeigt wurde, im wesentlichen durch das Bildkraftpotential bestimmt. Beim Anlegen eines elektrischen Feldes E beträgt die potentielle Energie eines Elektrons in der Entfernung x von der Oberfläche $-eEx$, die der Bildkraft $-e^2/4x$, also insgesamt

$$(3.10) \quad e\varphi_a(x) = -eEx - e^2/4x.$$

Dieser Ausdruck gilt nur für x -Werte, die größer als einige Atomabstände sind. Andernfalls kann das Bildkraftpotential nicht mehr angesetzt werden, weil man sich sonst schon in dem atomar strukturierten Potential vor der Oberfläche bewegt. Die potentielle Energie besitzt für

$$(3.11) \quad x_0 = \frac{1}{2} \sqrt{e/E}$$

ein Maximum. Das Maximum beträgt

$$(3.12) \quad e\varphi_a(x_0) = -\sqrt{e^3 E}.$$

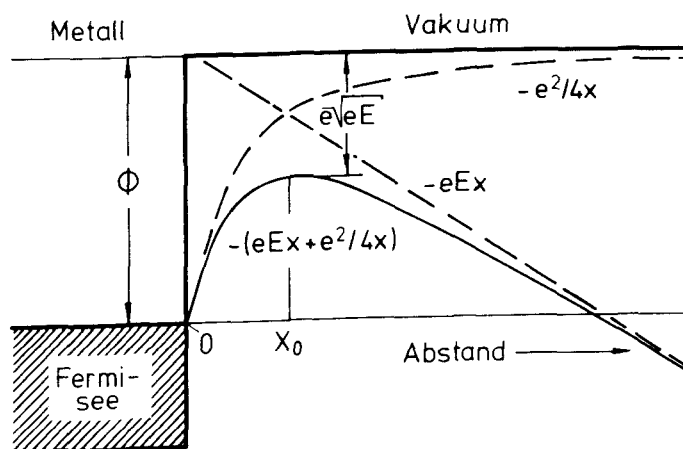


Abbildung 3.2
Schottky-Effekt. Änderung des elektrostatischen Potentials vor der Oberfläche durch ein äußeres elektrisches Feld.

Das äußere elektrische Feld bewirkt also eine Verminderung der Austrittsarbeit ϕ auf den Wert

$$(3.13) \quad \phi_E = \phi - e\sqrt{eE} = \phi - 3,79 \cdot 10^{-4} \sqrt{E}$$

mit ϕ_E und ϕ in eV sowie E in V/cm. Die Änderung des Bildkraftpotentials durch ein äußeres elektrisches Feld ist in Abb. 3.2 dargestellt. Man bezeichnet diesen Effekt als normalen Schottky-Effekt. Obwohl die Auswirkung des Schottky-Effekts bei den in dieser Arbeit vorkommenden elektrischen Feldern auf die Austrittsarbeit nicht besonders groß ist, darf man ihn bei genauen Messungen der Austrittsarbeit mit Hilfe der thermionischen Emission auf keinen Fall vernachlässigen, weil er große Änderungen des Emissionsstroms hervorruft. So liefert eine angelegte Spannung von 1000 V bei einem Abstand von 1 mm zwischen der Probe und der Anode eine Absenkung der Austrittsarbeit von 0,04 eV, die aber bei einer Austrittsarbeit ϕ von 5 eV und bei 2500 K eine Erhöhung des Emissionsstromes um 20% bewirkt.

3.3 Richardson-Austrittsarbeit und Konstante

Zur Messung der Austrittsarbeit nach der Richardson-Methode erhitzt man die zu untersuchende Oberfläche und mißt bei einer bestimmten Probentemperatur den Elektronenemissionsstrom als Funktion der angelegten Spannung zwischen der Probe und einem Kollektor. Um den Schottky-Effekt abzutrennen, werden die Strom-Spannungs-Diagramme in der Form von sogenannten Schottky-Plots ($\ln j$ über $\sqrt{E}$) gezeichnet. Aus den Schottky-Plots wird der Sättigungsstrom j_0 bei der Feldstärke Null für jede einzelne Temperatur durch Extrapolation auf den Feldstärke-Wert Null gewonnen. Danach wird $\ln(j_0/T^2)$ über $1/T$ aufgetragen (Verfahren der Richardson-Geraden). Man definiert nun aus der Steigung der Richardson-Geraden die "scheinbare" Austrittsarbeit oder Richardson-Austrittsarbeit ϕ^*

$$(3.14) \quad \phi^* = -k \left[d/d(1/T) \right] \ln(j_0/T^2).$$

Da der Sättigungsstrom j_0 bei der Feldstärke Null die Richardson-Gleichung (3.9) erfüllt, kann man ϕ^* auch analytisch aus (3.9) nach der Definition (3.14) berechnen und erhält

$$(3.15) \quad \phi^* = \phi - T(d\phi/dT) - [kT^2/(1-\bar{r})] (d\bar{r}/dT).$$

Man nimmt im allgemeinen an, daß der Reflexionskoeffizient $\bar{r}$ für reine Oberflächen nur sehr schwach von der Temperatur abhängt und vernachlässigt daher den letzten Term von (3.15).

Ganz ähnlich zu ϕ^* wird auch die "scheinbare" Emissionskonstante oder Richardson-Konstante A^* aus dem Richardson-Plot definiert:

$$(3.16) \quad \ln A^* = \text{linear extrapolierter Wert von } \ln(j_0/T^2) \\ \text{für } 1/T = 0.$$

Die Richardson-Konstante A^* ergibt sich dann aus dieser Definition mit (3.9) und (3.16) zu

$$(3.17) \quad A^* = A(1-\bar{r}) \exp[(\phi^* - \phi)/kT] \\ = A(1-\bar{r}) \exp \left[-\frac{1}{k} \frac{d\phi}{dT} - \frac{T}{1-\bar{r}} \frac{d\bar{r}}{dT} \right].$$

Auch hier nimmt man wieder an, daß man $d\bar{r}/dT$ für reine Oberflächen vernachlässigen kann.

3.4 Meßanordnung und Temperaturmessung

3.4.1 Richardson-Zelle und Meßanordnung

Die Austrittsarbeit von Vizinalflächen der (110) Fläche von Wolfram wurde im Temperaturbereich von 2200 bis 2800 K mit Hilfe der thermionischen Emission nach dem Verfahren der Richardsonschen Geraden gemessen. Abb. 3.3 zeigt einen Schnitt durch die für diese Untersuchungen konstruierte Meßzelle und Abb. 3.4 ein Foto derselben. Die Probe kann durch Elektronenbeschuß von der Rückseite her auf die Meßtemperatur aufgeheizt werden. Die Beschußleistung wird dabei mit einer speziell für große Leistungen von der Firma BBC angefertigten Strom- und Hochspannungsversorgung stetig geregelt, so daß die Probentemperatur über Stunden konstant gehalten werden kann. Der Probe gegenüber befindet sich der Kollektor umgeben von einem Schutzring. Der Abstand zwischen der Probe und dem Kollektor kann

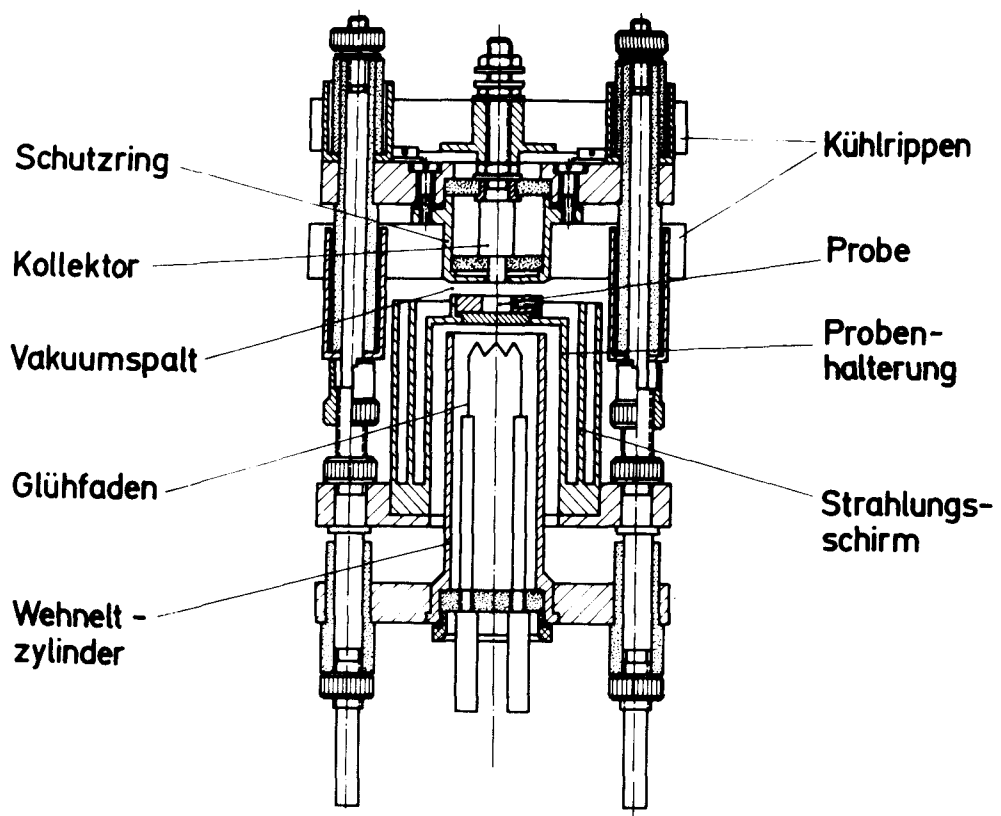


Abbildung 3.3

Schnittbild der Richardson-Meßzelle. Die Keramiken zur elektrischen Isolation sind punktiert gezeichnet.

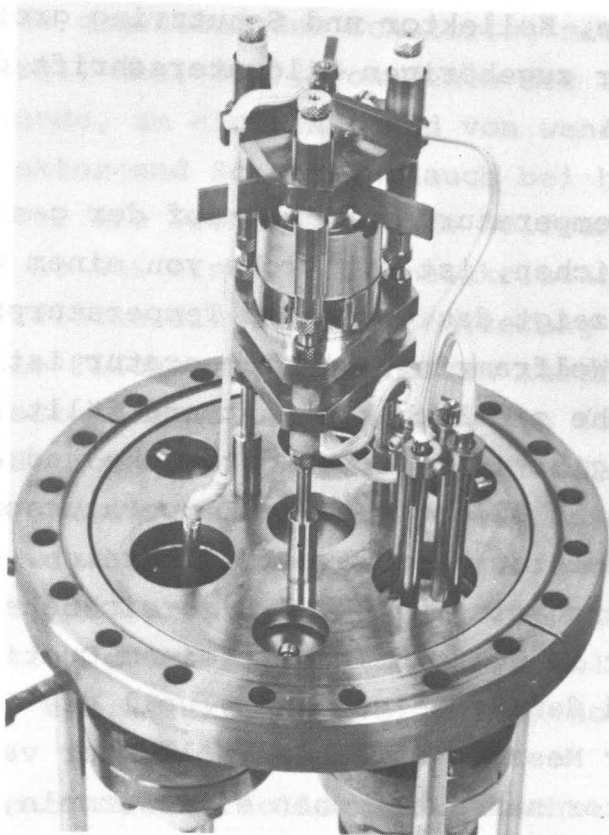


Abbildung 3.4
Foto der Richardson-Zelle.

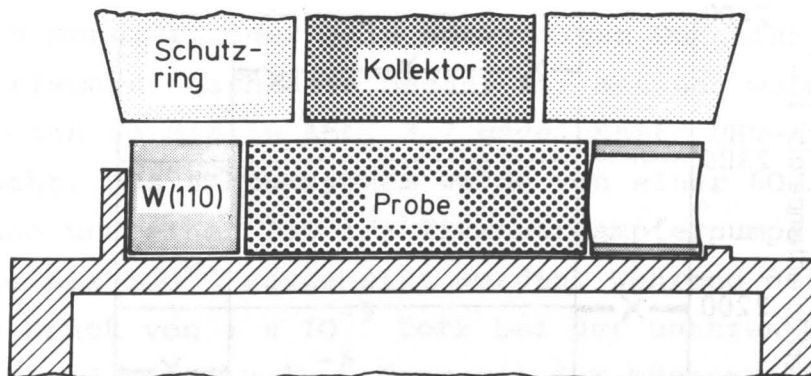


Abbildung 3.5
Skizze von Probe, Kollektor und Schutzring. Die einzelnen Maße betragen: Probe $\varnothing$ 6 mm, 2 mm dick; Kollektor $\varnothing$ 3,97 mm; Wolframring Außen- $\varnothing$ 10 mm; Abstand Probe-Kollektor 0,1 bis 0,3 mm; Abstand Schutzring-Kollektor < 0,11 mm. Die radiale Bohrung im Wolframring zur pyrometrischen Temperaturmessung hat einen Durchmesser von 1,6 mm und ist leicht konisch.

mit den eingezeichneten Rändelschrauben variiert werden. In Abb. 3.5 sind Probe, Kollektor und Schutzring groß herausgezeichnet und in der zugehörigen Bildunterschrift die einzelnen Maße angegeben.

Um eine homogene Temperaturverteilung auf der gesamten Probenoberfläche zu erreichen, ist die Probe von einem Wolframring umgeben. Abb. 3.6 zeigt das gemessene Temperaturprofil über der Probe und dem Wolframring. Die Temperatur ist in der Mitte der Probenoberfläche ziemlich konstant und fällt am Probenrand etwas ab. Dagegen gibt es zwischen der Probe und dem Wolframring, durch den Spalt bedingt, einen Temperatursprung von 100 bis 200 K im untersuchten Temperaturbereich. Die Proben-temperatur wird durch die in Abb. 3.5 gezeichnete Bohrung von 1,6 mm Durchmesser im Wolframring mit einem Quotientenpyrometer auf dem Rand der Probe gemessen, weil die Probenoberfläche während der Messung durch den Kollektor verdeckt ist. Um mit dem Kollektor nur Elektronen einzusammeln, die von der Probe stammen, wurde der Kollektordurchmesser um $1/3$ kleiner gewählt als der Probendurchmesser. Außerdem wurde der Kollektor von einem Schutzring umgeben, um dadurch eine homogene

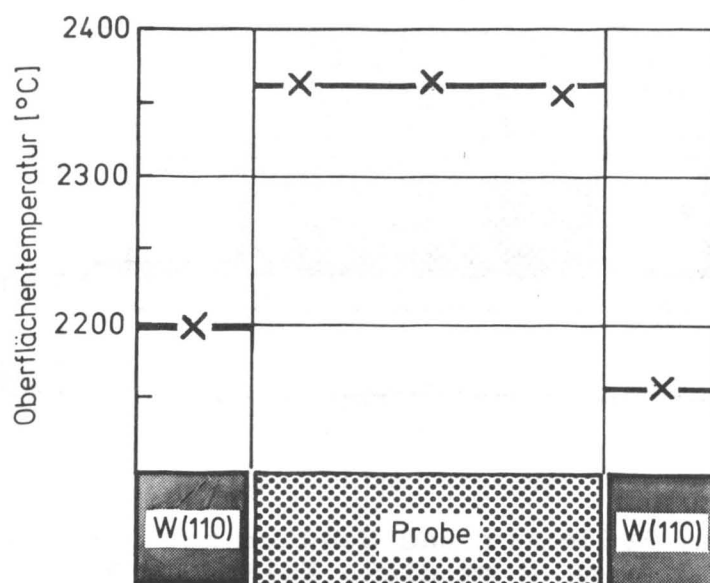


Abbildung 3.6
Temperaturprofil über der Probe und dem Wolframring bei einer Probentemperatur von 2362°C .

mit den eingezeichneten Rändelschrauben variiert werden. In Abb. 3.5 sind Probe, Kollektor und Schutzring groß herausgezeichnet und in der zugehörigen Bildunterschrift die einzelnen Maße angegeben.

Um eine homogene Temperaturverteilung auf der gesamten Probenoberfläche zu erreichen, ist die Probe von einem Wolframring umgeben. Abb. 3.6 zeigt das gemessene Temperaturprofil über der Probe und dem Wolframring. Die Temperatur ist in der Mitte der Probenoberfläche ziemlich konstant und fällt am Probenrand etwas ab. Dagegen gibt es zwischen der Probe und dem Wolframring, durch den Spalt bedingt, einen Temperatursprung von 100 bis 200 K im untersuchten Temperaturbereich. Die Proben-temperatur wird durch die in Abb. 3.5 gezeichnete Bohrung von 1,6 mm Durchmesser im Wolframring mit einem Quotientenpyrometer auf dem Rand der Probe gemessen, weil die Probenoberfläche während der Messung durch den Kollektor verdeckt ist. Um mit dem Kollektor nur Elektronen einzusammeln, die von der Probe stammen, wurde der Kollektordurchmesser um 1/3 kleiner gewählt als der Probendurchmesser. Außerdem wurde der Kollektor von einem Schutzring umgeben, um dadurch eine homogene

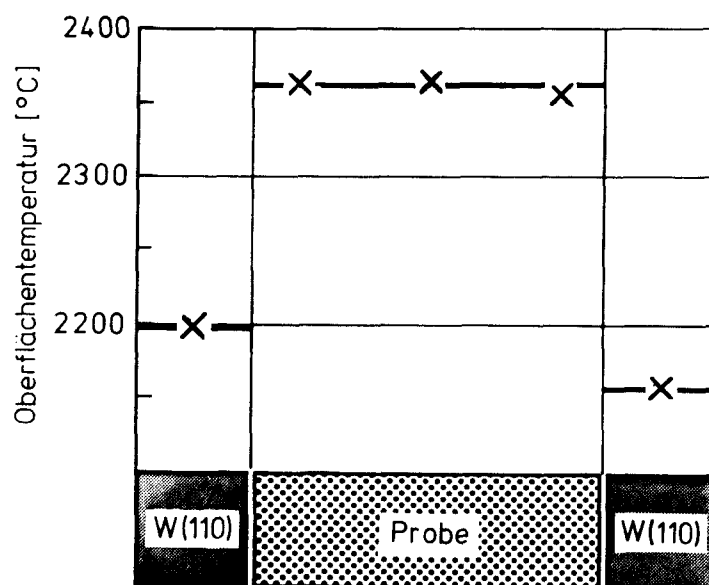


Abbildung 3.6

Temperaturprofil über der Probe und dem Wolframring bei einer Probentemperatur von 2362°C.

Feldverteilung zwischen Probe und Kollektor zu erhalten. Der Kollektor wurde gegenüber dem Schutzring mit zwei Keramiken zentriert (vergl. Abb. 3.3), von denen die untere passend eingeschliffen wurde, um einen Abstand von weniger als 0,11 mm zwischen Kollektor und Schutzring auch bei hohen Temperaturen einzuhalten. Der die Probe umgebende Wolframring wurde mit Funkenerosion so aus einem Wolframeinkristall herausgearbeitet, daß seine Oberfläche die (110) Orientierung aufweist; dies ist bei Wolfram die Fläche mit der größten Austrittsarbeit. Infolgedessen lieferte der Wolframring bei den folgenden Messungen immer einen Sättigungsstrom, der kleiner oder allenfalls gleich dem aus der Probe war. Dadurch und durch eine Verkleinerung des Abstands zwischen Probe und Kollektor auf 0,1 - 0,3 mm wurde erreicht, daß praktisch kein störender Beitrag zum Probenemissionsstrom durch die Emission des Wolframringes mehr zu messen war, ein Effekt, der vorher /3/ noch auftrat.

Elektronenkanone, Probe, Kollektor und Schutzring waren durch die eingezeichneten Keramiken von einander elektrisch isoliert. Die thermisch hoch belastete Probenhalterung wurde aus Tantal, Kollektor und Schutzring aus Molybdän gefertigt. Alle übrigen Teile der Meßzelle bestanden aus VA-Stahl.

Zum Einbau in das UHV-System wurde die Meßzelle auf einen 8" Flansch montiert, der alle notwendigen Durchführungen für die elektrischen Anschlüsse besaß. Zur Messung wurde die Meßzelle dann an die in Abb. 3.7 gezeichnete UHV-Apparatur angeflanscht. Das Vakuumsystem wurde von einer 60 l/s Ionengetterpumpe und einer 350 l/s Titanverdampferpumpe gepumpt und konnte bis 350°C ausgeheizt werden. Während der Messungen wurde ein Druck von 1×10^{-9} Torr bei der unteren Temperatur von 2200 K und von 1×10^{-8} Torr bei der höchsten Meßtemperatur von 2800 K erreicht. In Höhe der Probe befand sich am Rezipienten eine Ionisationsmanometerröhre und ein Quadrupol-Massenspektrometer mit Faraday-Käfig. Weiter bestand die Möglichkeit über ein Dosierventil Gase einzulassen. Wegen der hohen Beschußleistung der Probe mit Elektronen von ca 1 kW war das gesamte System wassergekühlt.

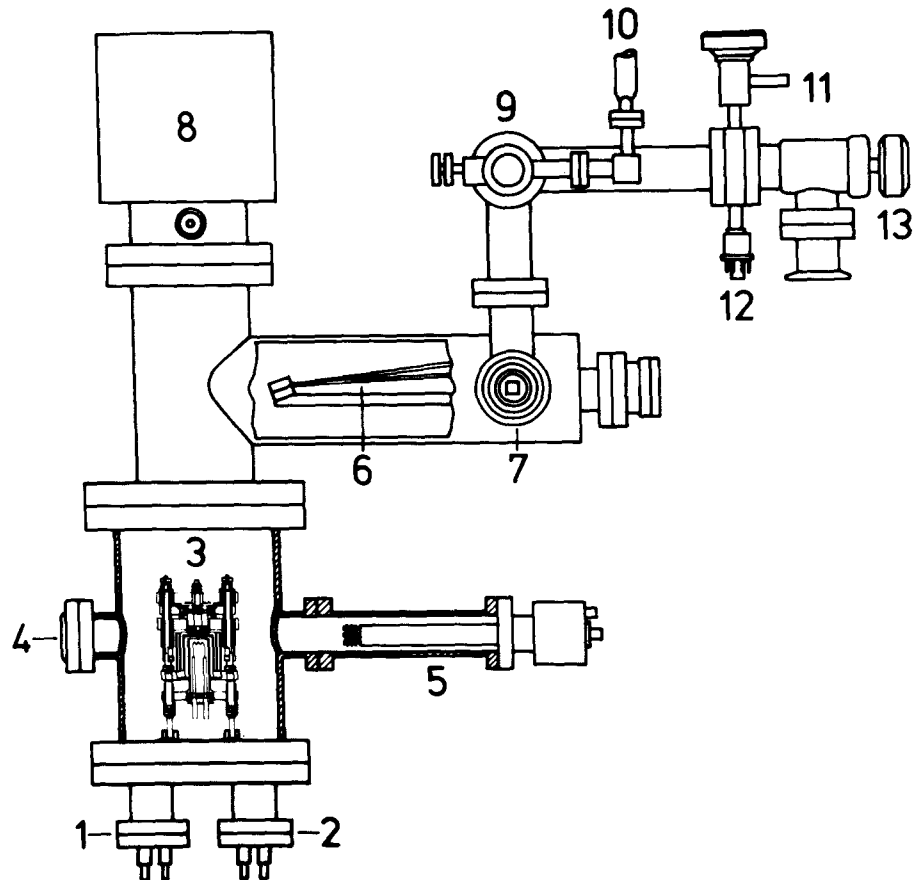


Abbildung 3.7

Ultra-Hochvakuumssystem. (1,2) Stromdurchführungen, (3) Meßzelle, (4) Fenster für Temperaturmessung, (5) Quadrupol-Massenfilter, (6) 350 l/s Titan-Verdampferpumpe, (7) Ganzmetall-Eckventil, (8) 60 l/s Ionen-Getterpumpe, (9) Dosierventil, (10) O₂-Ampulle, (11) Belüftungsventil, (12) Grobvakuum-Meßröhre, (13) Vorvakuum-Anschluß.

Zur Aufnahme der Strom-Spannungskennlinie wurde zwischen Emitter und Kollektor eine Saugspannung von maximal 30 Volt angelegt. Abb. 3.8 zeigt ein Blockdiagramm der elektrischen Meßanordnung. Die angelegte Spannung war sägezahnförmig und wurde mit 0,05 Hz (dies war die größtmögliche Geschwindigkeit für eine Aufzeichnung der Kurven mit einem XY-Schreiber) durchgeführt, um eine Rückwirkung auf die Probertemperatur durch eine Aufheizung des Kollektors durch den Emissionsstrom zu vermeiden. Vom Sägezahngenerator wurde die Spannung über einen Booster-Verstärker der Meßzelle zugeführt. Der Emissionsstrom wurde über den Spannungsabfall an einem Prä-

zisionswiderstand gemessen und als Funktion der Wurzel der angelegten Spannung auf einem XY-Schreiber aufgezeichnet. Die Aufzeichnung des Probenstroms (und nicht die des Logarithmus des Stromes) über der Wurzel aus der angelegten Spannung konnte deshalb gewählt werden, weil der Emissionsstrom für kleine elektrische Feldstärken an der Oberfläche durch den Schottky-Effekt linear mit der Wurzel aus der elektrischen Feldstärke ansteigt. Denn der Emissionsstrom ist bei einem angelegten äußeren elektrischen Feld $\underline{E}$ nach (3.9) und (3.13) gleich

$$(3.18) \quad j_E = A(1-\bar{r})T^2 \exp[-(\phi - e\sqrt{eE})/kT] .$$

Für $e\sqrt{eE} \ll kT$ kann man (3.18) näherungsweise schreiben

$$(3.19) \quad j_E \approx A(1-\bar{r})T^2 (1 + e\sqrt{eE}/kT) \exp(-\phi/kT)$$

oder

$$j_E \approx j_0 (1 + e\sqrt{eE}/kT) .$$

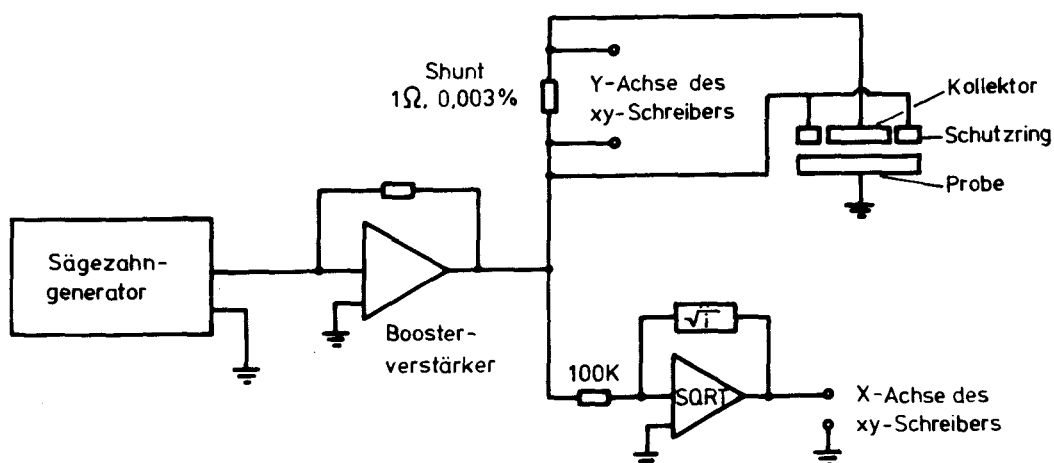


Abbildung 3.8
Blockdiagramm der elektrischen Meßanordnung.

Im vorliegenden Fall sind die Voraussetzungen für die Näherung von (3.19) gegeben. Zwischen Probe und Kollektor bestand ein mittlerer Abstand von 0,2 mm und eine maximale Saugspannung von 30 Volt, d.h. eine maximale Feldstärke von 1500 V/cm an der Oberfläche, daher wird $\Phi - \Phi_E$ nach (3.13) ungefähr 0,015 eV, während kT für 2300 K etwa 0,2 eV entspricht.

Abb. 3.9 zeigt einen mit der beschriebenen Anordnung aufgetragenen Schottky-Plot der (650) Orientierung von Wolfram für verschiedene Probentemperaturen. Gestrichelt ist die lineare Extrapolation des Emissionsstroms eingezeichnet. Der gemessene Schottky-Effekt entspricht dem aus der Feldstärke an der Oberfläche berechneten Wert. Die Feldstärke vor der Oberfläche wird aus der angelegten Saugspannung und dem Abstand zwischen Probe und Kollektor ermittelt. Diesen Abstand kann man während der Messung nicht von außen messen. Er wurde daher aus der folgenden Überlegung abgeschätzt: Bis zum Erreichen des Sättigungsemissionsstroms wird durch die angelegte Spannung U ein raumladungsbegrenzter Strom proportional zu $U^{3/2}$ gezogen:

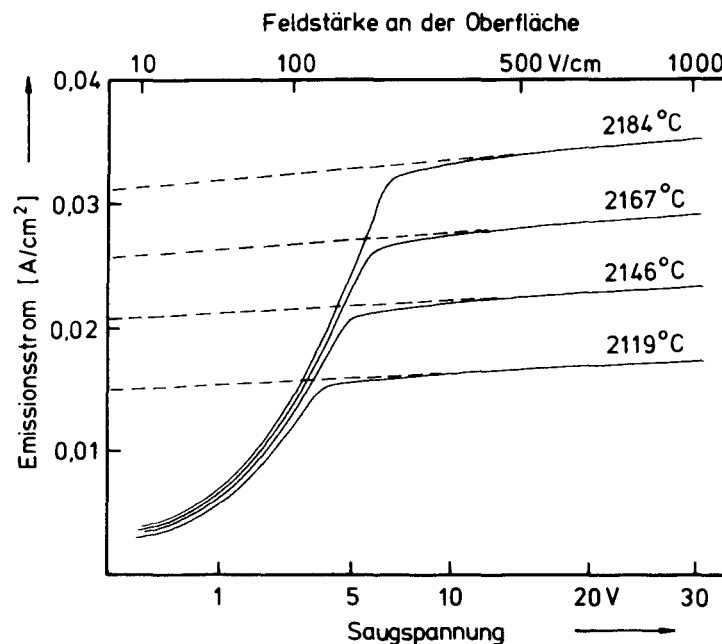


Abbildung 3.9
Schottky-Plots für die (650) Orientierung von Wolfram.

$$(3.20) \quad j = \frac{4\sqrt{2}}{9} \frac{\epsilon_0}{d^2} \sqrt{\frac{e}{m}} U^{3/2}.$$

In (3.20) ist ϵ_0 die Influenzkonstante des Vakuums. Setzt man in diese Gleichung z.B. die Koordinaten (U_0, j_0) des Knickpunktes der Strom-Spannungskurve ein, so kann man daraus den Abstand zwischen der Probe und dem Kollektor einigermaßen befriedigend ermitteln und dann damit sowie der angelegten Spannung den Schottky-Effekt berechnen. Die Übereinstimmung zwischen gemessenem und so berechneten Schottky-Effekt stellt ein Kriterium dafür dar, daß nur Elektronen der Probenoberfläche zum Emissionsstrom beitragen.

3.4.2 Temperaturmessung und Eichung

Die Genauigkeit der Messung der Austrittsarbeit nach dem Verfahren der Richardsonschen Geraden wird hauptsächlich durch die Genauigkeit der Temperaturmessung bestimmt, wie eine einfache Abschätzung zeigt. Die Austrittsarbeit ϕ ist nach (3.9) gegeben durch

$$(3.21) \quad \phi = kT \{ \ln[A(1-\bar{r})T^2/j] \}.$$

Der mittlere quadratische Fehler ist dann gleich

$$(3.22) \quad \Delta\phi = \sqrt{\left(\frac{kT}{j}\right)^2 \Delta j^2 + \left(\frac{\phi}{T} + 2k\right)^2 \Delta T^2}.$$

Für eine Temperatur von 2500 K, eine Austrittsarbeit von 5,2 eV und eine Meßgenauigkeit von 1% für Strom und Temperatur erhält man einen Fehler in der Austrittsarbeit von 0,056 eV; der durch die Strommessung allein hervorgerufene Fehler ist ungefähr 0,002 eV, d.h. der durch die Temperaturmessung hervorgerufene Fehler ist etwa 25-mal größer. Da aber bei den durchzu-

führenden Messungen noch Änderungen der Austrittsarbeit von etwa 0,01 eV beobachtet werden sollten, wurde ein Temperaturmeßgerät gesucht, mit welchem zwischen 2200 und 2800 K die wahre Temperatur einer Wolframoberfläche besser als auf 1% gemessen werden konnte. Diese Genauigkeit konnte bis vor kurzem bei realen Körpern und diesen hohen Temperaturen mit Thermoelementen, Gesamt- oder Teilstrahlungs-pyrometern nur mit einem solchen Aufwand erreicht werden, wie er in den nationalen Eichlaboratorien betrieben wird.

Zu Beginn dieser Messungen im Jahre 1970 wurden jedoch sogenannte Quotientenpyrometer /36,37/ entwickelt, die bald darauf von der Industrie gebaut und verkauft wurden. Diese Geräte gestatten eine Bestimmung der wahren Temperatur von Wolfram der geforderten Genauigkeit mit einem vergleichsweise geringen Aufwand wegen der Eichmöglichkeit an Wolframbandlampen. In diesem Zusammenhang sei auch auf das sehr genaue Verfahren von de Witt und Kunz /58/ zur Bestimmung der wahren Temperatur beliebiger Oberflächen hingewiesen. Die vorliegenden Messungen wurden mit einem der neuen käuflichen Quotientenpyrometer durchgeführt. Im folgenden soll das Meßprinzip eines Quotientenpyrometers ausführlich beschrieben werden.

Jeder glühende Körper sendet eine Strahlung aus, die von seiner Temperatur und seinen spezifischen Materialeigenschaften abhängt. Der schwarze Körper stellt eine ideale Anordnung mit dem Absorptionsvermögen von eins dar. Die spektrale Strahlungsdichte $L_s(\lambda, T)$ des schwarzen Körpers wird als Funktion von Temperatur und Wellenlänge durch die Plancksche Strahlungsformel

$$(3.23) \quad L_s(\lambda, T) = 2hc^2\lambda^{-5} [\exp(hc/k\lambda T) - 1]^{-1}$$

gegeben. $L_s(\lambda, T)$ ist die Strahlungsdichte, welche pro Sekunde von der Flächeneinheit in einen Kegel vom Öffnungswinkel 1 Steradian im Wellenlängenintervall $(\lambda, \lambda + d\lambda)$ ausgestrahlt wird. Die optische Temperaturmessung beruht beim schwarzen Körper im Prinzip darauf, daß man die Strahlungsdichte bei der gesuchten Temperatur mißt und mit der Strahlungsdichte

des schwarzen Körpers bei einer bekannten Temperatur (meistens dem Goldpunkt) und bei derselben Wellenlänge vergleicht. Die Plancksche Strahlungsformel liefert dann die gesuchte Temperatur.

Im Bereich der sichtbaren Strahlung kann man bis zu 3200 K die Plancksche Formel durch die Wiensche Strahlungsformel

$$(3.24) \quad L_s(\lambda, T) = 2hc^2 \lambda^{-5} \exp(-hc/k\lambda T)$$

mit einer relativen Abweichung von weniger als 1% ersetzen.

Die spektrale Strahlungsdichte L realer Körper ist um einen Faktor ϵ kleiner als die des schwarzen Körpers:

$$(3.25) \quad L = \epsilon(\lambda, T) L_s(\lambda, T).$$

ϵ ist das spektrale Emissionsvermögen und hängt für ein bestimmtes Material von der Wellenlänge, der Temperatur sowie von den spezifischen Eigenschaften der Oberfläche wie Bearbeitungszustand und Kristallstruktur des Materials ab. Zu jeder Strahlungsdichte $L(\lambda, T)$ eines realen Körpers gibt es beim schwarzen Körper bei der gleichen Wellenlänge λ eine Temperatur T_s mit

$$(3.26) \quad L(\lambda, T) = L_s(\lambda, T_s).$$

Man bezeichnet T_s als die schwarze Temperatur des realen Körpers. Mit dieser Definition und der Wienschen Strahlungsformel erhält man dann aus (3.25) eine Beziehung zwischen T , T_s und $\epsilon(\lambda, T)$

$$(3.27) \quad \frac{1}{T} = \frac{1}{T_s} + \frac{k\lambda}{hc} \ln \epsilon(\lambda, T).$$

Geräte, mit denen die Temperatur von Strahlern ausschließlich über die Strahlungsdichte nach dem oben geschilderten Verfahren bestimmt wird, sind jedoch außerhalb der nationalen Eichla-

boratorien nur beschränkt verwendungsfähig, weil jede Änderung der Oberflächengröße des Strahlers und der Meßanordnung eine Neueichung des Gerätes erforderlich machen. Außerdem geht meistens in der Praxis ein Teil der zu messenden Strahlungsintensität auf dem Weg vom Meßobjekt zum Pyrometer z.B. durch Absorption an Fenstern des Vakuumsystems verloren.

Alle diese Schwierigkeiten lassen sich erheblich vermindern, wenn man als Maß für die Temperatur nicht die pro Wellenlängenintervall $(\lambda, \lambda + d\lambda)$ emittierte Strahlungsleistung heranzieht, sondern das Verhältnis Q der Strahlungsleistungen in zwei verschiedenen engen Spektralbereichen betrachtet. Man erhält für das Verhältnis der Strahlungsleistungen von zwei engen Spektralbereichen um λ_1 und λ_2 herum

$$(3.28) \quad Q = \frac{L(\lambda_1, T)}{L(\lambda_2, T)} = \frac{\epsilon(\lambda_1, T) L_s(\lambda_1, T)}{\epsilon(\lambda_2, T) L_s(\lambda_2, T)} .$$

Durch Einsetzen der Wienschen Strahlungsformel in (3.28) sieht man, daß der Quotient Q eine eindeutige Funktion der Temperatur ist. Diese Aussage gilt natürlich auch für einen mit einem schwarzen Körper als Strahler gemessenen Quotienten. Man nennt nun diejenige Temperatur des schwarzen Körpers, bei der der Quotient Q für die beiden Wellenlängen λ_1 und λ_2 denselben Wert hat wie bei einem realen Körper der wahren Temperatur T , die Verhältnistemperatur T_v :

$$(3.29) \quad Q = \frac{L_s(\lambda_1, T_v)}{L_s(\lambda_2, T_v)} .$$

Um diesen Zusammenhang zwischen wahrer Temperatur T und Verhältnistemperatur T_v an einem Bild zu verdeutlichen, sind in Abb. 3.10 die spektralen Verteilungen für den schwarzen Körper und für Wolfram bei diesen Temperaturen gezeichnet. Der Quotient der Strahlungsdichte für die beiden Wellenlängen λ_1 und λ_2 ist für beide Verteilungen gleich.

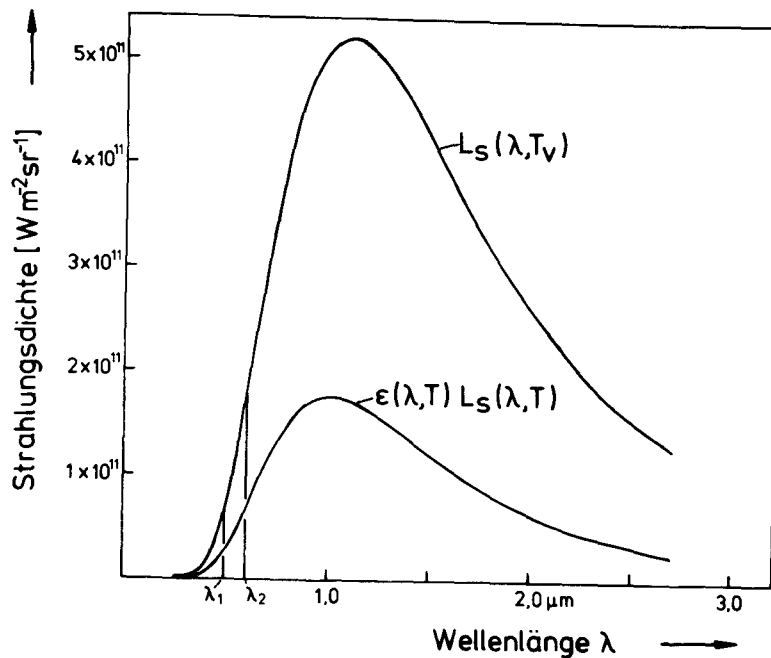


Abbildung 3.10

Spektrale Verteilung der Strahlungsdichte für den schwarzen Körper und für Wolfram bei 2500 K.

Aus den letzten beiden Gleichungen und der Wienschen Strahlungsformel erhält man den Zusammenhang zwischen wahrer Temperatur und Verhältnistemperatur zu

$$(3.30) \quad \frac{1}{T} = \frac{1}{T_v} + \frac{k\lambda_1\lambda_2 \ln[\epsilon(\lambda_1, T)/\epsilon(\lambda_2, T)]}{hc(\lambda_2 - \lambda_1)}.$$

Dies ist die Grundgleichung der Verhältnistemperaturmessung. Gegenüber einer Messung der wahren Temperatur T mit Hilfe der Pyrometerformel (3.27) hat ihre Bestimmung über die Verhältnistemperatur T_v den Vorteil, daß bei der Quotientenbildung die Flächen- und Entfernungsabhängigkeiten und die Absorption der Fenster herausfallen, wenn ihr Absorptionsvermögen für die beiden Wellenlängenintervalle nahezu gleich ist.

Das verwendete Chopper-Q2-Pyrometer 500 der Firma Schmidt in Hamburg mißt die Intensität der von der heißen Oberfläche emittierten Strahlung für zwei Wellenlängenbereiche mit einem Fotomultiplier. Zu diesem Zweck wird das Meßfeld ($\varnothing = 1 \text{ mm}$) mit Hilfe einer Optik ($f = 135 \text{ mm}$) auf den Eintrittsspalt

eines Lichtleiters im Verhältnis 1:1 abgebildet. Über den Lichtleiter gelangt die Strahlung des Meßfeldes dann in das eigentliche Pyrometer. Dort werden aus dem Gesamtspektrum zwei Wellenlängenbereiche durch Interferenzfilter für 500 und 580 nm (Halbwertsbreite 20 nm), die auf einen Chopper montiert sind, herausgefiltert. Das durch diese Filter hindurchtretende Licht wird in abwechselnder Reihenfolge dem Fotomultiplier zugeführt. An seinem Ausgang treten in abwechselnder Reihenfolge, synchron zur Chopperfrequenz, Stromimpulse auf. Von den beiden Stromimpulsen wird elektronisch der Quotient gebildet. Dabei fallen neben der Gerätekosten auch die Flächen- und Entfernungsabhängigkeiten heraus. Experimentelle Untersuchungen haben gezeigt, daß trotz des relativ breiten Spektralintervalls von 20 nm dieser Quotient eine eindeutige Funktion der Temperatur ist.

Mit dem Quotientenpyrometer wurde zuerst die Verhältnistemperatur auf der Randfläche der Probe durch die Bohrung im Wolframring gemessen. In einer Eichmessung wurde dieser Verhältnistemperatur auf der Randfläche eine Verhältnistemperatur auf der Probenoberfläche zugeordnet (Abb. 3.11). Es trat im gesamten Meßbereich eine konstante Temperaturdifferenz zwischen den beiden Verhältnistemperaturen von 29 ± 5 Grad auf, die man auf die unterschiedliche Oberflächenbeschaffenheit (die Probenoberfläche war poliert, die Randfläche war funkenerodiert und besaß eine raue Oberfläche) zurückführen kann. Weiter wurde mit dem verwendeten Quotientenpyrometer in der Physikalisch-Technischen Bundesanstalt (PTB) die Verhältnistemperatur einer Wolframbandlampe vor einem schwarzen Strahler gemessen. Zur Bestimmung der wahren Temperatur der Probenoberfläche wird nun angenommen, daß die Verhältnistemperatur auf der Probenoberfläche gleich der des Wolframbandes der geeichten Lampe gesetzt werden kann. Diese Annahme ist nur dann exakt erfüllt, wenn der relative Verlauf des Emissionsvermögens für die Probenoberfläche und das Wolframband der gleiche ist. Diese Voraussetzung dürfte im vorliegenden Fall erfüllt sein, weil die beiden betrachteten Wolfram-Oberflächen fast die gleiche optische Oberflächenbeschaffenheit besaßen. Außerdem

wurde noch die schwarze Temperatur der Wolframbandlampe für die Wellenlänge $\lambda = 655 \text{ nm}$ in Abhängigkeit vom Lampenstrom in der PTB geeicht. Aus dieser schwarzen Temperatur und dem von de Vos /38/ in Abhängigkeit von Temperatur und Wellenlänge gemessenem Emissionsvermögen von Wolfram kann man in Anlehnung an (3.27) die wahre Temperatur des Wolframbandes berechnen. Dabei ist jedoch zusätzlich die Durchlässigkeit $D(\lambda)$ des Lampenkolbens zu berücksichtigen, die in einer gesonderten Messung bestimmt wurde. Statt (3.27) wurde daher die folgende Gleichung zur Berechnung der wahren Temperatur verwendet:

$$(3.31) \quad \frac{1}{T} = \frac{1}{T_s} + \frac{k\lambda}{hc} \ln [D(\lambda) \varepsilon(\lambda, T)].$$

Mit Hilfe der durchgeführten Eichmessungen konnte also die wahre Temperatur auf der Probenoberfläche unter den geschilderten Voraussetzungen aus der Verhältnistemperatur auf der Randfläche der Probe bestimmt werden.

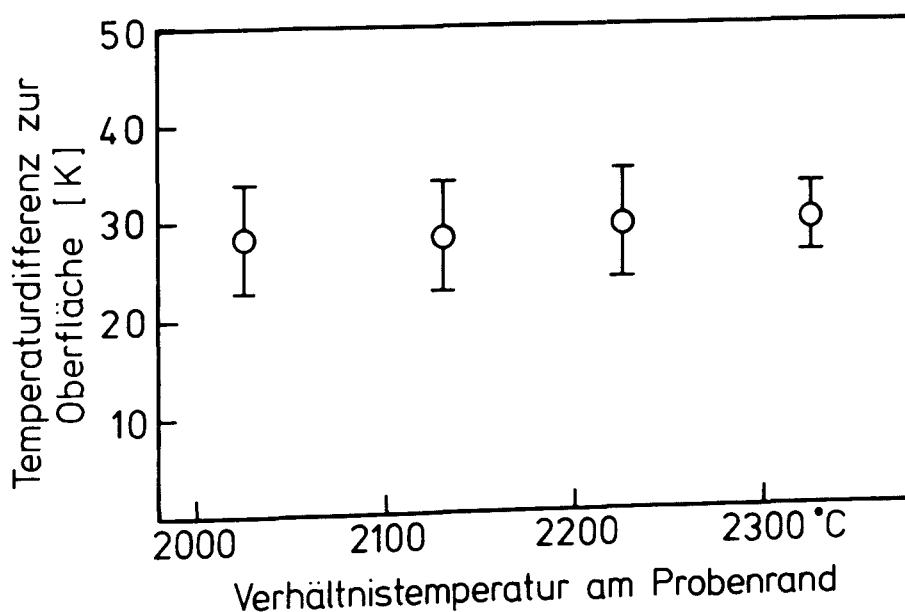


Abbildung 3.11
Differenz zwischen der Verhältnistemperatur auf der Probenoberfläche und Verhältnistemperatur auf der Randfläche der Probe.

Bei dieser Eichung des Quotientenpyrometers und einer wahren Temperatur einer Wolframoberfläche von 2500 K traten folgende Einzelfehler auf:

a) Genauigkeit der schwarzen Temperatur

- Unsicherheit des Standardpyrometers der PTB gegenüber der internationalen Temperaturskala $\pm 2,3 \text{ K}$

b) Genauigkeit der wahren Temperatur

- Unsicherheit durch Fehler bei der Bestimmung der Wellenlänge von $\Delta\lambda = \pm 0,3 \text{ nm}$ $\pm 1,0 \text{ K}$
- Unsicherheit durch Fehler bei der Bestimmung der Durchlässigkeit des Lampenkolbens von $\Delta D(\lambda) = \pm 0,001$ $\pm 0,3 \text{ K}$
- Unsicherheit durch Fehler von 1% für das Emissionsvermögen von Wolfram nach de Vos /38/ $\pm 2,8 \text{ K}$

c) Genauigkeit der Verhältnistemperatur

- Unsicherheit bei der Eichung der Bandlampen in der PTB vor einem schwarzen Strahler $\pm 5,0 \text{ K}$
- Übertragung auf das Quotientenpyrometer $\pm 1,0 \text{ K}$
- Fehler durch Polynomnäherung $\pm 0,5 \text{ K}$

d) Genauigkeit der verwendeten Wolframbandlampe

- Strommessung an einem Normalwiderstand (Genauigkeit $\pm 0,03\%$), mit einer Genauigkeit von $\pm 0,01\%$; daher Fehler von 0,04% bei der Strommessung. Da zwischen der wahren Temperatur T und dem Bandlampenstrom I bei 2500 K der Zusammenhang $\Delta T/T \approx 2/3 (\Delta I/I)$ besteht, beträgt die Unsicherheit der Verhältnistemperatur der Wolframbandlampe $\pm 0,7 \text{ K}$

Aus diesen Einzelfehlern kann man mit Hilfe des Fehlerfortpflanzungsgesetzes den Gesamtfehler der Eichung berechnen, wenn sich die Einzelfehler teilweise aufheben. Unter dieser Voraussetzung ergibt sich ein Gesamtfehler von $\pm 6,4 \text{ K}$ für die Eichung des Quotientenpyrometers in wahrer Temperatur von

Wolfram. Der Gesamtfehler bei der Bestimmung der Proben-temperatur setzt sich aus diesem Eichfehler und dem Fehler von ± 5 K bei der Bestimmung der Verhältnistemperatur der Probenoberfläche zusammen. Nach dem Fehlerfortpflanzungsgesetz bekommt man eine Genauigkeit von $\pm 8,1$ K für die wahre Temperatur der Probenoberfläche. Zusätzlich ist noch zu berücksichtigen, daß die verwendete Wolframbandlampe infolge von Alterungserscheinungen sich um 3 K verschob, wie eine Kontrollmessung nach Abschluß dieser Arbeit in der PTB ergab. Damit ist die Genauigkeit der Messung der wahren Temperatur der Probenoberfläche insgesamt besser als $\pm 0,5\%$ im Temperaturbereich von 2200 bis 2800 K.

3.5 Herstellung von hochindizierten Wolfram-Oberflächen

Die Messungen der Austrittsarbeit wurden an Vizinalflächen der (110) Fläche von Wolfram durchgeführt. Man nennt eine kristallographische Fläche eine Vizinalfläche zu einer bestimmten niedrigindizierten Hauptfläche, wenn sie nur schwach gegenüber dieser Hauptfläche geneigt ist. Für Vizinalflächen sind hohe Werte der Millerschen Indizes charakteristisch. Ein Einkristall, der von einer solchen hochindizierten Oberfläche begrenzt ist, kann die schwache Abweichung von der Hauptfläche dadurch realisieren, daß er in regelmäßigen Abständen Stufen bildet, zwischen denen sich Terrassen der niedrigindizierten Hauptfläche ausbilden.

Bei der Herstellung von hochindizierten Oberflächen werden an die Genauigkeit der Orientierung und die Sorgfalt der Präparation sehr hohe Anforderungen gestellt. Man muß den Neigungswinkel α zwischen der hochindizierten Fläche und der niedrigindizierten Terrassenfläche auf etwa 15° genau einhalten, wenn man die Zahl der Kantenatome auf etwa 5% genau einstellen will.

Im folgenden wird zunächst das Präparationsverfahren zur Herstellung von Wolframoberflächen mit Stufen beschrieben und danach wird über das Reinigungsverfahren der Proben berichtet.

3.5.1 Orientierung und metallographische Bearbeitung

Um eine Genauigkeit von 15' in Bezug auf die gewünschte Orientierung einhalten zu können, ist es zweckmäßig die Probe direkt auf einem Schleifkopf zu orientieren, auf dem auch anschließend die metallographische Bearbeitung erfolgt. Andernfalls würde beim Umkleben von einem Goniometer auf einen Schleifkopf Genauigkeit verschenkt.

Aus diesem Grunde wurde nach eigenen Angaben ein Goniometerschleifkopf /39/ gebaut, auf dem die Probe während der gesamten Präparation verbleiben kann. Abb. 3.12 zeigt ein Schnittbild des Goniometerschleifkopfes. Er unterscheidet sich von anderen Konstruktionen durch seine handliche und kompakte Ausführung,

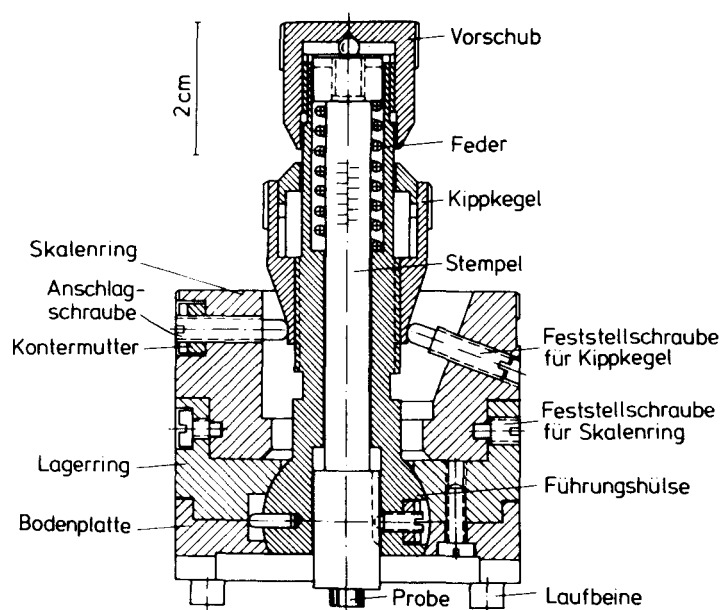


Abbildung 3.12
Schnittbild des Goniometerschleifkopfes.

durch seinen geeichten Vorschub und durch die Kalibrierung des Kippwinkels sowie durch seine universelle Installationsmöglichkeit. Der Stempel des Goniometerschleifkopfes, auf dem die Probe befestigt wird, kann folgende drei Bewegungen ausführen: Vorschub mit einem Mikrometer mit einer Genauigkeit von besser als $10\text{ }\mu\text{m}$, Kippbewegung mit einer Genauigkeit von 20 Winkelsekunden und azimutale Drehung des Kippwinkels mit einer Genauigkeit von 30 Winkelminuten. Durch die Laufbeine aus Wolfram an der Bodenplatte wird eine große Ebenheit der Proben bei ihrer metallographischen Bearbeitung erreicht.

Die benötigten Wolframproben wurden auf einer Funkenerosionsmaschine von einem geeigneten Einkristall abgeschnitten. Es wurden Wolfram-Einkristalle mit einem Durchmesser von $1/4''$ und einer durchschnittlichen Reinheit von 99,999 % der Firma Materials Research verwendet. Die abgeschnittene Kristallscheibe wurde auf einen Goniometerschleifkopf geklebt, mit Hilfe eines vereinfachten Verfahrens /40,41/ orientiert und danach mit einer rotierenden Kupferelektrode planerodiert, um möglichst rationell eine ebene Oberfläche herzustellen. Anschließend wurden die Proben auf einer Glasscheibe mit Elektrokorund ge-

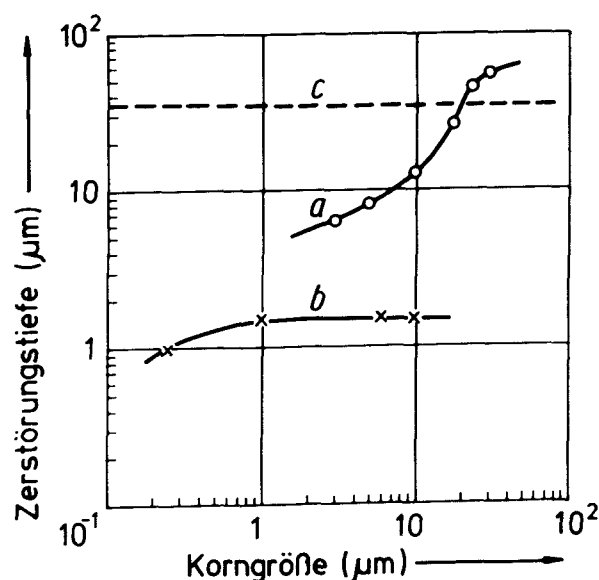


Abbildung 3.13
Zerstörungstiefe bei der metallographischen Bearbeitung von Wolfram: (a) Läppen, (b) Polieren, (c) Funkenerosion.

läppt und danach auf einem Tuch mit Diamantpaste poliert. Diese metallographische Bearbeitung /42/ war hinsichtlich der Bearbeitungsdauer und der Wahl der Korngrößen des Läpp- bzw. des Poliermittels aufgrund von Messungen der durch sie verursachten Gefügestörungen (Abb. 3.13) optimiert.

Eine mit $1/4 \mu\text{m}$ als feinsten Körnung polierte Wolfram-Probe wies noch eine Zerstörungstiefe von etwa $1 \mu\text{m}$ auf. Wie anschließende LEED-Untersuchungen zeigten, ließen sich diese Zerstörungen durch Rekristallisation der Oberflächenbereiche ausheilen, wenn die Probe für etwa 15 Minuten auf 1500°C im UHV erhitzt worden war. Die nach dem angegebenen Verfahren präparierten Proben hatten einen Durchmesser von 6 mm und eine Dicke von 2 mm. Die Abweichung von der gewünschten Orientierung betrug weniger als $15'$. Über die gesamte Oberfläche konnte eine Ebenheit von besser als $1/10$ einer Wellenlänge der Na-D-Linie erzielt werden. Die Oberflächenrauigkeit war kleiner als $0,05 \mu\text{m}$.

3.5.2 Reinigung der Proben

Die fertig präparierten Proben mußten vor ihrer Messung gereinigt werden. Sie enthielten neben gelösten gasförmigen Bestandteilen vor allem Kohlenstoff als Verunreinigung. Von Gasen wie auch von Kohlenstoff /43/ ist bekannt, daß sie die Austrittsarbeit von Wolfram verändern. Durch einfaches Glühen bei 2000°C über mehrere Stunden im Ultra-Hochvakuum konnten die Wolframproben vollständig entgast werden. Schwieriger gestaltete sich die Decarbonisierung. Der Kohlenstoff befand sich im gesamten Volumen der Wolframprobe. Bei hohen Temperaturen diffundierte er immer wieder an die Oberfläche und blieb dort selbst bei Temperaturen über 2300°C gebunden. Da im vorliegenden Fall bei hohen Temperaturen gemessen wurde, genügte es nicht, die Proben nur oberflächlich durch Argon-Beschuß vom Kohlenstoff zu reinigen, sondern die Proben mußten völlig an Kohlenstoff verarmt werden. Zu diesem Zweck überführt man den

fest gebundenen Kohlenstoff in das leicht desorbierbare Kohlenmonoxid.

Diese Reinigungsprozedur wurde von Besocke /44/ in einer kombinierten LEED-AES Apparatur untersucht. Dazu wurden die Wolframproben bei 2000°C und einem Sauerstoff-Partialdruck von 1×10^{-7} Torr über 24 Stunden geglüht; in bestimmten Abständen wurde das Auger-Elektronen-Spektrum aufgenommen. Abb. 3.14 zeigt die Abnahme des Auger-Peaks vom Kohlenstoff im Laufe der Zeit. Nach etwa 12 Stunden ist der Kohlenstoff-Peak nicht mehr zu beobachten; dies bedeutet, daß sich weniger als eine hundertstel Monolage Kohlenstoff an der Oberfläche befindet. Auch bei weiterem Glühen ist kein Kohlenstoff-Peak mehr zu sehen, d.h. die Probe wurde während des Glühens völlig an Kohlenstoff verarmt. Dieses Rezept zur Reinigung der Proben wurde übernommen, da in der Meßapparatur zur Bestimmung der Austrittsarbeit diese Analysemöglichkeit nicht vorhanden war.

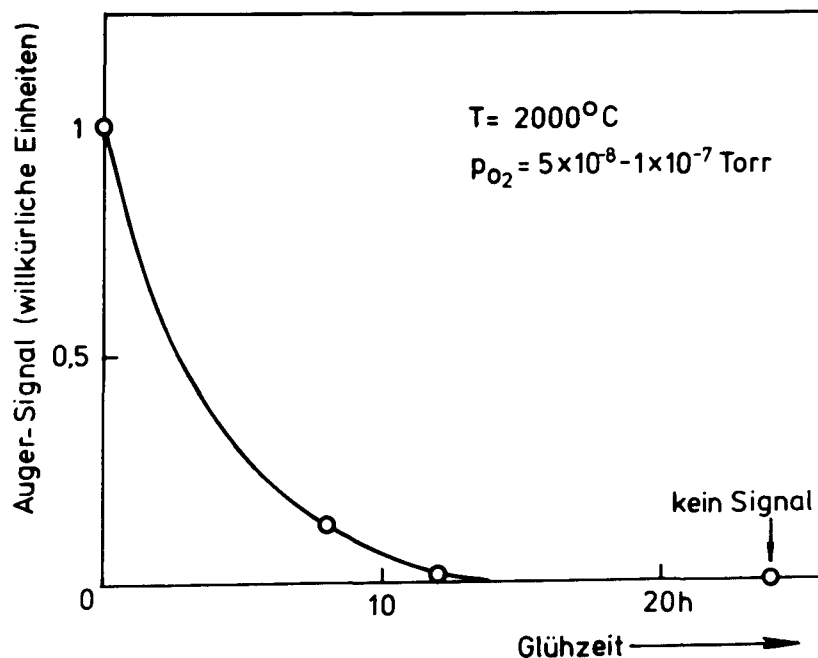


Abbildung 3.14
 Abnahme des Kohlenstoff Auger-Signals beim Glühen von Wolframproben bei 2000°C und einem Sauerstoffpartialdruck von $0,5$ bis 1×10^{-7} Torr. (Nach Besocke /44/).

Wie empfindlich die Austrittsarbeit auf Sauerstoff reagiert, soll mit Abb. 3.15 demonstriert werden. Die Abweichungen der Meßpunkte von der eingezeichneten Richardson-Geraden unterhalb von 2200 K können auf eine Sauerstoffbedeckung zurückgeführt werden, die schätzungsweise kleiner als eine hundertstel Monolage ist. In diesem Sinne läßt sich auch ein "einwandfreier" Verlauf der Richardson-Geraden und ein "vernünftiger" Wert für die Richardson-Konstante A^* als Kriterium für die Reinheit der Oberfläche verwenden. Alle Messungen, über die hier berichtet wird, wurden über 2200 K durchgeführt. In diesem Temperaturbereich wurden keine solchen drastischen Änderungen der Austrittsarbeit mehr gemessen, die man Verunreinigungen hätte zuordnen können.

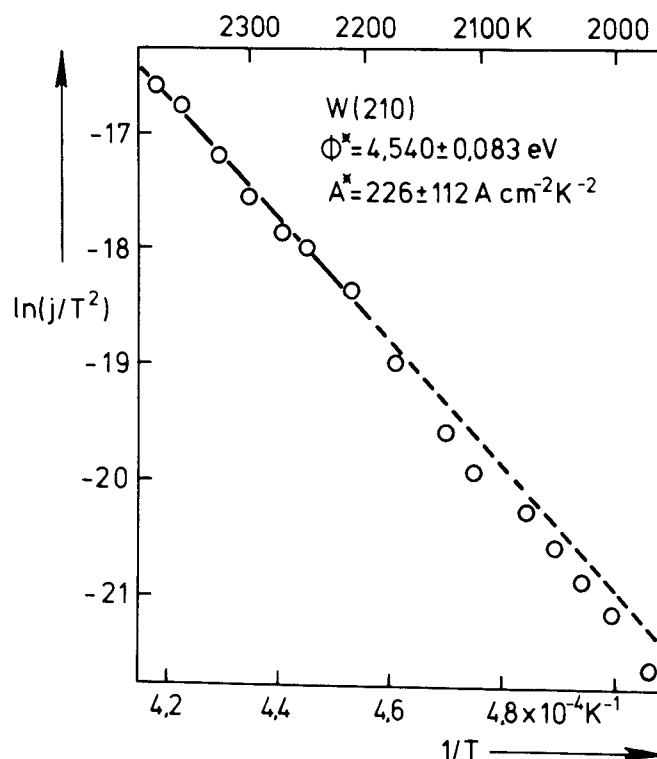


Abbildung 3.15

Abweichung der Meßpunkte von der eingezeichneten Richardson-Geraden unterhalb von 2200 K durch auf der Oberfläche sitzenden Sauerstoff, der bis zu dieser Temperatur auf der Oberfläche gebunden bleibt. (Aus /45/).

3.6 Nachweis der Stufen mit LEED-Untersuchungen

Regelmäßige Anordnungen von Stufen auf der Oberfläche des Kristalls ändern das Low Energy Electron Diffraction (LEED) Bild dieser Oberfläche in charakteristischer Weise: einige Reflexe spalten in Dubletts auf. Die Aufspaltungsrichtung der Reflexe steht senkrecht auf der Richtung der Stufen. Die ersten systematischen Untersuchungen an Oberflächen mit Stufen wurden von Ellis und Schwoebel /4/ an UO_2 -Oberflächen durchgeführt. Diese Autoren haben gezeigt, daß man die Aufspaltung der Reflexe mit der kinematischen LEED-Theorie erklären kann und daß man aus der Aufspaltung die Stufenhöhe und Terrassenbreite bestimmen kann.

Für ein eindimensionales Modell einer Oberfläche mit unendlich vielen regelmäßigen Stufen (Abb. 3.16) erhielt Henzler /7/ folgenden analytischen Ausdruck für die unter dem Winkel φ gestreute Intensität

$$(3.32) \quad I(\varphi) = \frac{\sin^2\left[\frac{1}{2} ka(M+1) \sin\varphi\right]}{\sin^2\left[\frac{1}{2} ka \sin\varphi\right]} \times \sum_{-\infty}^{+\infty} \delta\left[\frac{1}{2} k(Ma+g) \sin\varphi + \frac{1}{2} kd(1+\cos\varphi) - m\pi\right]$$

Darin bedeutet $M+1$ die Zahl der Atomreihen auf der Terrasse; $k = 2\pi/\lambda$; die Abstände a , d und g ergeben sich aus Abb. 3.16. Der erste Term von Gleichung (3.32) wird durch die endliche Zahl von Atomreihen auf einer einzelnen Terrasse hervorgerufen und ist gleich der Intensitätsverteilung bei einem Gitter mit $M+1$ Spalten. Man erhält die Hauptmaxima, wenn $\frac{1}{2} ka \sin\varphi = n\pi$ ist; dies sind genau die Reflexe der glatten Oberfläche. Der zweite Term stellt eine Summe von δ -Funktionen, die nur dort einen Beitrag liefern, wo ihr Argument verschwindet. Die δ -Funktionen hängen nur von der Terrassenbreite $(Ma+g)$ und der Stufenhöhe d ab. Aus diesem Grund liefert die Lage der δ -Funktionen Informationen über Terrassenbreite und Stufenhöhe. Die Aufspaltung in zwei Reflexe entspricht dem Abstand zweier benachbarter δ -Funktionen. Man erhält aus (3.32)

$$(3.33) \quad \Delta\varphi = \frac{\lambda}{(Ma + g) \cos \varphi - d \sin \varphi} \cdot$$

Die δ -Funktionen fallen mit den Hauptmaxima der glatten Oberfläche nur für ganz bestimmte Wellenlängen oder wegen der Beziehung

$$(3.34) \quad \lambda = \sqrt{150/V}$$

bei ganz bestimmten Spannungen zusammen (V ist die Beschleunigungsspannung der Elektronen in Volt und λ ihre Wellenlänge in Ångstrom). Henzler /46/ hat eine allgemein gültige Formel für die Beschleunigungsspannung V_{hk} angegeben, bei der Einzelreflexe auftreten bzw. bei der eine Aufspaltung der Reflexe erfolgt. Beim Auftreten von Einzelreflexen streuen alle Oberflächenatome in Phase; bei der Aufspaltung eines Reflexes streuen die Atome auf benachbarten Terrassen in Gegenphase.

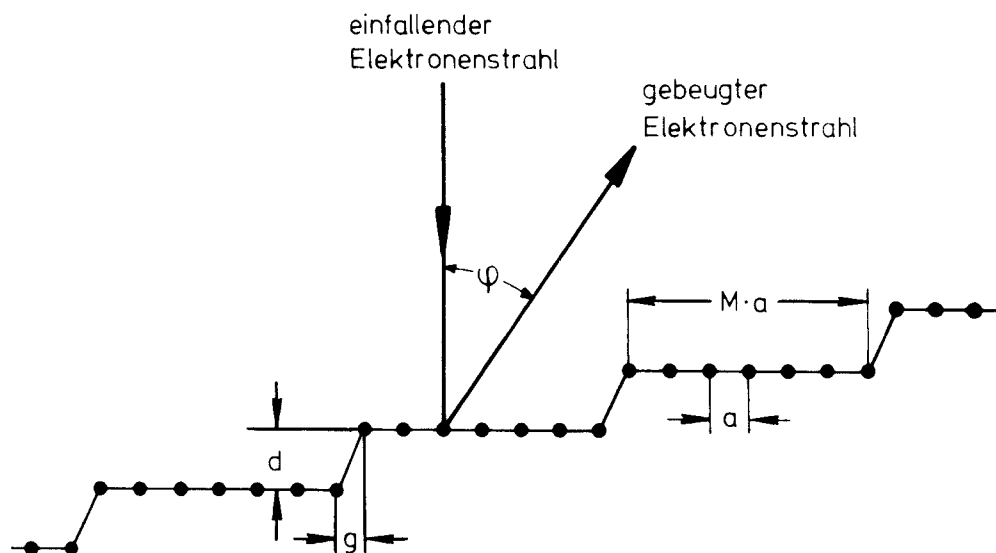


Abbildung 3.16

Eindimensionales Modellbild einer Oberfläche mit regelmäßigen Stufen.

Für einen beliebigen Reflex hk einer zwei-dimensionalen Stufenstruktur bei senkrechtem Einfall des Primärstrahls gilt

$$(3.35) \quad V_{hk} = \frac{150}{4d^2} \left\{ S - (hx + ky) + \frac{(h\underline{a}^* + k\underline{b}^*)^2 d^2}{4\pi^2 [S - (hx + ky)]} \right\}^2$$

mit $S \geq \frac{[h\underline{a}^* + k\underline{b}^*]d}{2\pi} + hx + ky.$

d ist die Stufenhöhe in Ångström; die V_{hk} sind die charakteristischen Spannungen für den hk Reflex, der für ganzzahliges S als Einzel-Reflex auftritt und für halbzahliges S in ein scharfes Dublett aufspaltet. $\underline{a}$ und $\underline{b}$ sind Gittervektoren, die die Terrasse beschreiben; $\underline{c}$ ist ein Gittervektor senkrecht zur Terrasse; $\underline{a}^*$, $\underline{b}^*$ und $\underline{c}^*$ sind die zugehörigen reziproken Gittervektoren. Der Vektor $x\underline{a} + y\underline{b} + d\underline{c}/c$ beschreibt die Verschiebung von benachbarten Terrassenflächen. Man bekommt die Stufenhöhe d aus einer Auftragung von $\sqrt{V_{hk}}[S - (hx + ky)]$ über $[S - (hx + ky)]^2$. Diese Auftragung sollte eine Gerade mit der Steigung $\sqrt{150}/2d$ ergeben. Damit ist gezeigt, wie man die Stufenhöhe und die Terrassenbreite aus den LEED-Messungen bestimmen kann.

4. Messungen und Ergebnisse

Die vorliegenden Austrittsarbeitsmessungen wurden an vier Wolfram-Proben mit (110), (10 9 0), (650) und (750) Orientierungen (diese Orientierungen gehören zu einer kristallographischen Zone, der [001] Zone) und an zwei weiteren Proben mit (10 9 1) und (15 15 2) Orientierung durchgeführt, die zur $[\bar{1}11]$ bzw. zur $[\bar{1}10]$ Zone gehören. Die Lage der untersuchten Orientierungen in der stereographischen Projektion erkennt man in Abb. 4.1. Die drei Flächen mit (10 9 1), (15 15 2) und (650) Orientierung gehören zu verschiedenen kristallographischen Zonen; aber sie besitzen ungefähr gleiche Neigungswinkel α ($5,2 \dots 5,4^\circ$) gegen die (110) Fläche.

Bei den untersuchten hochindizierten Flächen handelt es sich um Vizinalflächen der (110) Fläche von Wolfram. Wie bereits in der Einleitung berichtet wurde, können solche Vizinalflächen aus regelmäßigen Anordnungen von Stufen und dazwischenliegenden niedrigindizierten Terrassen bestehen. Um festzustellen, ob diese Vorstellung auch im vorliegenden Fall zutrifft, wurden Wolfram (110) Vizinalflächen in einer parallel laufenden Arbeit

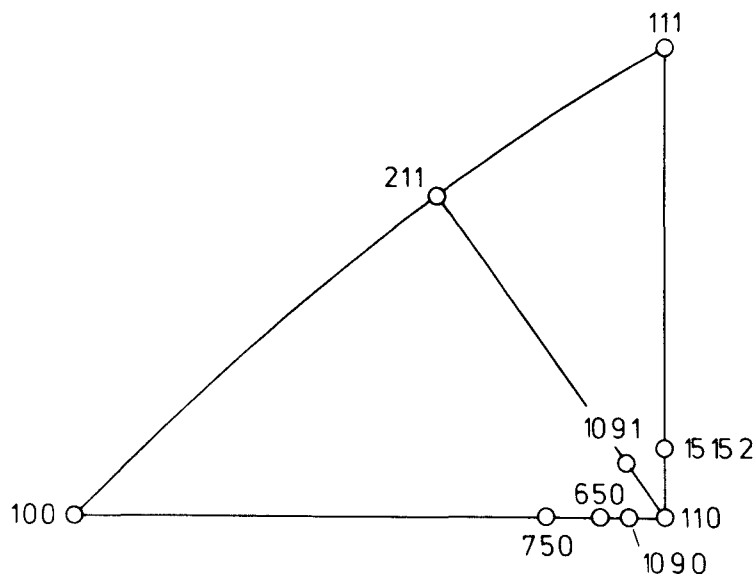
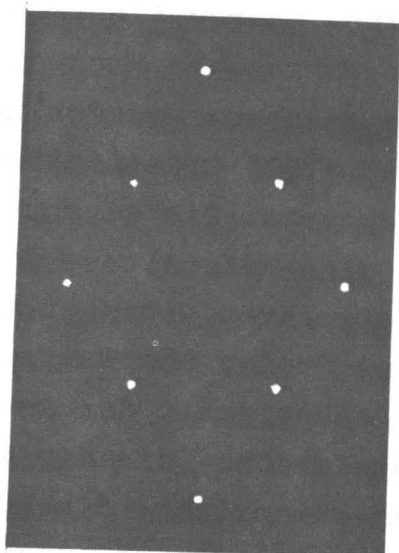
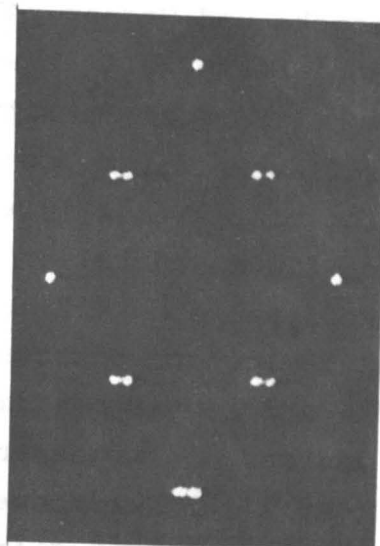


Abbildung 4.1

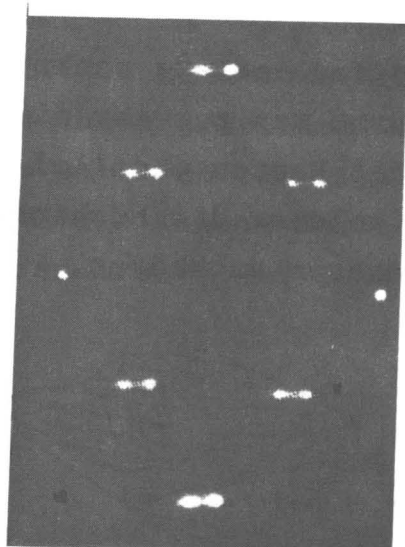
Lage der untersuchten Wolfram (110) Vizinalflächen in der stereographischen Projektion.



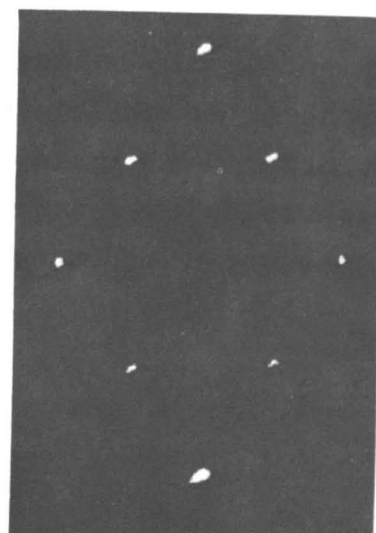
(a)



(b)



(c)



(d)

Abbildung 4.2
 Nachweis der Stufen bei Zimmertemperatur durch Aufspaltung der
 LEED-Reflexe auf Wolfram (110) Vizinalflächen. Die Abbildung
 zeigt LEED-Aufnahmen für folgende Flächen: a) (110),
 b) (650), c) (750) und d) (40 37 1). (Nach Besocke und
 Wagner /47/).

von Besocke und Wagner /47/ mit LEED (Low Energy Electron Diffraction) nach dem in Abschnitt 3.6 beschriebenen Nachweisverfahren bei Zimmertemperatur untersucht, und zwar wurden zwei Vizinalflächen einer Zone mit (650) und (750) Orientierung sowie eine mit (40 37 1) Orientierung gemessen. Die genannten Autoren finden auf allen drei Flächen eine Aufspaltung der LEED-Reflexe (Abb. 4.2); d.h. die untersuchten Vizinalflächen besitzen eine periodische Anordnung von Stufen und Terrassen. Besocke und Wagner bestimmen aus der Abhängigkeit der Aufspaltung von der Elektronenenergie eine Stufenhöhe, die dem Abstand der (110) Netzebenen bei Wolfram entspricht; die gemessene Terrassenbreite L stimmt mit der überein, die man aus der Stufenhöhe d und dem Neigungswinkel α gegen die (110) Fläche nach der Beziehung

$$(4.1) \quad L = d / \tan \alpha$$

berechnet. Da die Aufspaltungsrichtung der Reflexe senkrecht zur Richtung der Stufen verläuft, bekommt man aus ihr die Orientierung der Kanten. Man findet, daß Kanten parallel zur Zonenachse derjenigen Zone verlaufen, welcher die hochindizierte Fläche und die Terrassenfläche gemeinsam angehören.

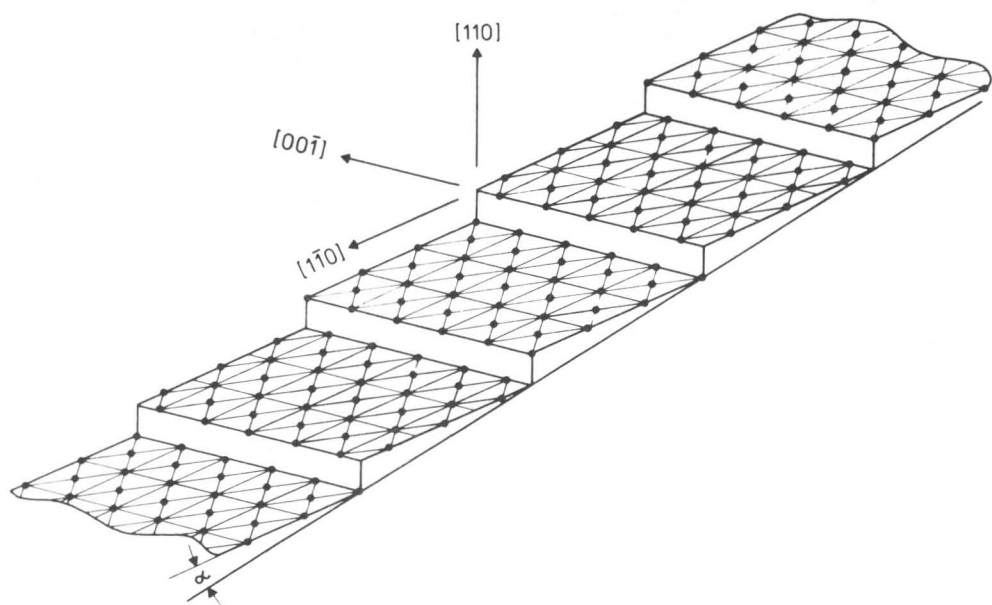


Abbildung 4.3
Modellbild der gestuften (750) Oberfläche von Wolfram.

Aus diesen LEED-Messungen an drei willkürlich herausgegriffenen Vizinalflächen der (110) Fläche von Wolfram wurde geschlossen, daß die untersuchten hochindizierten Wolframoberflächen bei Zimmertemperatur aus Terrassen der (110) Fläche und einatomaren Stufen mit im Mittel gleichen Abständen bestehen. Solche Oberflächen sollen im folgenden als *gestufte* Oberflächen bezeichnet werden. Abb. 4.3 zeigt ein Modellbild der gestuften (750) Oberfläche von Wolfram. Zu den charakteristischen Merkmalen einer gestuften Oberfläche gehören neben der Orientierung der Terrassenfläche die Zahl der Stufen pro Längeneinheit (senkrecht zur Stufenrichtung abgezählt) und die Struktur der jeweiligen Kante. Diese Stufendichte n_s ergibt sich aus der Stufenhöhe d und dem Neigungswinkel α gegen die (110) Fläche zu

$$(4.2) \quad n_s = (\sin \alpha)/d .$$

In Abb. 4.4 sind in einem Modell die Kantenstrukturen für die untersuchten gestuften Wolfram-Oberflächen dargestellt. Die Kanten parallel zur $[\bar{1}11]$ Richtung sind dicht geschlossen, während die Kanten parallel zur $[\bar{1}10]$ und $[001]$ Richtung verschieden breite und tiefe Einbuchtungen besitzen.

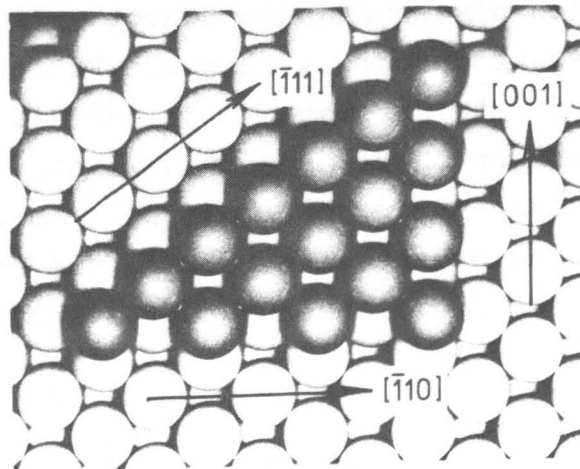


Abbildung 4.4
Modellbild der Kantenstrukturen der untersuchten Wolfram (110) Vizinalflächen bei Zimmertemperatur.

Für gestufte Oberflächen haben Lang, Joyner und Somorjai /6/ eine spezielle Nomenklatur vorgeschlagen. Sie bezeichnen mit

$$(4.3) \quad M(S) - [m(hkl) \times n(h'k'l')]$$

eine gestufte Oberfläche S des Materials M mit der (hkl) Fläche als Terrasse, einer Terrassenbreite von m Atomreihen parallel zur Kante, einer (h'k'l') Orientierung der Stufen und einer Stufenhöhe von n Atomreihen. In den Tabellen 4.1 und 4.2 sind diese Nomenklatur, der Neigungswinkel α gegen die (110) Fläche und die Stufendichte n_s für die untersuchten Flächen zusammengestellt, auf deren Oberfläche bei Zimmertemperatur mit LEED einatomare Stufen nachgewiesen werden konnten. Inwieweit dieses Modell der gestuften Oberflächen auch bei den hohen Temperaturen, bei denen in dieser Arbeit die Elektronenaustrittsarbeit dieser Flächen mit thermionischer Emission gemessen wurde, richtig ist, soll erst im nächsten Kapitel diskutiert werden.

Für jede untersuchte Probe wurden zur Bestimmung ihrer Elektronenaustrittsarbeit mit Hilfe der thermionischen Emission zwei unabhängige Messungen des Emissionsstroms in Abhängigkeit von der angelegten Spannung bei ungefähr je 50 verschiedenen Temperaturen durchgeführt. Diese Strom-Spannungskurven wurden im Experiment gleich als sogenannte Schottky-Plots aufgenommen, um den Schottky-Effekt durch eine lineare Extrapolation abtrennen zu können und so die Stromstärke j_0 für die elektrische Feldstärke Null vor der Oberfläche zu gewinnen. Die Meßwerte, j_0 und T, wurden dann in der Form $\ln(j_0/T^2)$ über $1/T$ aufgetragen. Diese Auftragung ergibt eine Gerade, die sogenannte Richardson-Gerade, wenn die Änderung der Austrittsarbeit linear mit der Temperatur verläuft. Jeder eingezeichnete Punkt im Richardson-Plot entspricht einer gemessenen Strom-Spannungskurve bei einer bestimmten Temperatur. Die zu verschiedenen Meßreihen gehörenden Meßpunkte sind durch unterschiedliche Symbole in den Richardson-Plots gekennzeichnet.

Tabelle 4.1: Spezielle Nomenklatur, Neigungswinkel α gegen die Terrassenfläche und Stufendichte n_s für die gemessenen Flächen der $[001]$ Zone von s Wolfram auf deren Oberfläche bei Zimmertemperatur mit LEED einatomare Stufen nachgewiesen werden konnten.

Fläche	Nomenklatur	α	$n_s [\text{cm}^{-1}]$
(10 9 0)	W(S) - $[19(110) \times (1\bar{1}0)]$	$3,0^\circ$	$2,35 \times 10^6$
(650)	W(S) - $[11(110) \times (1\bar{1}0)]$	$5,2^\circ$	$4,05 \times 10^6$
(750)	W(S) - $[6(110) \times (1\bar{1}0)]$	$9,5^\circ$	$7,36 \times 10^6$

Tabelle 4.2: Spezielle Nomenklatur, Neigungswinkel α gegen die Terrassenfläche und Stufendichte n_s für die drei Wolfram (110) Vizinalflächen, die s etwa den gleichen Neigungswinkel aufweisen, aber zu verschiedenen kristallographischen Zonen gehören und auf deren Oberfläche bei Zimmertemperatur mit LEED einatomare Stufen nachgewiesen werden konnten.

Fläche	Nomenklatur	α	$n_s [\text{cm}^{-1}]$
(10 9 1)	W(S) - $[9,5(110) \times (101)]$	$5,2^\circ$	$4,05 \times 10^6$
(15 15 2)	W(S) - $[15(110) \times (112)]$	$5,4^\circ$	$4,20 \times 10^6$
(650)	W(S) - $[11(110) \times (110)]$	$5,2^\circ$	$4,05 \times 10^6$

Tabelle 4.3: Richardson-Konstanten und Temperaturkoeffizienten der Austrittsarbeit für die gemessenen Wolframoberflächen der $[001]$ Zone.

Fläche	ϕ^* [eV]	A^* [$\text{Acm}^{-2}\text{K}^{-2}$]	$d\phi/dT$ [10^{-4}eV/K]	$\phi(T)$ für 2300 K [eV]
(110)	$5,75 \pm 0,02$	1733 ± 180	$-(2,30 \pm 0,09)$	$5,22 \pm 0,02$
(10 9 0)	$5,56 \pm 0,02$	1228 ± 140	$-(2,00 \pm 0,10)$	$5,10 \pm 0,02$
(650)	$5,30 \pm 0,02$	483 ± 39	$-(1,20 \pm 0,07)$	$5,02 \pm 0,02$
(750)	$5,13 \pm 0,02$	412 ± 33	$-(1,06 \pm 0,07)$	$4,89 \pm 0,02$

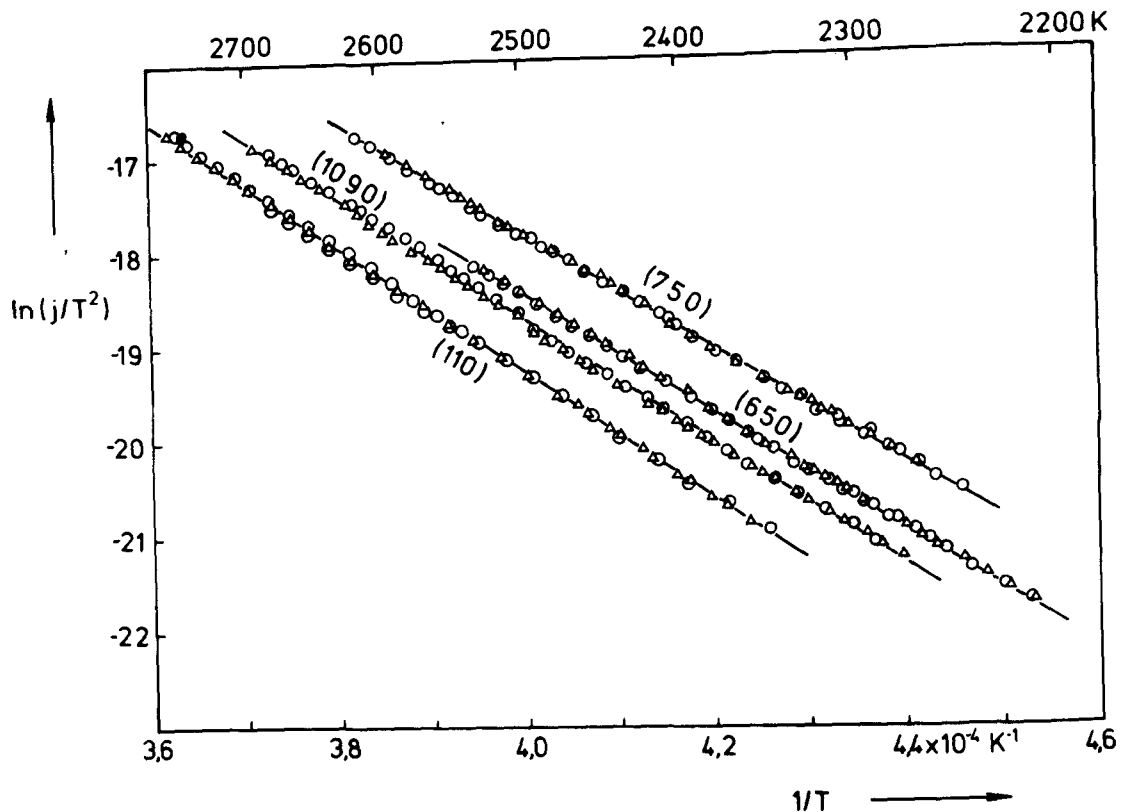


Abbildung 4.5
Richardson-Geraden für die (110), (10 9 0), (650) und (750) Fläche von Wolfram.

Abb. 4.5 zeigt die Richardson-Geraden für die (110), (10 9 0), (650) und (750) Fläche von Wolfram. Die eingezeichneten Geraden wurden nach dem Verfahren der kleinsten Fehlerquadrate aus der Streuung der Meßpunkte berechnet. Die aus der Steigung der Richardson-Geraden bzw. Achsenabschnitt abgeleiteten Größen, die Richardson-Austrittsarbeit ϕ^* und die Richardson-Konstante A^* , sind in Tabelle 4.3 zusammengestellt. Außerdem wird noch die aus A^* mit Hilfe von Gleichung (3.17) berechnete Änderung der Austrittsarbeit mit der Temperatur und die nach (3.15) berechnete wahre Austrittsarbeit $\phi(T)$ für 2300 K angegeben. Die vorliegenden Messungen zeigen, daß die Richardson-Austrittsarbeit ϕ^* , die wahre Austrittsarbeit $\phi(T)$ und der Temperaturkoeffizient $d\phi/dT$ auf den Vizinalflächen der [001] Zone gegenüber den entsprechenden Werten auf der (110) Fläche abnehmen. Diese Abnahme ist um so größer, je größer der Neigungswinkel ist. Obwohl man zunächst nicht weiß, ob diese Vizinalflächen auch noch oberhalb 2200 K gestufte Oberflächen

besitzen, soll überprüft werden, ob ein Zusammenhang zwischen der bei Zimmertemperatur gemessenen Stufendichte $n_{s,hk0}$ und der Richardson-Austrittsarbeit ϕ_{hk0}^* besteht. Es zeigt sich, daß die Meßpunkte einer solchen Auftragung (Abb. 4.6) sehr gut durch eine Gerade der Form

$$(4.4) \quad \phi_{hk0}^* = \phi_{110}^* - 8,7 \cdot 10^{-8} \cdot n_{s,hk0} \text{ [eV]}$$

beschrieben werden können. Einen solchen linearen Zusammenhang findet man ebenfalls zwischen der wahren Austrittsarbeit $\phi_{hk0}(T)$ und der Stufendichte $n_{s,hk0}$ für die Vizinalflächen der [001] Zone.

$$(4.5) \quad \phi_{hk0}(T) = \phi_{110}(T) - a(T)n_{s,hk0} \text{ [eV]}.$$

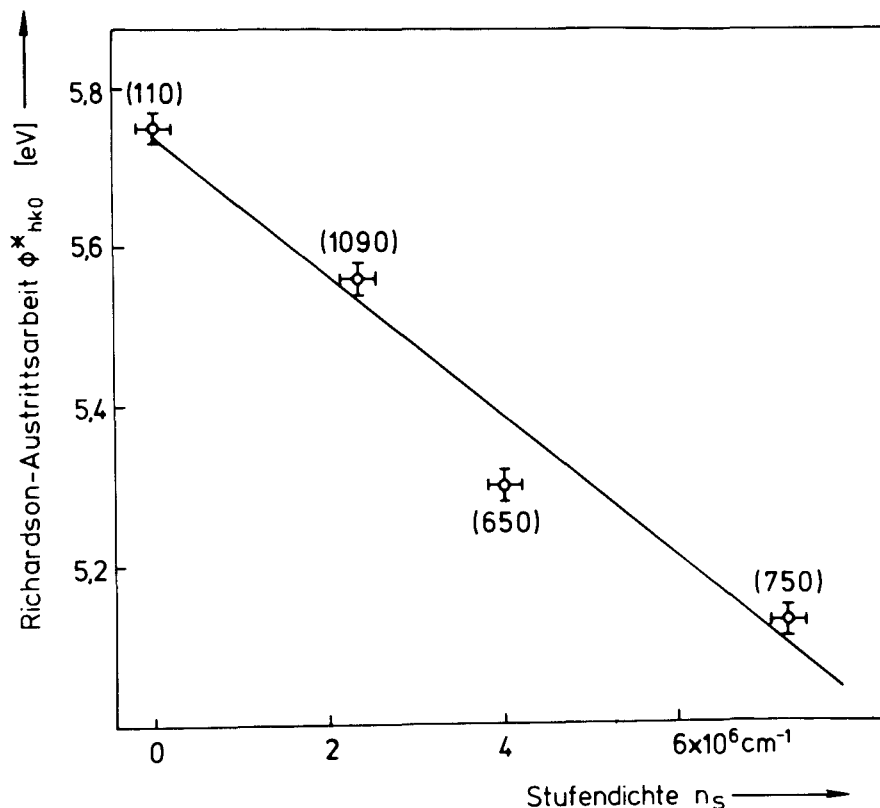


Abbildung 4.6

Zusammenhang zwischen der Richardson-Austrittsarbeit ϕ_{hk0}^* und der Stufendichte n_s , die bei Zimmertemperatur mit LEED-Messungen beobachtet wird, für die untersuchten Wolfram (110) Vizinalflächen.

Diese Gleichung gilt im gesamten untersuchten Temperaturbereich von 2200 bis 2800 K. In Abb. 4.7 ist die wahre Austrittsarbeit $\phi_{hk0}(T)$ über $n_{s,hk0}$ für $T = 2300$ K aufgetragen. Man kann in diesem linearen Zusammenhang zwischen der Austrittsarbeit und der Stufendichte einen Hinweis darauf vermuten, daß die Stufenstruktur der Vizinalflächen auch noch im Temperaturbereich der vorliegenden Messungen (2200...2800 K) vorhanden ist. Dieser Punkt wird im folgenden Kapitel noch ausführlich diskutiert werden.

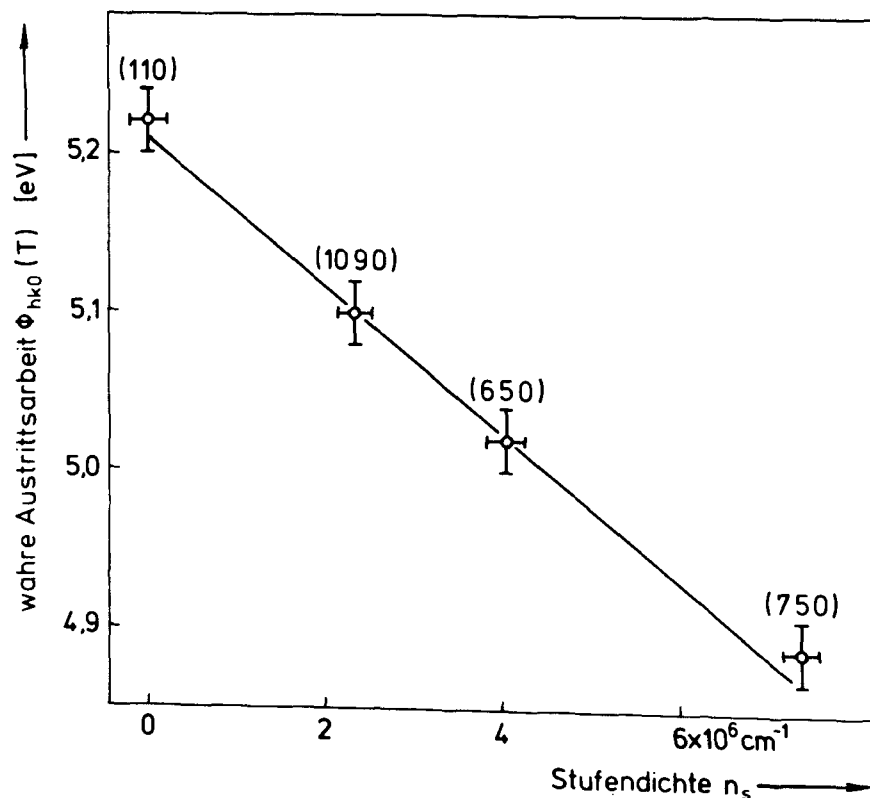


Abbildung 4.7

Zusammenhang zwischen der wahren Austrittsarbeit $\phi_{hk0}(T)$ für 2300 K und der Stufendichte n_s , die bei Zimmertemperatur mit LEED-Messungen beobachtet wird, für die untersuchten Wolfram (110) Vizinalflächen der [001] Zone.

Die Abbildungen 4.8 und 4.9 zeigen die Richardson-Geraden für (10 9 1) bzw. (15 15 2) Flächen von Wolfram. In Tabelle 4.4 sind die aus den Richardson-Geraden ermittelten Werte für ϕ^* , A^* , $d\phi/dT$ und $\phi(T)$ für die (10 9 1), (15 15 2) und (650) Fläche sowie die (110) Fläche zusammengestellt. Diese Vizinalflächen besitzen ungefähr den gleichen Neigungswinkel gegen die (110) Fläche; sie unterscheiden sich in ihrer Zugehörigkeit zu verschiedenen kristallographischen Zonen. Die Richardson-Austrittsarbeit ϕ^* , die wahre Austrittsarbeit $\phi(T)$ und der Temperaturkoeffizient $d\phi/dT$ nehmen für alle drei Flächen gegenüber der (110) Fläche ab und zwar in der Reihenfolge (10 9 1) $\rightarrow$ (15 15 2) $\rightarrow$ (650).

Tabelle 4.4: Richardson-Konstanten, wahre Austrittsarbeit und Temperaturkoeffizienten der Austrittsarbeit für die (110) Fläche und drei Wolfram (110) Vizinalflächen, die etwa den gleichen Neigungswinkel aufweisen, aber zu verschiedenen kristallographischen Zonen gehören.

Fläche	ϕ^* [eV]	A^* [$\text{Acm}^{-2}\text{K}^{-2}$]	$d\phi/dT$ [10^{-4}eV/K]	$\phi(T)$ für 2300 K [eV]
(110)	$5,75 \pm 0,02$	1733 ± 180	$-(2,30 \pm 0,09)$	$5,22 \pm 0,02$
(10 9 1)	$5,54 \pm 0,02$	1249 ± 87	$-(2,02 \pm 0,06)$	$5,08 \pm 0,02$
(15 15 2)	$5,44 \pm 0,03$	842 ± 101	$-(1,68 \pm 0,10)$	$5,05 \pm 0,02$
(650)	$5,30 \pm 0,02$	483 ± 39	$-(1,20 \pm 0,07)$	$5,02 \pm 0,02$

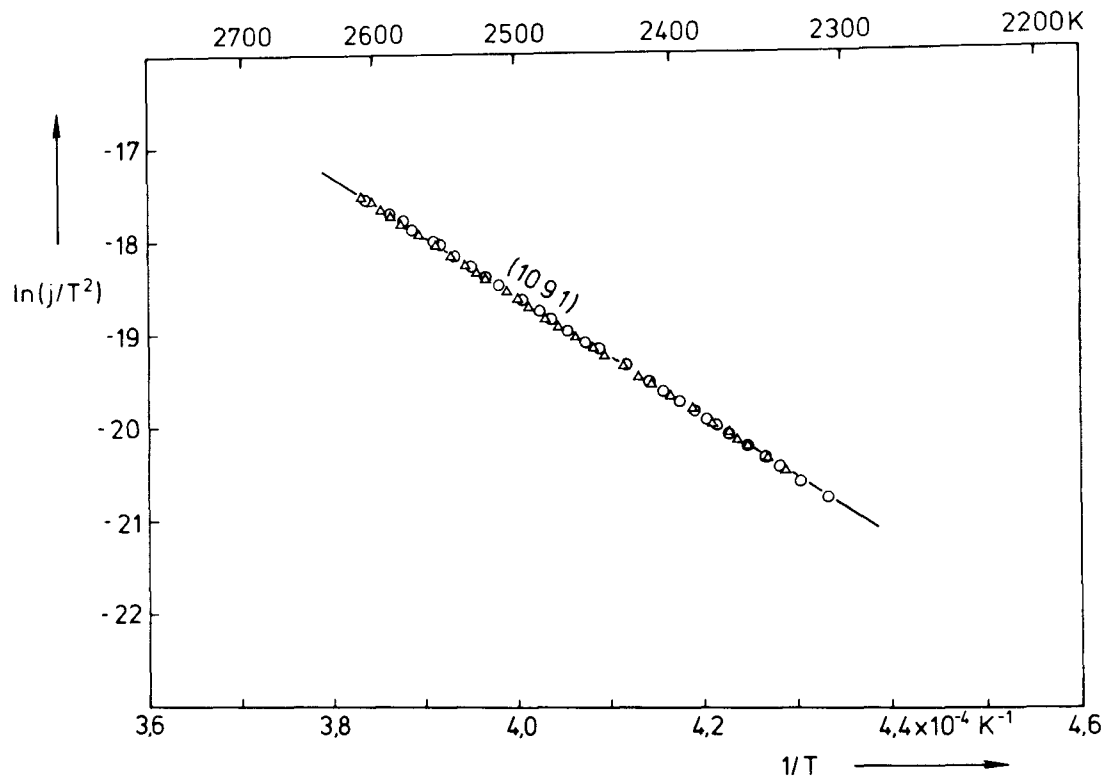


Abbildung 4.8
Richardson-Gerade für die (10 9 1) Fläche von Wolfram.

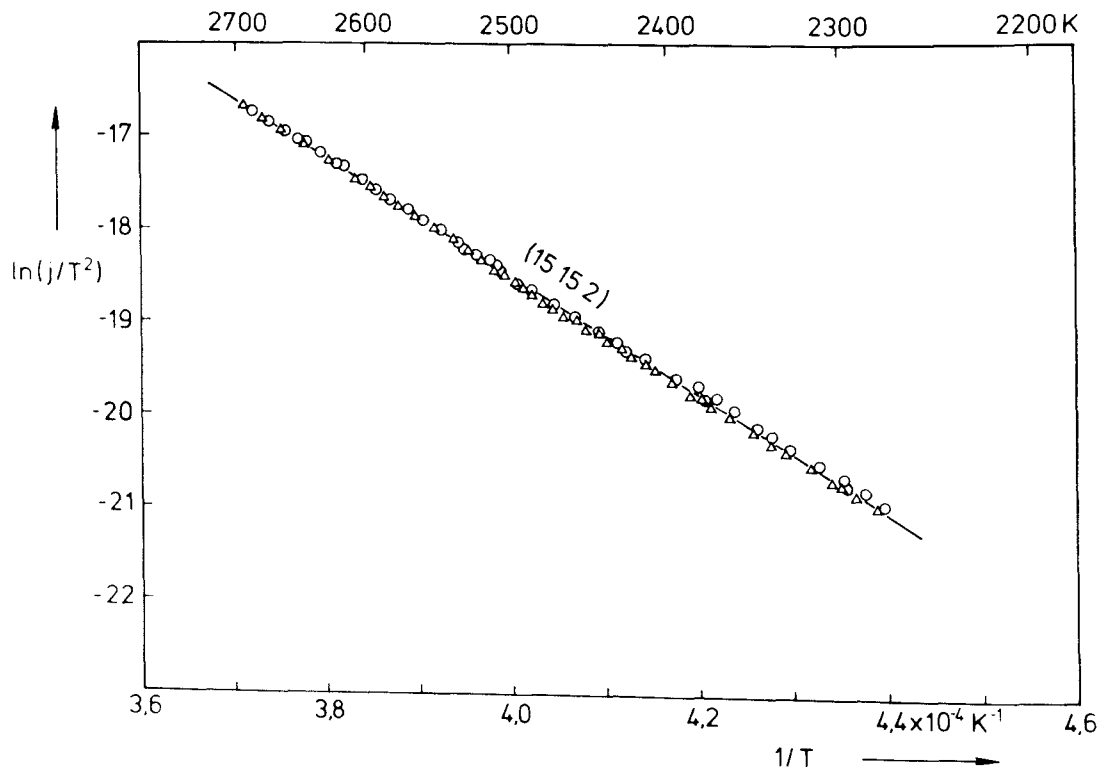


Abbildung 4.9
Richardson-Gerade für die (15 15 2) Fläche von Wolfram.

5. Diskussion der Ergebnisse

5.1 (110) Fläche von Wolfram

Für hochindizierte Wolframoberflächen liegen in der Literatur nur wenige Messungen der Austrittsarbeit vor. So gibt es z.B. Austrittsarbeitsmessungen von hochindizierten Wolframoberflächen der [110] Zone an dünnen Drähten /48/. Die Austrittsarbeit von polykristallinen Wolfram-Oberflächen mit einer Vorzugsorientierung in der Nähe der (100) Fläche wurde von Körner /49/ untersucht. Für die speziellen hochindizierten Flächen, deren Austrittsarbeiten in der vorliegenden Arbeit gemessen wurden, gibt es keine Vergleichswerte in der Literatur. Einen Vergleich dieser Messungen mit denen anderer Autoren ist nur für die ebenfalls gemessene (110) Fläche möglich. Als Grundlage für die folgende Diskussion sind in Tabelle 5.1 neuere Austrittsarbeitwerte für die (110) Fläche von Wolfram zusammengestellt, die mit Hilfe von thermionischer Emission gemessen und nach dem Verfahren der Richardson-Geraden ausgewertet wurden.

Die in dieser Arbeit gemessenen Werte $\phi^* = 5,75 \pm 0,02$ eV, $A^* = 1733 \pm 180 \text{ A cm}^{-2} \text{ K}^{-2}$ und $d\phi/dT = -2,3 \times 10^{-4}$ eV/Grad für die (110) Fläche von Wolfram liegen deutlich über den Werten der anderen Autoren. Während die bisher publizierten Werte für die Richardson-Austrittsarbeit ϕ^* innerhalb von 10% übereinstimmen, unterscheiden sie sich in den Richardson-Konstanten A^* und damit in den gemessenen Temperaturkoeffizienten der Austrittsarbeit etwa um den Faktor 3 von einander. Bevor eine Erklärung für die hier gefundenen größeren Werte gegeben wird, sollen noch die Werte einer anderen Meßgröße, der wahren Austrittsarbeit $\phi(T)$, bei $T = 2300$ K miteinander verglichen werden. Die wahre Austrittsarbeit $\phi(T)$ hängt mit der Richardson-Austrittsarbeit über die Beziehung

$$(5.1) \quad \phi(T) = \phi^* + T d\phi/dT$$

zusammen (vergl. Abschnitt 3.3). Die aus ϕ^* und $d\phi/dT$ berechneten Werte für $\phi(T)$ sind in der letzten Spalte von Tabelle 5.1

Tabelle 5.1: Neuere thermionische Messungen der Richardson-Austrittsarbeit ϕ^* , der Richardson-Konstanten A^* und des Temperaturkoeffizienten der Austrittsarbeit $d\phi/dT$ für die (110) Fläche von Wolfram sowie die daraus berechnete wahre Austrittsarbeit $\phi(T)$ für 2300 K.

Autor	Ref.	ϕ^* [eV]	A^* [Acm ⁻² K ⁻²]	$d\phi/dT$ [10 ⁻⁴ eV/K]	$\phi(T)$ für 2300 K [eV]
Sytaya et al. (1962)	/50/	5,30±0,06	~240 ⁺)	- 0,6	5,16
Sultanov (1964)	/51/	5,33±0,03	~600 ⁺)	- 1,4 ⁺)	5,01
Fine et al. (1965)	/52/	5,18±0,08	770±90 ⁺)	-(1,6±0,1) ⁺)	4,81
Azizov und Shuppe (1966)	/33/	5,40±0,05	~400 ⁺)	- 1,0 ⁺)	5,17
Gardner et al. (1971)	/48/	5,0± 0,2	120..700	<-1,5 ⁺)	4,66..5,0
Diese Arbeit	K-U	5,75±0,02	1733±180	-(2,3±0,09)	5,22

+)
Diese Werte wurden aus Angaben in der betreffenden Publikation berechnet.

angegeben. In der vorliegenden Arbeit wird eine wahre Austrittsarbeit $\phi_{110}(T)$ von 5,22 eV für $T = 2300$ K gemessen. Dieser Wert stimmt recht gut mit den von Sytaya et al. /50/, wie auch von Azizov und Shuppe /33/ gemessenen Werten für $\phi(T)$ überein. Der wesentliche Unterschied zwischen diesen zitierten Messungen und denen hier, besteht also nicht in den Werten für die wahre Austrittsarbeit $\phi(T)$, sondern in der unterschiedlichen Änderung der Austrittsarbeit mit der Temperatur. In dieser Arbeit wurde $d\phi/dT = -2,3 \times 10^{-4}$ eV/Grad gemessen, während die beiden anderen Autoren Werte von -6×10^{-5} eV/Grad bzw. -1×10^{-4} eV/Grad angeben. Der hier gemessene sehr große Wert von $1733 \text{ Acm}^{-2}\text{K}^{-2}$ für die Richardson-Konstante A^* bewirkt wegen der Beziehung

$$(5.2) \quad A^* = A(1-\bar{r}) \exp \left(-\frac{1}{k} \frac{d\phi}{dT} \right)$$

den großen Temperaturkoeffizienten $d\phi/dT$ von $-2,3 \times 10^{-4}$ eV/Grad, der bei etwa gleicher wahrer Austrittsarbeit $\phi(T)$ nach Gleichung (5.1) zu dem etwa 4/10 eV größeren Wert von ϕ^* führt. Werte des Temperaturkoeffizienten der Austrittsarbeit dieser Größe werden auch bei anderen Metallen (z.B. $d\phi/dT = -1,7 \times 10^{-4}$ eV/Grad für die (111), (100) und (110) Fläche von Nickel /53/) gefunden und sind auch mit theoretischen Abschätzungen in Übereinstimmung. Die einzelnen Beiträge zur Änderung der Austrittsarbeit und ihre Größenordnung wurden von Herring und Nichols /54/ diskutiert. Ihre Ergebnisse sind in Tabelle 5.2 zusammengestellt. Die beiden größten Beiträge zu $d\phi/dT$ haben wahrscheinlich entgegengesetzte Vorzeichen und sind von der Größenordnung einiger Boltzmann-Konstanten ($k = 8,62 \times 10^{-5}$ eV/Grad). Daher sollte $d\phi/dT$ für saubere Oberflächen auch von dieser Größenordnung sein. Der hier gemessene Wert von $d\phi/dT$ für die (110) Fläche ist etwa $-3k$ und liegt daher noch im Rahmen der abgeschätzten Größenordnung.

Eine große Änderung der Austrittsarbeit mit der Temperatur kann durch eine temperaturabhängige Bedeckung der Oberfläche mit Verunreinigungen vorgetäuscht werden. Bei Wolfram sind als hauptsächliche Verunreinigungen Sauerstoff und Kohlenstoff zu

Tabelle 5.2: Beiträge zu $d\phi/dT$ nach Herring und Nichols /54/.

Ursache für den Beitrag	Wahrscheinliche Größenordnung des Beitrages
Haupteffekt durch thermische Ausdehnung	wahrscheinlich positiv; für hochschmelzende Metalle einige k 's
Änderung des inneren elektrostatischen Potentials durch Gitterschwingungen	wahrscheinlich negativ; von der Größe weniger k 's
Änderung des chemischen Potentials durch Gitterschwingungen	wahrscheinlich nur ein Bruchteil von k für die meisten Metalle mit d-Schalen
Änderung des Oberflächendipolmoments durch die Temperatur	wahrscheinlich negativ und nur ein Bruchteil von k
Änderung der spezifischen Wärme mit der Temperatur	kann beide Vorzeichen haben; wahrscheinlich aber vernachlässigbar, außer wenn das Fermi-Niveau sehr nahe am oberen oder unteren Bandrand liegt
Effekte höherer Ordnung durch thermische Ausdehnung	wahrscheinlich vernachlässigbar

nennen. Von Sauerstoff /55/ ist bekannt, daß ein Flashen der (110) Oberfläche auf 2000 K ihn beseitigt. Da in dieser Arbeit oberhalb von 2200 K gemessen wurde, waren die Oberflächen der untersuchten Proben höchstwahrscheinlich frei von Sauerstoff. Es ist anzunehmen, daß dies auch bei den anderen in Tabelle 5.1 zitierten thermionischen Austrittsarbeytmessungen der Fall war. In bezug auf Kohlenstoff sind die hier beschriebenen Messungen dagegen wahrscheinlich die ersten, bei denen die Proben weitgehend oder völlig von dieser Substanz frei waren (unter Verwendung des in Abschnitt 3.5.2 angegebenen Verfahrens zur Kohlenstoff-Verarmung nach Besocke /44/). Aus diesen Gründen sollte man ausschließen können, daß das hier gemessene große $d\phi/dT$ durch Verunreinigungen verursacht wird.

Weiter folgt aus den in dieser Arbeit durchgeführten Messungen der Austrittsarbeit in Abhängigkeit vom Neigungswinkel gegen die (110) Fläche für die Flächen der [001] Zone, daß die Richardson-Austrittsarbeit ϕ^* etwa pro Grad Abweichung von der (110) Fläche längs dieser Zone um 0,07 eV abnimmt. Auch der Temperaturkoeffizient ist für die (110) Fläche am größten; er nimmt auf Vizinalflächen der (110) Fläche ab. Hieraus folgt, daß Abweichungen in der Orientierung der Probenoberfläche zu kleineren Werten für ϕ^* und $d\phi/dT$ führen. Aus diesem Grund sind die in den zum Vergleich herangezogenen Arbeiten gemachten Angaben über die durchgeführte Probenorientierung in Tabelle 5.3 zusammengestellt. Man erkennt an Hand dieser Tabelle, daß in den dort zitierten Arbeiten auf eine genaue Orientierung kein großer Wert gelegt wurde, weil in diesem Fall der Unterschied der Austrittsarbeit verschiedener Hauptflächen mehr interessierte. In den russischen Arbeiten /33,50,51/ wurde die Orientierung aus dem Auftreten von bestimmten Ätzfiguren ermittelt. Erfahrungen im hiesigen Institut /56/ mit dem Ätzen von (110) Oberflächen von Wolfram mit Murakami-Lösung ($K_3Fe(CN)_6 + KOH$) haben gezeigt, daß dies keine genaue Methode zur Orientierungsbestimmung ist. Daher sind Abweichungen von der (110) Orientierung von 2° und mehr in den drei zitierten russischen Arbeiten durchaus möglich. In der Arbeit von Fine et al. /52/ ist eine Genauigkeit von 2° angegeben. Gardner et al. /48/ haben ihre

Tabelle 5.3: Angaben über Probengeometrie, Kristallorientierung und Temperaturmessung der in Tabelle 5.1 zusammengestellten Arbeiten.

Ref.	Probengeometrie	Kristallorientierung		Temperaturmessung		
		Methode	Genauigkeit	Meßgerät	Meßbereich	Genauigkeit
/50/	ebene Oberfläche	Ätzfiguren	?	Pyrometer	2000-2500 K	?
/51/	Halbkugel	Ätzfiguren	?	Pyrometer und W-Ir	2050-2350 K	?
/52/	Bändchen	Laue-Aufnahme	$<2^{\circ}$	Pyrometer	1800-2200 K	?
/33/	ebene Oberfläche	Ätzfiguren	?	W-Ir + W-Re	2050-2350 K	?
/48/	dünner Draht	Drahtachse ungefähr parallel [110]		?	<2000 K	?
K-U	ebene Oberfläche	Laue-Aufnahme	$\pm 0,25^{\circ}$	Quotienten- pyrometer	2200-2800 K	$\pm 0,5\%$

Probe aus einem dünnen polykristallinen Draht hergestellt, indem sie den Draht unter mechanischer Beanspruchung getempert haben. Dabei rekristallisiert der Draht so, daß die $[110]$ Richtung ungefähr parallel zur Drahtachse verläuft. Auch hierbei sind Abweichungen von 2° wahrscheinlich. Dagegen wurden in dieser Arbeit die Proben mit einer Abweichung von weniger als $0,25^\circ$ von der gewünschten Orientierung mit dem in Abschnitt 3.5.1 beschriebenen Verfahren orientiert und präpariert. Der hier gemessene größere Wert für ϕ^* kann also teilweise durch die genauere Orientierung der (110) Fläche erklärt werden.

Einen weiteren sehr starken Einfluß auf die Größe von ϕ^* und $d\phi/dT$ hat die Temperaturmessung. Auf diesen Punkt wurde besondere Sorgfalt gelegt. Durch die Verwendung eines Quotientenpyrometers und die aufwendige Eichung (vergl. Abschnitt 3.4.2) konnte die wahre Temperatur von Wolfram im Temperaturbereich von 2200 bis 2800 K mit einer Genauigkeit von besser als $\pm 0,5\%$ angegeben werden, während man im allgemeinen mit einfachen Pyrometern und Thermoelementen bei Temperaturen über 2000 K die wahre Temperatur realer Körper nur mit einer Genauigkeit von ± 1 bis $\pm 1,5\%$ /57/ bestimmen kann. Da in keiner der zitierten Arbeiten über besondere Anstrengungen bei der Bestimmung der wahren Temperatur (vergl. Tabelle 5.3) berichtet wurde, kann man davon ausgehen, daß die wahre Temperatur dort mit einer Unsicherheit von mehr als $\pm 1\%$ gemessen wurde. Bei einer solchen Unsicherheit lassen sich Unterschiede zwischen den gemessenen Temperaturkoeffizienten von der Größe der Boltzmann-Konstanten k leicht erklären.

Da die vorliegenden Messungen bei höheren Temperaturen als bei den zum Vergleich zitierten Autoren durchgeführt wurden, soll ein möglicher Einfluß einer thermischen Aufräuhung der Oberfläche auf die Austrittsarbeit abgeschätzt werden. Nach der Theorie von Burton, Cabrera und Frank /58/ bilden sich auf der glatten (110) Fläche bis zu einer bestimmten kritischen Temperatur, die für dichtgepackte Oberflächen ungefähr gleich oder größer als die Schmelztemperatur ist, keine Stufen infolge von thermischen Schwankungserscheinungen. Da die Bildungs-

energie von Halbkristalllagen (Kinks) und Adatomen größer als diejenige von Stufen ist, kann man den Schluß ziehen, daß es auf der (110) Fläche von Wolfram bei den vorliegenden Messungen zu keiner Aufrauung der Oberfläche kommen sollte.

Die vorliegenden Messungen zeigen, daß die Richardson-Austrittsarbeit ϕ^* , die wahre Austrittsarbeit $\phi(T)$ und der Temperaturkoeffizient $d\phi/dT$ vom Neigungswinkel der Wolfram (110) Vizi-nalflächen gegen die (110) Fläche abhängen und daß diese Größen für die (110) Orientierung Maxima besitzen. Die in der vorliegenden Arbeit gemessene wahre Austrittsarbeit der (110) Fläche ist größer als der von anderen Autoren angegebene Wert; sie unterscheidet sich aber von den Messungen von Sytaya /50/ sowie Azizov und Shuppe /33/ nur wenig. Dieser größere Wert der wahren Austrittsarbeit der (110) Fläche kann als Folge der genaueren Probenorientierung in der vorliegenden Arbeit angesehen werden. Diese Überlegungen gelten gleichermaßen für den Temperaturkoeffizienten $d\phi/dT$. Die größere wahre Austrittsarbeit und der größere gemessene Temperaturkoeffizient $d\phi/dT$ machen wegen (5.1) auch den großen Wert der Richardson-Austrittsarbeit ϕ^* der (110) Fläche verständlich.

Die scheinbare oder Richardson-Austrittsarbeit ϕ^* ist keine physikalisch definierte Größe; die "richtigen" physikalischen Größen sind die wahre Austrittsarbeit $\phi(T)$ und ihr Temperaturkoeffizient $d\phi/dT$. Nach (5.1) sieht es zwar so aus, als ob ϕ^* die wahre Austrittsarbeit für $T=0$ wäre. Dies ist sicherlich nicht richtig, denn es würde bedeuten, daß der bei hohen Temperaturen gemessene Temperaturkoeffizient $d\phi/dT$ bis zum absoluten Nullpunkt den gleichen Wert behielte. Die nicht-physikalische Größe ϕ^* stand trotzdem bei der vorangehenden Diskussion im Vordergrund, weil sie einmal die eigentliche Meßgröße bei der Auswertung nach dem Verfahren der Richardson-Geraden darstellt und weil es in der Literatur allgemeiner Brauch ist, die scheinbare Austrittsarbeit ϕ^* anzugeben. Es wäre in solchen Fällen physikalisch vernünftiger, von diesem Brauch abzugehen und stattdessen die wahre Austrittsarbeit und ihren Temperaturkoeffizienten sowie den zugehörigen Temperaturbereich anzugeben.

5.2 Einfluß der Stufendichte

Die (10 9 0), (650) und (750) Flächen gehören zur gleichen kristallographischen Zone, der [001] Zone; sie unterscheiden sich in ihrem Neigungswinkel gegen die (110) Fläche. Untersuchungen mit LEED (vergl. Kapitel 4) hatten gezeigt, daß diese Flächen bei Zimmertemperatur gestufte Oberflächen aufweisen. Aus diesem Grund wurde die bei hohen Temperaturen gemessene Richardson-Austrittsarbeit ϕ^* und die wahre Austrittsarbeit $\phi(T)$ über der bei Zimmertemperatur gefundenen Stufendichte n_s aufgetragen (Abb. 4.6 und 4.7). Dabei ergab sich ein linearer Zusammenhang zwischen ϕ^* und n_s bzw. $\phi(T)$ und n_s .

Für die Interpretation dieses Ergebnisses ist es von entscheidender Bedeutung zu wissen, wie sich die Struktur der bei Zimmertemperatur gestuften Oberflächen zu den hohen Meßtemperaturen hin ändert. Es ist ein experimenteller Befund von Besocke und Wagner /47/, daß eventuell auftretende Änderungen reversibel sein müssen. Denn diese Autoren beobachteten an den untersuchten Vizinalflächen nach einem Flashen auf 2800 K für gestufte Oberflächen typische LEED-Bilder, unmittelbar nachdem die Proben auf etwa 1000 K abgekühlt sind. (Erst dann überstrahlen die glühenden Proben die LEED-Bilder nicht mehr.) Als reversible Prozesse, die sich auf den gestuften Oberflächen beim Hochheizen abspielen könnten, kämen eine Aufrauhung der Kanten und die Bildung von Adatomen auf den Terrassen infrage. Die Bildung von Kinks wurde nach dem "pairwise bond" Modell /59/ und der Theorie von Burton, Cabrera und Frank /8/ für die dichtgepackten Kanten parallel zur $[\bar{1}11]$ Richtung auf der (110) Fläche von Wolfram bei 2800 K abgeschätzt. Durch Abzählen der abgebrochenen und eingegangenen Bindungen zu nächsten Nachbarn bei der Bildung von Kinks erhält man eine Bildungsenergie W_K von 24 kcal/Mol. Das Verhältnis von Kinks n_K zu Stufenatomen q berechnet sich nach /8/ zu

$$(5.3) \quad \frac{n_K}{q} = \exp(-W_K/RT).$$

Für 2800 K ergibt sich ein Verhältnis von 0,013; d.h. auf etwa 75 Kantenatome kommt ein Kink. Die Bildungsenergie von Adatomen auf der (110) Fläche beträgt nach /60/ etwa 49 kcal/Mol. Das Verhältnis von Adatomen zu Oberflächenatomen ergibt sich auch wieder nach einer Gleichung vom Typ (5.3); es hat bei 2800 K den Wert $1,5 \times 10^{-4}$; d.h. auf 6600 Oberflächenatome kommt ein Adatom. Eine Abschätzung der möglichen reversiblen Prozesse, nämlich der Bildung von Kinks und Adatomen, ergibt also im Rahmen der BCF-Theorie so kleine Werte für die Zahl von Kinks und Adatomen bei der größten verwendeten Temperatur, daß hier- nach auch bis zu diesen Temperaturen keine merkliche Störung der Stufenstruktur auftreten sollte.

Aufgrund der vorangegangenen Überlegungen können daher die Vizinalflächen der [001] Zone auch bei hohen Temperaturen als gestufte Oberflächen mit gleicher Kantenstruktur aber unterschiedlicher Stufendichte charakterisiert werden. Da eine lineare Abnahme der wahren Austrittsarbeit $\phi(T)$ in Abhängigkeit von der Stufendichte n_s für die (10 9 0), (650) und (750) Fläche (Abb. 4.7) gemessen wurde und sich diese Flächen nur in der Zahl der Stufen unterscheiden, müssen die Stufen für die Änderung der Austrittsarbeit verantwortlich sein. Stufen auf der Oberfläche bewirken also eine Änderung des Oberflächenbeitrages zur Austrittsarbeit. Der Oberflächenbeitrag zur Austrittsarbeit wird, wie in Abschnitt 2.2 gezeigt wurde, durch einen Potentialsprung an der Oberfläche entsprechend einer Dipolschicht verursacht. In diesem Bild sind alle Oberflächenatome mit einem elektrischen Dipolmoment verknüpft. Die lineare Absenkung der Austrittsarbeit mit wachsender Stufendichte gegenüber der glatten (110) Fläche kann man in diesem Modell nun dadurch erklären, daß jedes Stufenatom ein zusätzliches Dipolmoment besitzt. Dieses Dipolmoment kann man aus der Abhängigkeit der wahren Austrittsarbeit ϕ_{hk0} z.B. für 2300 K von der Stufendichte $n_{s,hk0}$

$$(5.4) \quad \phi_{hk0} = \phi_{110} - 4,45 \times 10^{-8} n_{s,hk0} \text{ [ev]}$$

und der Helmholtz-Gleichung berechnen, die die Austritts-
arbeitsänderung $\Delta\phi$ durch eine Dipolschicht beschreibt:

$$(5.5) \quad \Delta\phi = -4\pi e \cdot 300 \cdot mN \text{ [eV]}.$$

In (5.5) bedeutet m das Dipolmoment eines Kantenatoms in elektrostatischen Einheiten und N die Flächendichte der Kantenatome. Es ergibt sich bei 2300 K ein Dipolmoment von 0,37 Debye pro Gitterkonstante für Kanten parallel zur [001] Richtung. Dieser Wert ist in guter Übereinstimmung mit einem von Besocke und Wagner /61/ angegebenen mittleren Dipolmoment von 0,3 D für ein Kantenatom auf der (110) Fläche von Wolfram.

Das in dieser Arbeit erhaltene Ergebnis, wonach sich die Austrittsarbeit linear mit der Stufenzahl ändert, also proportional mit dem Sinus des Neigungswinkels gegen die zugehörige niedrigindizierte Fläche, steht im Widerspruch zu den Messungen von Körner /49/ an Wolfram (100) Vizinalflächen. Diese wurden an einem rekristallisiertem Wolframband durchgeführt, das aus einer statistischen Verteilung von Kristalliten bestand, deren Oberfläche (100) Vizinalflächen waren. Körner brauchte zur statistischen Auswertung seiner Messungen einen Ansatz der Austrittsarbeitsänderung in Abhängigkeit vom Neigungswinkel α gegen die (100) Fläche. Er betrachtete die beiden Ansätze $\Delta\phi \sim -|\alpha|$ und $\Delta\phi \sim -\alpha^2$. Er schloß dann aus der besseren Übereinstimmung des parabolischen Ansatzes mit seinen Messungen, daß die Austrittsarbeit von Wolfram (100) Vizinalflächen proportional zum Quadrat des Neigungswinkels abnehme. Es ist anzunehmen, daß es für das Ausbilden von gestuften Oberflächen keine Rolle spielen kann, ob es sich um Wolfram (100) oder (110) Vizinalflächen handelt; insofern ist das Ergebnis von Körner von den in dieser Arbeit gewonnenen Erkenntnissen her nicht zu verstehen. Körner verwendet im übrigen auch nicht das Bild der gestuften Oberflächen.

Auch für den Temperaturkoeffizienten $d\phi/dT$ der Austrittsarbeit der untersuchten Vizinalflächen der [001] Zone besteht ein Zusammenhang mit der Stufendichte; $d\phi/dT$ nimmt mit wachsender

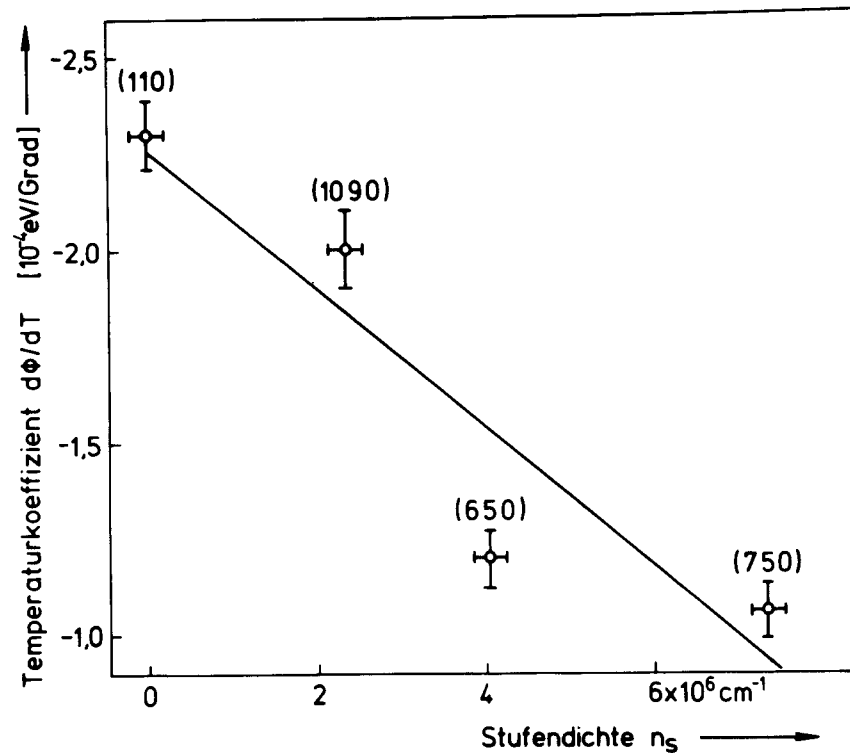


Abbildung 5.1

Änderung des Temperaturkoeffizienten $d\phi/dT$ der Austrittsarbeit von Wolfram mit der Stufendichte n_s längs der $[001]$ Zone.

Stufendichte n_s ab (Abb. 5.1). Dieser Zusammenhang sollte linear sein, weil sowohl die Richardson-Austrittsarbeit ϕ_{hk0}^* wie auch die wahre Austrittsarbeit $\phi_{hk0}(T)$ eine solche lineare Abhängigkeit von der Stufendichte n_s zeigen und alle drei Größen durch Gleichung (5.1) linear miteinander verknüpft sind.

5.3 Einfluß der Kantenstruktur

Die (10 9 1), (15 15 2) und (650) Fläche haben alle etwa den gleichen Neigungswinkel ($5,2 \dots 5,4^\circ$) gegen die (110) Fläche. Aus den LEED-Untersuchungen ist bekannt, daß auch diese Vizinflächen bei Zimmertemperatur gestufte Oberflächen besitzen. Sie besitzen daher ungefähr eine gleiche Anzahl von Stufen (vergl. Tabelle 4.2). Sie unterscheiden sich aber in ihrer

Orientierung und damit in der Struktur ihrer Stufen. Abb. 5.2 zeigt Modellbilder der drei Kantenstrukturen. Die Kanten auf der (10 9 1) Fläche laufen parallel zur $[\bar{1}11]$ Richtung und sind dicht gepackt. Auf der (15 15 2) Fläche sind die Kanten parallel zur $[\bar{1}10]$ Richtung. Diese Struktur sieht sehr offen aus. Die Kanten auf der (650) Fläche laufen parallel zur $[001]$ Richtung. Hier findet man die tiefsten Einschnitte in der Kante. Aus den gleichen Gründen, wie sie im vorangehenden Abschnitt dargelegt wurden, bleiben diese gestuften Oberflächen bis zur höchsten Meßtemperatur von 2800 K im wesentlichen erhalten. Diesen verschiedenen Kantenstrukturen sollten im verwendeten Modell merklich verschiedene Dipolmomente entsprechen. Es werden aber nur geringe Unterschiede in der wahren Austrittsarbeit und damit nach (5.5) in den zugehörigen Kantendipolmomenten (Tabelle 5.4) dieser drei Flächen gemessen. Größere Unterschiede treten dagegen im Temperaturkoeffizienten $d\phi/dT$ auf. Im Rahmen des im folgenden Kapitel vorgeschlagenen Modells

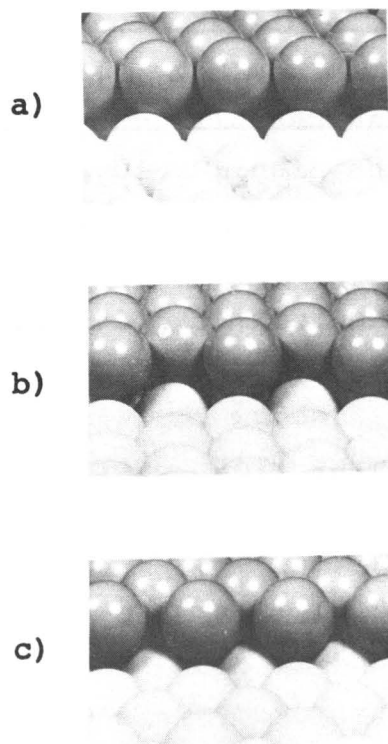


Abbildung 5.2
Modellbilder der Kantenstrukturen. Kante parallel zu a) $[\bar{1}11]$,
b) $[\bar{1}10]$ und c) $[001]$.

zur Berechnung des Dipolmoments eines Kantenatoms war es in einfacher Weise nicht möglich, den Temperaturkoeffizienten zu berücksichtigen. Die gemessenen Werte der wahren Austrittsarbeit und des Temperaturkoeffizienten dieser drei Flächen gleicher Stufendichte wurden bereits im vorigen Kapitel in Tabelle 4.4 vorgestellt.

Tabelle 5.4: Dipolmomente für verschiedene Kantenstrukturen gestufter Wolfram (110) Vizinalflächen bezogen auf eine Kantenlänge einer Gitterkonstanten von Wolfram. Diese Werte wurden aus der Differenz der wahren Austrittsarbeit für 2300 K zwischen der (110) Fläche und den untersuchten Vizinalflächen berechnet.

Kante parallel	Dipolmoment [D]
$[\bar{1}11]$	$0,29 \pm 0,04$
$[\bar{1}10]$	$0,34 \pm 0,04$
$[001]$	$0,37 \pm 0,03$

6. Berechnung des Dipolmoments eines Stufenatoms

Im vorangegangenen Kapitel konnte die lineare Änderung der Austrittsarbeit von gestuften Wolfram (110) Vizinalflächen mit der Stufenzahl dadurch erklärt werden, daß jedem Stufenatom ein elektrisches Dipolmoment zugeordnet wurde. In diesem Kapitel soll dieses Dipolmoment berechnet werden. Dazu wird von dem von Steiner und Gyftopoulos /62/ gegebenem Konzept der Elektronegativität von Oberflächenatomen von Metallen ausgegangen. Dieses Konzept hat bei der Berechnung der Orientierungsabhängigkeit der Austrittsarbeit nach der halbempirischen Formel (6.4) sehr große Erfolge gezeigt (vergl. Tabelle 2.1). Von Butz und Wagner /63/ wurde diese Elektronegativitätsdefinition auf Stufenatome erweitert und unter Verwendung einer empirischen Formel von Pauling /64/ den Bindungsorbitalen von Oberflächenatomen ein bestimmter ionogener Charakter zugeordnet. Aus der Ionizität, dem an der Bindung teilnehmenden Bruchteil der Valenzelektronen, und der Entfernung der Atome in dieser Bindung kann man das resultierende Dipolmoment senkrecht zur Oberfläche berechnen. Das zusätzliche Dipolmoment durch die Stufen bekommt man dadurch, daß von dem resultierenden Dipolmoment für die gestuften Oberflächen das für die glatte Oberfläche subtrahiert wird. Die Grundlagen für diese Berechnung sollen im folgenden beschrieben werden.

Die Elektronegativität ist nach Pauling "das Bestreben eines Atoms in einer Verbindung, Elektronen anzuziehen". Dieses Konzept der Elektronegativität wurde mit Erfolg in der Chemie angewandt. Es herrschte lange Zeit Verwirrung über die physikalische Bedeutung und die Einheiten der Elektronegativität. Gyftopoulos und Hatsopoulos /65/ gaben 1968 eine quantenstatistische Definition der Elektronegativität. Sie definieren die Elektronegativität für Atome im thermodynamischen Gleichgewicht als das negative elektrochemische Potential $\bar{\mu}_0$ ohne äußeres elektrisches Feld. Diese Definition der Elektronegativität führt zahlenmäßig zum gleichen Ergebnis, wie die von Mulliken /66/ eingeführte Elektronegativität. Steiner und

Gyftopoulos erweiterten diese Definition der Elektronegativität χ auch auf Moleküle, Festkörper und Oberflächenatome. Hiernach ist also

$$(6.1) \quad \chi = - \bar{\mu}_O .$$

Wenn man diese Definition mit der Definition der "wahren" Austrittsarbeit ϕ nach Gleichung (2.2) vergleicht, so folgt

$$(6.2) \quad \phi = \chi .$$

Da die Elektronegativität eine Eigenschaft der Valenzorbitale der Atome ist, geben Steiner und Gyftopoulos aufgrund der Gleichheit von Elektronegativität und Austrittsarbeit ein anderes Modellbild für die Austrittsarbeit an als jenes, das in Abschnitt 2.1 benutzt wurde. Sie nehmen an, daß die emittierten Elektronen aus Valenzen von Oberflächenatomen stammen, deren Energiezustände durch die kollektive Wechselwirkung aller Atome des Metalls auf das betrachtete Oberflächenatom bestimmt sind. In ihrem Bild definieren sie als Austrittsarbeit diejenige Arbeit, die man aufwenden muß, um ein Valenzelektron eines Oberflächenatoms nach außen zu bringen, ohne daß sich dadurch der Energiezustand des betreffenden Oberflächenatoms aufgrund der kollektiven Wechselwirkung ändert. Steiner und Gyftopoulos führen somit die Berechnung der Austrittsarbeit von Metallen auf die Berechnung der Elektronegativität χ_s von Oberflächenatomen zurück

$$(6.3) \quad \phi = \chi_s .$$

Damit ist aber noch nichts gewonnen, weil sich eine quantenstatistische Berechnung der Elektronegativität von den Grundlagen her genauso schwierig gestaltet wie eine selbstkonsistente Berechnung der Austrittsarbeit. Aus diesem Grund benutzen Steiner und Gyftopoulos eine von Gordy /67/ für die Elektronegativität angegebene empirische Formel:

$$(6.4) \quad \chi = 0,98 \frac{v+1}{r} + 1,57 \text{ [eV]} .$$

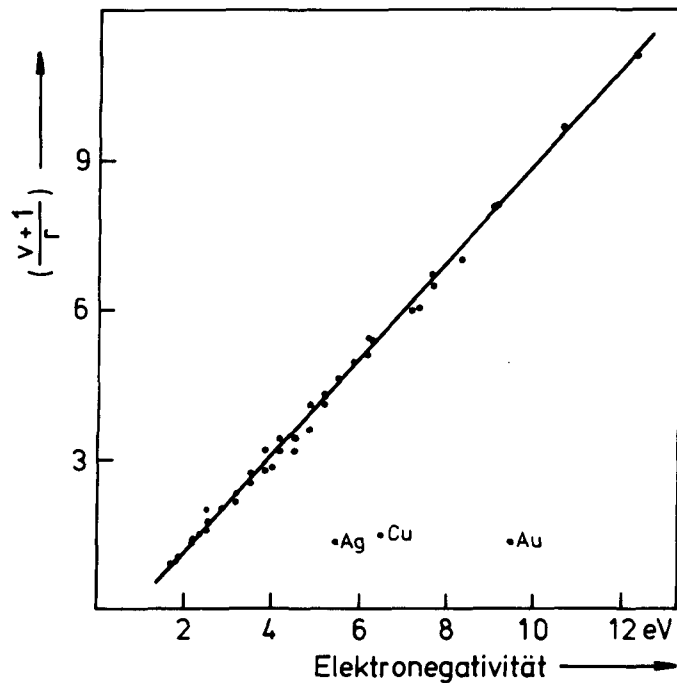


Abbildung 6.1

Experimentelle Werte der Elektronegativität χ als Funktion von $(v+1)/r$ für über 40 Elemente. (Nach Gordy /67/).

Darin bedeutet v die Zahl der Elektronen pro Atom, welche an den Bindungen teilnehmen; r ist der kovalente Radius. Diese Formel wurde von Gordy aus den vorhandenen Daten für die Elektronegativität von Atomen in stabilen Molekülen gewonnen. Gleichung (6.4) war von Gordy ursprünglich in Einheiten der Paulingschen Elektronegativitätsskala angegeben; hier wurde sie mit einem von Pritchard und Skinner /68/ angegebenen empirischen Faktor von 3,15 in die Einheit Elektronenvolt umgerechnet. Gleichung (6.4) beschreibt die Elektronegativität für alle Atome mit Ausnahme von Gold, Silber und Kupfer sehr gut (vergl. Abb. 6.1).

Steiner und Gyftopoulos wenden diese empirische Näherung für die Elektronegativität von Atomen auf die Oberflächenatome eines Metalls an; es gilt dann

$$(6.5) \quad \chi_s = 0,98 \frac{v_s + 1}{r_m} + 1,57 \text{ [eV]} .$$

Hierin bedeutet v_s die Zahl der Elektronen pro Oberflächenatom, welche an den Bindungen teilnehmen, und r_m ist der effektive Radius der Oberflächenatome in Å.

Zur Berechnung der Oberflächenvalenz berücksichtigt man bei kubisch-raumzentrierten Kristallen nur Bindungen zu den nächsten und übernächsten Nachbarn des Oberflächenatoms und erhält

$$(6.6) \quad v_s = N_a n_a + N_b n_b.$$

Darin bedeuten N_a bzw. N_b die Zahl der nächsten bzw. übernächsten Nachbarn und n_a bzw. n_b den Bruchteil der Elektronen in den Bindungen zu den nächsten bzw. übernächsten Nachbarn des Oberflächenatoms, die sogenannten Teilbindungszahlen.

Nach Pauling /69/ gibt es einen empirischen Zusammenhang zwischen den Teilbindungszahlen n_1 bzw. n_2 und den interatomaren Abständen R_1 bzw. R_2 :

$$(6.7) \quad R_2 - R_1 = 0,26 \ln (n_1/n_2).$$

Diese Beziehung wurde von Pauling aus den verschiedenen Wertigkeiten der C-C Bindung von Äthan, Benzol, Graphit, Äthylen sowie Azetylen und den zugehörigen C-C Abständen abgeleitet.

Von den Teilbindungszahlen n_a und n_b wird weiter angenommen, daß sie an der Oberfläche die gleichen wie im Volumen sind. Man berechnet die Teilbindungszahlen aus der Wertigkeit v_m (Zahl der ungepaarten Elektronen) im Volumen. Bei kubisch-raumzentrierten Kristallen gibt es 8 nächste und 6 übernächste Nachbarn, und daher ist die Wertigkeit v_m gleich

$$(6.8) \quad v_m = 8 n_a + 6 n_b.$$

Da die Zahl der ungepaarten Elektronen v_m und die Abstände zu den nächsten und übernächsten Nachbarn bekannt sind, erhält man aus (6.7) und (6.8) die Teilbindungszahlen. Damit und mit der entsprechenden Zahl der nächsten und übernächsten Nachbarn eines Oberflächenatoms, kann man nach (6.6) die Oberflächenvalenz v_s und anschließend mit (6.5) die Elektronegativität χ_s eines Oberflächenatoms berechnen. Für nicht gleichwertige

Oberflächenatome erhält man unterschiedliche Werte der Elektronegativität.

Aus der Elektronegativitätsdifferenz zwischen nächsten und übernächsten Nachbarn kann man den Ionencharakter i der zugehörigen Bindung nach einer von Pauling /64/ angegebenen empirischen Formel

$$(6.9) \quad i = 1 - \exp [-0,0252 (\chi_1 - \chi_2)^2]$$

berechnen. Man stellt sich das Zustandekommen des Ionencharakters einer Bindung durch eine im Mittel vorhandene negative Überschußladung bei einem an der Bindung beteiligten Atome vor. Diese Überschußladung berechnet man als Produkt aus der Ionizität i und der Teilbindungszahl n der betreffenden Bindung. Das Produkt aus Überschußladung und Abstand R der Atome in der Bindung ergibt dann das zugehörige Dipolmoment

$$(6.10) \quad m = i \cdot n \cdot R .$$

Nach diesem Verfahren wurde das zusätzliche Dipolmoment, welches durch die Stufen auf den gestuften Oberflächen gegenüber der glatten Oberfläche hervorgerufen wird, als Differenz der entsprechenden resultierenden Dipolmente senkrecht zur Oberfläche berechnet. Aus dieser zusätzlichen Dipolmoment-Dichte σ erhält man dann die Austrittsarbeitsänderung $\Delta\phi$ zu

$$(6.11) \quad \Delta\phi = -4\pi e\sigma .$$

Der Gang der Rechnung soll an einem Beispiel gezeigt werden. Dazu wird der einfache Fall einer geschlossenen Kante parallel zur $|\bar{1}1\bar{1}|$ Richtung bei Wolfram betrachtet, die bei den gestuften Flächen vom Typ $\{h,h-1,1\}$ auftritt. Man kann sich die gestufte Fläche schematisch folgendermaßen hergestellt vorstellen: Auf eine glatte (110) Fläche wird von einer bestimmten Ausgangslage an eine weitere Schicht von Atomen aufgebracht.

Diese Atome sind in Abb. 6.2 punktiert. Für die folgenden Rechnungen betrachtet man nun zweckmäßig Reihen von Oberflächenatomen parallel zur Kante. In diesen Reihen sind die Oberflächenatome untereinander äquivalent, d.h. sie besitzen im betrachteten Modell die gleiche Zahl von nächsten und übernächsten Nachbarn. Zur Beschreibung einer solchen Reihe genügt also die Betrachtung eines einzelnen Atoms. Bewegt man sich nun parallel zur $[00\bar{1}]$ Richtung über die Kante hinweg, so begegnet man drei unterschiedlichen Oberflächenatomen A, B und C, die sich durch die Zahl ihrer Bindungen zu den nächsten und übernächsten Nachbarn unterscheiden. Die Oberflächenatome vom Typ A sind die normalen Oberflächenatome der (110) Fläche und haben 6 nächste und 4 übernächste Nachbarn; die Oberflächenatome vom Typ B liegen direkt unter der Stufe und haben 7 nächste und 5 übernächste Nachbarn; die Oberflächenatome vom Typ C sind die eigentlichen Kantenatome und haben 5 nächste und 3 übernächste Nachbarn. Alle Atome unter diesen Oberflächenatomen haben 8 nächste und 6 übernächste Nachbarn, wie ein normales Atom im Volumen.

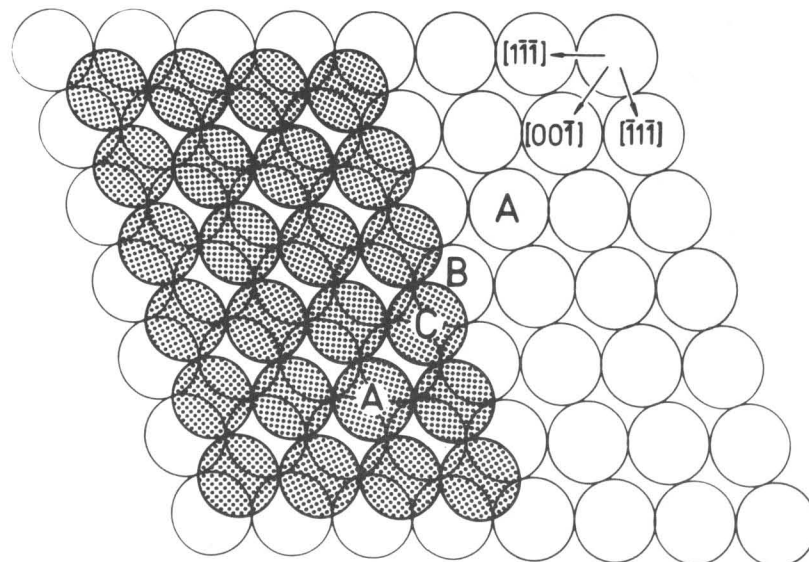


Abbildung 6.2

Die punktierten Atome wurden so auf eine glatte (110) Oberfläche von Wolfram gepackt, daß sich parallel zur $[111]$ Richtung eine geschlossene Kante ausbildet. Bewegt man sich parallel zur $[00\bar{1}]$ Richtung auf die Kante zu, so begegnet man drei Typen von Oberflächenatomen: A (6 nächste; 4 übernächste Nachbarn), B (7; 5) und C (5; 3).

Aus den Gleichungen (6.7) und (6.8) erhält man die Teilbindungszahlen n_s und n_b für Wolfram, wenn man die entsprechenden Werte für die Wertigkeit v_m und die Abstände R_a bzw. R_b zu den nächsten bzw. übernächsten Nachbarn von Wolfram einsetzt.

$$(6.12) \quad \left. \begin{array}{l} v_m = 6 \\ R_a = 2,74 \text{ \AA} \\ R_b = 3,16 \text{ \AA} \end{array} \right\} \xrightarrow{(6.7), (6.8)} \begin{array}{l} n_a = 0,653 \\ n_b = 0,13 \end{array}$$

Mit diesen Teilbindungszahlen und der Zahl der nächsten und übernächsten Nachbarn kann man nach (6.6) die Wertigkeit der verschiedenen Oberflächenatome berechnen. Es folgt:

$$(6.13) \quad \begin{array}{l} v_A = 4,438; \\ v_B = 5,221; \\ v_C = 3,655. \end{array}$$

Damit und mit dem Radius der Oberflächenatome von Wolfram ($r_m = 1,35 \text{ \AA}$) kann man nach (6.5) die Elektronegativität der Oberflächenatome berechnen. Es ergibt sich

$$(6.14) \quad \begin{array}{l} \chi_A = 5,518 \text{ eV}; \\ \chi_B = 6,086 \text{ eV}; \\ \chi_C = 4,949 \text{ eV}. \end{array}$$

Ebenso erhält man die Elektronegativität eines Volumenatoms

$$(6.15) \quad \chi_M = 6,6515 \text{ eV}.$$

Nun ist man in der Lage den Ionencharakter der einzelnen Bindungen nach (6.9) zu berechnen. Zum Dipolmoment senkrecht zur Oberfläche tragen nur Bindungen zwischen Atomen in verschiedenen Netzebenen parallel zur (110) Fläche bei. Mit Hilfe von (6.10) kann man dann das zu den Bindungen gehörige Dipolmoment berechnen. Die Rechnung ergibt:

$$(6.16) \quad \begin{array}{l} m_A = 0,536 \text{ D}, \\ m_B = 0,270 \text{ D}, \\ m_C = 0,727 \text{ D}, \end{array}$$

wobei die Dipolmomente in Debye ($1 \text{ Debye} = 1 \times 10^{-18} \text{ el.st.E.}\cdot\text{cm}$) angegeben sind. Das Dipolmoment pro Kantenatom erhält man aus der Differenz der Dipolmomente der Oberflächenatome der gestuften Fläche minus der Dipolmomente der Oberflächenatome auf der glatten Fläche.

$$(6.17) \quad m = m_B + m_C - 1,5 m_A = 0,193 \text{ D pro Kantenatom.}$$

Daraus ergibt sich ein Dipolmoment für eine Kantenlänge von einer Gitterkonstanten von Wolfram

$$(6.18) \quad m = 0,223 \text{ D Kante parallel } [\bar{1}11].$$

Für die beiden übrigen untersuchten Kantenkonfigurationen auf der (110) Fläche von Wolfram erhält man in analoger Weise die folgenden Dipolmomente für eine Kantenlänge von einer Gitterkonstanten von Wolfram

$$(6.19) \quad \begin{array}{ll} m = 0,366 \text{ D} & \text{Kante parallel } [\bar{1}10] \\ m = 0,892 \text{ D} & \text{Kante parallel } [001]. \end{array}$$

Wenn man diese berechneten Dipolmomente mit den gemessenen Werten (Tabelle 5.4) vergleicht, sieht man, daß durch die Rechnungen der Gang der Werte richtig wiedergegeben wird, daß aber quantitativ große Abweichungen bestehen. Da in den bisherigen Überlegungen mögliche Wechselwirkungen zwischen den Kantendipolen und den Oberflächenatomen noch nicht berücksichtigt wurden, soll dies im folgenden diskutiert werden. In Abb. 6.3 sind für die (750) Fläche von Wolfram die durch die gemessenen Kantendipolmomente verursachte zusätzliche Potentialänderung gegenüber der (110) Fläche und das zugehörige elektrische Feld gezeichnet. Man sieht, daß die Kantendipole bei den benachbarten Oberflächenatomen elektrische Felder von einigen 10^7 V/cm erzeugen können. Dies führt zu einer merklichen Polarisierung dieser Atome. Die Polarisierbarkeit von fest eingebauten Oberflächenatomen auf der (110) Fläche sollte etwas kleiner sein als der von Vesely und Ehrlich /70/ angegebene

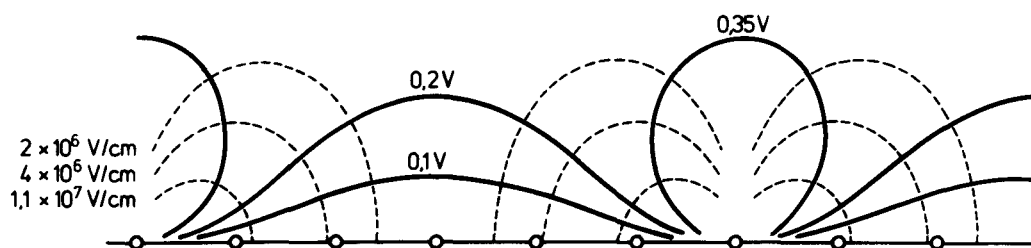


Abbildung 6.3

Schematische Darstellung der durch die gemessenen Kantendipolmomente verursachten Potentialänderungen von 0,33 V auf der gestuften (750) Fläche von Wolfram gegenüber der glatten (110) Fläche.

Wert von $4,8 \text{ \AA}^3$ für Wolframatome in der Halbkristallage. Aus diesen Überlegungen ergeben sich bei den Kantenatomen benachbarten Oberflächenatomen induzierte Dipolmomente von einigen Zehntel Debye. Diese Dipolmomente wirken nun ihrerseits wieder auf die Kantendipolmomente zurück, so daß man den sich einstellenden Zustand selbstkonsistent berechnen müßte. Wegen des damit verbundenen Rechenaufwandes wurde nur eine überschlägige Abschätzung des Einflusses der Depolarisationswechselwirkung vorgenommen. Dabei ergab sich in einer ersten Näherung, daß die berechneten Dipolmomente durch die Depolarisation etwa auf die Hälfte verringert werden. Dadurch werden aber die quantitativen Abweichungen gegenüber den gemessenen Dipolmomenten nicht beseitigt. Das Verhältnis der berechneten Dipolmomente zueinander bleibt ungeändert und gerade dies unterscheidet sich von dem der gemessenen Dipolmomente. Es ist interessant zu bemerken, daß ein sehr deutlicher Einfluß der Kantenstruktur auf den Temperaturkoeffizienten $d\phi/dT$ der Austrittsarbeit der drei gestuften Oberflächen gleicher Stufendichte aber verschiedener Kantenstruktur beobachtet wurde.

7. Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit sollte die Elektronenaustrittsarbeit von Wolfram (110) Vizinalflächen mit Hilfe der thermionischen Emission gemessen und ihre Abhängigkeit von der kristallographischen Orientierung und der Oberflächenstruktur untersucht werden. Die thermionischen Messungen wurden nach dem Verfahren der Richardson-Geraden ausgewertet. Die wahre Temperatur der emittierenden Wolfram-Oberflächen wurde mit einer Genauigkeit von $\pm 0,5\%$ im Bereich von 2200 bis 2800 K bestimmt. Die untersuchten Vizinalflächen sind mit einer Orientierungsgenauigkeit von $\pm 15'$ präpariert worden.

Die Oberflächen der Wolfram (110) Vizinalflächen wurden von Besocke und Wagner /47/ in einer parallel laufenden Arbeit mit der Beugung langsamer Elektronen (LEED) im Temperaturbereich von Zimmertemperatur bis 1000°C als gestufte Oberflächen charakterisiert. Solche gestuften Oberflächen bestehen aus Terrassen derjenigen niedrigindizierten Fläche, gegen die sie nur schwach geneigt sind, und aus einatomaren Stufen in regelmäßigen Abständen. Eine Abschätzung nach der Theorie von Burton, Cabrera und Frank /58/ zeigte, daß die Bildung zusätzlicher Stufen, Halbkristallagen und Adatomen auf den Wolfram (110) Vizinalflächen auch noch bei der höchsten Meßtemperatur von 2800 K vernachlässigbar gering ist, wenn man Abschätzungen auf der Basis bisher experimentell bekannter Bildungsenergien durchführt.

Gestufte Oberflächen, deren Orientierungen zur gleichen kristallographischen Zone gehören, besitzen die gleiche Kantenstruktur; sie unterscheiden sich in der Stufendichte. Gestufte Oberflächen, die zu unterschiedlichen kristallographischen Zonen gehören, haben auch unterschiedliche Kantenstrukturen. Um den Einfluß der Oberflächenstruktur auf die Austrittsarbeit zu untersuchen, wurden die Messungen einmal an gestuften Oberflächen gleicher Kantenstruktur aber verschiedener Stufendichte und einmal an solchen mit ungefähr gleicher Stufendichte aber

unterschiedlicher Kantenstruktur durchgeführt. Die Austritts-arbeitsmessungen an gestuften Wolfram (110) Oberflächen der kristallographischen [001] Zone ergaben einen linearen Zusammenhang zwischen der wahren Austrittsarbeit $\phi_{hko}(T)$ und der Stufendichte $n_{s,hko}$ der Form

$$\phi_{hko}(T) = \phi_{110}(T) - a(T)n_{s,hko}$$

im gesamten untersuchten Temperaturbereich von 2200 bis 2800 K. Die Erniedrigung der wahren Austrittsarbeit mit wachsender Stufendichte wurde mit einer durch die Kantenatome verursachten Änderung des Oberflächenbeitrages der Austrittsarbeit erklärt. Jedem Kantenatom wurde ein zusätzliches Dipolmoment zugeordnet. Dieser gemessene und erklärbare lineare Zusammenhang zwischen der wahren Austrittsarbeit und der Stufendichte sollte für alle gestuften Metall-Oberflächen mit untereinander gleicher Kantenstruktur gelten.

Zwischen gestuften Oberflächen mit verschiedener Kantenstruktur aber gleicher Stufendichte, d.h. gleicher Neigung gegen die Hauptfläche aber verschiedener kristallographischer Orientierung, treten in den untersuchten Fällen relative Änderungen der wahren Austrittsarbeit bis zu 40% auf. Diese unterschiedlichen Austrittsarbeiten können durch verschiedene Elektronegativitätswerte der betreffenden Kantenatome qualitativ richtig, quantitativ bis jetzt aber nur unbefriedigend erklärt werden. Bei den untersuchten Wolfram (110) Vizinalflächen wurde außerdem eine große Abhängigkeit des Temperaturkoeffizienten $d\phi/dT$ der Austrittsarbeit von der kristallographischen Orientierung gemessen. Dabei wurde sowohl ein starker Einfluß der Kantenstruktur als auch der Stufendichte auf den Temperaturkoeffizienten beobachtet.

Durch das den Kantenatomen zugeordnete Dipolmoment, welches eine Konsequenz einer gegenüber glatten Oberflächen geänderten Elektronendichteverteilung an der Oberfläche darstellt, werden auf den gestuften Oberflächen in der Nähe der Kanten sehr hohe elektrische Felder ($> 10^7$ V/cm) erzeugt und Änderungen des

elektrostatischen Potentials auf der gesamten Terrassenfläche hervorgerufen. Dies könnte einer der Gründe für die festgestellten Unterschiede der Eigenschaften von Oberflächen mit Stufen oder sonstigen Imperfektionen gegenüber denen von glatten Oberflächen darstellen.

8. Literaturverzeichnis

- /1/ E.A. Niekisch, Nationale und internationale Interessen auf dem Gebiete der thermionischen Energiewandlung, Interner Bericht des Institutes für Technische Physik der Kernforschungsanlage Jülich (1971).
- /2/ C.F. Powell, J.H. Oxley and J.M. Blocher, Vapor Deposition, Wiley: New York (1966).
- /3/ B. Krah1-Urban and H. Wagner, Proc. 3rd Int. Conf. on Thermionic Electrical Power Generation, Jülich, Vol. 3, 1375 (1972).
- /4/ W.P. Ellis and R.L. Schwoebel, Surface Sci. 11, 82 (1968).
- /5/ G.E. Rhead and J. Perdereau, in: Colloque International sur la Structure et les Propriétés des Surfaces des Solides, S. 37, Editions du CNRS: Paris (1969).
- /6/ B. Lang, R.W. Joyner and G.A. Somorjai, Surface Sci. 30, 440 (1972).
- /7/ M. Henzler, Surface Sci. 19, 159 (1970).
- /8/ W.K. Burton, N. Cabrera and F.C. Frank, Phil. Trans. Roy. Soc. London, A 243, 299 (1951).
- /9/ O. Knacke and I.N. Stranski, Progress in Metal Physics 6, 182 (1956).
- /10/ S.L. Bernasek, W.J. Siekhaus and G.A. Somorjai, Phys. Rev. Lett. 30, 1202 (1973).
- /11/ R. Smoluchowski, Phys. Rev. 60, 661 (1941).
- /12/ E. Wigner and F. Seitz, Phys. Rev. 43, 804 (1933).

- /13/ E. Wigner, Phys. Rev. 46, 1002 (1934).
- /14/ E. Wigner and F. Seitz, Phys. Rev. 46, 509 (1934).
- /15/ F. Seitz, Phys. Rev. 47, 400 (1935).
- /16/ E. Wigner and J. Bardeen, Phys. Rev. 48, 84 (1935).
- /17/ J. Bardeen, Phys. Rev. 49, 653 (1936).
- /18/ F.K. Schulte, Interner Bericht, Universität München, Sektion Physik (1973).
- /19/ P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. 136, B 864 (1964).
- /20/ J.R. Smith, Phys. Rev. Lett. 25, 1023 (1970).
- /21/ W. Kohn and L.J. Sham, Phys. Rev. 140, A 1133 (1965).
- /22/ N.D. Lang and W. Kohn, Phys. Rev. B 1, 4555 (1970).
- /23/ N.D. Lang and W. Kohn, Phys. Rev. B 3, 1215 (1971).
- /24/ J.A. Appelbaum and D.R. Hamann, Phys. Rev. B 6, 2166 (1972).
- /25/ J.A. Appelbaum and D.R. Hamann, Phys. Rev. Lett. 31, 106 (1973).
- /26/ H. Wagner, Proc. 3rd Conf. on Thermionic Electrical Power Generation, Jülich, p.1301 (1972).
- /27/ P.A. Anderson, Phys. Rev. 75, 1205 (1949).
- /28/ R.J. Whitefield and J.J. Brady, Phys. Rev. Lett. 26, 380 (1971).

- /29/ G.A. Boutry and H. Dormont, Philips Techn. Rev. 30, 225 (1969).
- /30/ J.C. Rivière, Proc. Phys. Soc. London 70, 676 (1957).
- /31/ P.O. Gartland, S. Berge and B.J. Slagsvold, Phys. Rev. Lett. 28, 738 (1972).
- /32/ O.D. Protopopov, E.V. Mikheeva, B.N. Sheinberg and G.N. Shuppe, Soviet Physics - Solid State 8, 909 (1966).
- /33/ U.V. Azizov and G.N. Shuppe, Soviet Physics - Solid State 7, 1591 (1966).
- /34/ J.C. Rivière, Work Function: Measurements and Results, in Solid State Surface Science, Vol. 1, p. 179, Dekker: New York (1969).
- /35/ R.H. Fowler and L.W. Nordheim, Proc. Roy. Soc. London (A) 119, 173 (1928);
L.W. Nordheim, Proc. Roy. Soc. London (A) 121, 626 (1928).
- /36/ L. S tterlin, Berichte der Kernforschungsanlage Jülich - Nr. 735, 10 (1971).
- /37/ E. Guilino and P. M ller, Rev. Sci. Instrum. 41, 429 (1970) und Archiv für technisches Messen V 214 - 11 (1970).
- /38/ J.C. de Vos, Physica 20, 690 (1954).
- /39/ R. Butz, B. Krah1-Urban and K. Mench, Rev. Sci. Instrum. 44, 485 (1973).
- /40/ B. Krah1-Urban, R. Butz and E. Preuss, Acta Cryst. A 29, 86 (1973).

- /41/ E. Preuss, B. Krah1-Urban and R. Butz, Laue Atlas, Bertelsmann Universitätsverlag: Düsseldorf, and Halsted Press: New York, London, Toronto (1974).
- /42/ R. Butz, B. Krah1-Urban, E. Preuss and D. Bruchmann, phys. stat. sol. (a) 27, 205 (1975).
- /43/ T. Radon, Acta Phys. Polon. A 43, 699 (1973).
- /44/ K. Besocke, unveröffentlicht.
- /45/ B. Krah1-Urban und H. Wagner, Verhandl. DPG (VI) 7, 476 (1972).
- /46/ M. Henzler, Surface Sci. 22, 12 (1970).
- /47/ K. Besocke and H. Wagner, Surface Sci. 52, 653 (1975).
- /48/ F.M. Gardner, F.E. Girouard, W.L. Boeck and E.A. Coomes, Surface Sci. 26, 605 (1971).
- /49/ W. Körner, phys. stat. sol. (a) 22, 523 (1974).
- /50/ E.P. Sytaya, M.I. Smorodina and N.I. Imangulova, Soviet Physics - Solid State 4, 750 (1962).
- /51/ V.M. Sultanov, Radio Eng. Electron 9, 252 (1964).
- /52/ J. Fine, T.E. Madey and M.D. Scheer, Surface Sci. 3, 227 (1965).
- /53/ K. Christmann, G. Ertl and O. Schober, Z. Naturforsch. 29a, 1516 (1974).
- /54/ C. Herring and M.H. Nichols, Rev. of Modern Physics 21, 185 (1949).
- /55/ L.H. Germer and J.W. May, Surface Sci. 4, 452 (1966).

- /56/ S. Lehwald, persönliche Mitteilung.
- /57/ VDE/VDI - Handbuch Meßtechnik - 3511 - Technische Temperaturmessungen (1967).
- /58/ D.P. De Witt and H. Kunz in Temperature. Its Measurement and Control in Science and Industry, Vol. 4, Part 1, p. 599 (Ed. by H. Plumb), Instrument Society of America: Pittsburgh (1972).
- /59/ P. Wynblatt and N.A. Gjostein, Surface Sci. 12, 109 (1968).
- /60/ H.P. Bonzel, CRC Critical Reviews in Solid State Sciences, im Druck.
- /61/ K. Besocke and H. Wagner, Phys. Rev. B 8, 4597 (1973).
- /62/ D. Steiner and E.P. Gyftopoulos, Proc. 27th Conf. on Phys. Electronics, Cambridge, Mass., p. 160 (1967).
- /63/ R. Butz und H. Wagner, in Vorbereitung.
- /64/ L. Pauling, Die Natur der chemischen Bindung, S. 94, Verlag Chemie: Weinheim (1968).
- /65/ E.P. Gyftopoulos and G.N. Hatsopoulos, Applied Physics, Proc. N.A.S. 60, 786 (1968).
- /66/ R.S. Mulliken, J. chim. phys. 46, 497 (1949).
- /67/ W. Gordy, Phys. Rev. 69, 604 (1946).
- /68/ H.O. Pritchard and H.A. Skinner, Chem. Rev. 55, 745 (1955).
- /69/ L. Pauling, Die Natur der chemischen Bindung, S. 388, Verlag Chemie: Weinheim (1968).
- /70/ M. Vesely and G. Ehrlich, Surface Sci. 34, 547 (1973).

Die vorliegende Arbeit wurde am Institut für Technische Physik der Kernforschungsanlage Jülich begonnen und im neugegründeten Institut für Grenzflächenforschung und Vakuumphysik fortgesetzt und beendet.

Herrn Prof. Dr. E.A. Niekisch danke ich für die Anleitung zu dieser Arbeit, seine Unterstützung für ihren Fortgang und viele klärende Diskussionen.

Herrn Dr. H. Wagner möchte ich besonders danken für die vielen Anregungen und kritischen Diskussionen, die wesentlich zum Gelingen dieser Arbeit beitrugen.

Herr Prof. Dr. G. Comsa ermöglichte mir die Beendigung dieser Arbeit im Institut für Grenzflächenforschung und Vakuumphysik. Dafür und für die mit ihm geführten Diskussionen möchte ich mich bedanken.

Herrn Kleingans möchte ich für seine Assistenz bei der Durchführung der experimentellen Arbeiten und für das Anfertigen der Zeichnungen danken.

Mein Dank gilt weiterhin

- meinen Kollegen für viele fruchtbare Gespräche
- der Institutswerkstatt für die Anfertigung der Meßzelle und des Goniometerschleifkopfes
- Frau M. Grawatsch für die Probenpräparation
- Fr1. P. Degen für die Computerauswertung der Meßergebnisse
- und "last not least" Frau U. Müller für ihre Geduld und Sorgfalt bei der Herstellung des Manuskriptes.