

Über einige Feld- und Oberflächeneffekte
bei der Beobachtung von Adsorptionsschichten
im Feldelektronenmikroskop

Inaugural - Dissertation
zur
Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität zu Köln

vorgelegt von
Reinhold A. Lauffher
aus Hamm/Westfalen

1963

Berichterstatter:

Professor Dr. F. Kirchner

Professor Dr. J. Jaumann

Tag der mündlichen Prüfung: 28. 5. 1963

<u>Inhaltsübersicht</u>	Seite
Einleitung	5
I. Allgemeine Betrachtungen	7
II. Apparatur	
a) Das Feldelektronenmikroskop	12
b) Vakuum	14
c) Schaltungen	16
d) Sonstiges	17
III. Beobachtungen bei der Adsorption und Desorption	
a) Restgas und Verunreinigungen	18
b) Dünne Schichten von Kaliumjodid und Caesiumbromid auf Wolfram	22
c) Siliziummonoxyd auf Wolfram	29
d) Kombinierte Schichten	30
IV. Diskussion der Beobachtungen	33
V. Zusammenfassung	48
VI. Literaturverzeichnis	53
 Bildanhang	

E i n l e i t u n g

Das Feldelektronenmikroskop (FEM) nach E. W. MÜLLER (1) bietet die Möglichkeit, die allein durch hohe elektrische Feldstärke erzwungene Elektronenemission unter relativ sauberen Verhältnissen zu untersuchen.

Die Feldemission (FE) von Elektronen, vorwiegend an der Grenzfläche Leiter - Vakuum, erreicht man mit elektrostatischen Feldern in der Größenordnung von 30 - 70 MV/cm. Die von der hohen Feldstärke deformierte Potentialschwelle läßt die Elektronen durch den quantenmechanischen "Tunneleffekt" austreten.

Da die Potentialverhältnisse an der Oberfläche für die Feldemission ausschlaggebend sind, bietet die FE - Mikroskopie ein sehr empfindliches Hilfsmittel zur Beobachtung von Oberflächeneffekten. An erster Stelle sind dabei Adsorptionsvorgänge an Einkristallflächen zu nennen.

I. Allgemeine Betrachtungen

In der normalen Ausführung des FEM befindet sich eine feine Metalleinkristallspitze in der Mitte eines möglichst hoch evakuierten Glaskolbens. Die Innenseite des Kolbens trägt einen Leuchtschirm, der oft mit der Anode kombiniert ist.

Auf diesem Leuchtschirm sind für visuelle und photographische Beobachtungen Stromdichten $\geq 10^{-9}$ A/cm² erforderlich. In der Normalausführung des FEM entspricht das einem Spitzenstrom von 10^{-8} bis 10^{-7} A.

Um ausreichende Feldstärken in dem Spannungsbereich von 1 - 20 KV zu erzielen, benötigt man Spitzen mit einem Radius von 10^{-5} - 10^{-4} cm. Die Stromdichte auf der Spitze liegt dann zwischen 10^2 und 10^3 A/cm².

Die Verwendung von Isolatoren und schlechten Halbleitern als Emitter ist normalerweise ausgeschlossen. Die bei Feldstärken von 30 - 70 MV/cm auftretende mechanische Beanspruchung von 10^9 bis 10^{10} dyn/cm² bringt eine Beschränkung auf ausreichend widerstandsfähiges Emitttermaterial mit sich.

Die in Spitze und Schaft entstehende Joule'sche Wärme begrenzt die maximale Stromdichte, bei deren Überschreitung die Zerstörung der Spitze durch "Vakuumbogen" eintritt. Die Grenzen liegen für Gleichspannungsbetrieb bei etwa 10^5 A/cm², für Impulsbetrieb (1 Mikrosekunde, 1000 Hz) bei etwa 10^8 A/cm².

Die Reinigung des Emitters geschieht meistens durch hohes Glühen. Das Material sollte deshalb einen Schmelzpunkt $\geq 1300^{\circ}$ K besitzen. Die kombinierte Reinigung durch Hitze und Felddesorption läßt unter Umständen die Verwendung von Spitzen mit niedrigerem Schmelzpunkt zu.

Wolfram - Einkristallspitzen fanden bis jetzt die häufigste Anwendung als Emitter. Sie besitzen eine hohe Festigkeit und lassen sich durch Glühen bis 3000° K reinigen und entgasen.

Die Herstellung geschieht durch Ätzen eines Wolfram-Drahts in geschmolzenem Na NO_2 . Die 011 - Richtung der Einkristallspitze stimmt fast immer mit der Drahtachse überein. Bei hohem Glühen läßt die Oberflächenwanderung den Einkristall verrunden. Wenn flache Gebiete vorhanden sind, werden diese nicht durch scharfe Kanten begrenzt. Kanten würden sich durch lokale Feldstärkeerhöhung mit entsprechend höherer (lokaler) Emission bemerkbar machen. Das Vorhandensein von dunklen Stellen im FE - Bild, die einer geringeren Emission entsprechen, läßt auf flache Gebiete mit höherer Austrittsarbeit schließen.

Die Spitze ist also ein sphärischer Kristall mit flachen Facetten, die sanft in gekrümmte Gebiete der Oberfläche übergehen. (1) (2)

Die Theorie nach BETHE und SOMMERFELD (3) sowie FOWLER und NORDHEIM (4) liefert die Formel für die FE - Stromdichte:

$$i = 1,55 \cdot 10^{-6} \frac{F^2}{\phi} e^{-6,85 \cdot 10^7 \frac{\phi^{3/2}}{F}} v (3,79 \cdot 10^{-4} \frac{\sqrt{F}}{\phi})$$

Dabei ist i die Stromdichte in A/cm^2 , ϕ die Austrittsarbeit in eV und F die Feldstärke in V/cm. Der Einfluß der Bildkraft wird durch die Funktion v berücksichtigt. (5)

Eine Anisotropie der Austrittsarbeit in kristallographischer Hinsicht ist auch an vollkommen reinen Oberflächen vorhanden. An der Oberfläche entsteht eine Doppelschicht, deren Außenseite bei dichter Packung negativ, bei loser Packung positiv ist. Stark vereinfachend kann man auch sagen, daß atomar "glatte" (dicht gepackte) Flächen eine höhere, atomar "rauhe" (lose gepackte) Flächen eine niedrigere Austrittsarbeit aufweisen.

Die mittlere effektive Austrittsarbeit einer reinen Wolfram - Einkristallspitze wird mit 4,5 eV angegeben.

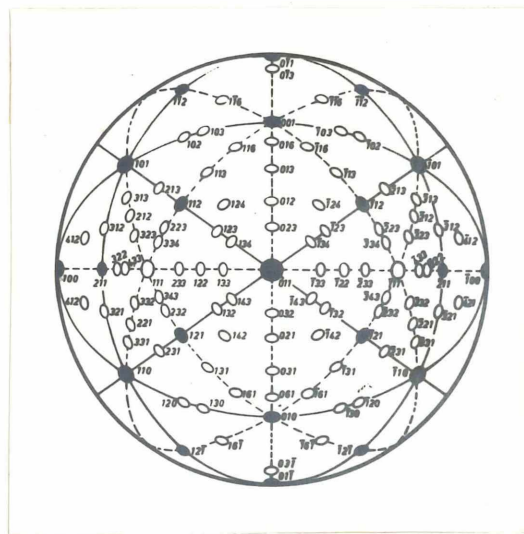
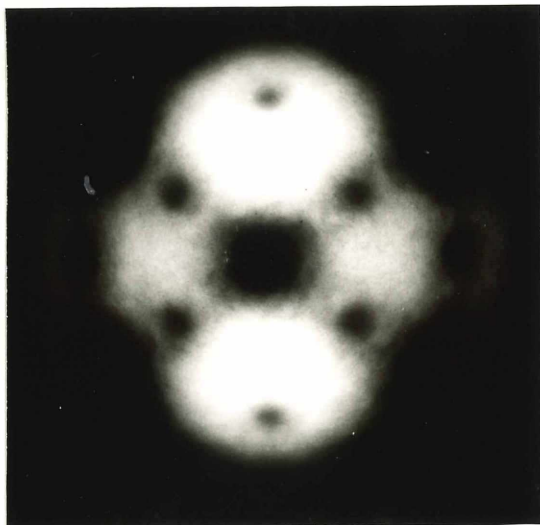


Abb. 1 : Reine Wolframspitze Abb. 2 : Zugehörige Indizierung

Adsorbierte Schichten ändern Austrittsarbeit und lokale Feldstärke an der reinen Oberfläche. Die starke Abhängigkeit der FE von diesen Größen läßt in FEM eine Beobachtung der Adsorption bis zu dünnsten Belegungen zu. Obwohl eine hohe Empfindlichkeit für Abschätzungen von Bedeckungen und ihrer Anisotropien besteht, sind quantitative Angaben sehr schwierig.

Die besonderen Verhältnisse der FE - Mikroskopie - starke elektrische Felder, dünnste Schichten, hohe Stromdichten - lassen eine Verallgemeinerung der Beobachtungen über den Aufbau von Adsorptionsschichten nicht ohne weiteres ratsam erscheinen.

Die Adsorption bewirkt durch Polarisierung des Adpartikels eine elektrische Doppelschicht, die das Austrittspotential der betreffenden Fläche ändert. Der Betrag ist

$$\Delta \phi = 2 \pi P_i N_s \cdot \Theta$$

wenn P_i das Dipolmoment des Adpartikels ist, N_s die maximale Zahl und Θ der Teil der besetzten Adsorptionsstellen. Das gilt für den Fall, daß der Dipol symmetrisch zur imaginären Fläche der Elektroneutralität ist. Für einen vollkommen im Adpartikel enthaltenen Dipol gilt:

$$\Delta \phi = 4 \pi P_i N_s \cdot \Theta$$

$\Delta \phi$ liegt dabei in der Größenordnung von einigen eV.(2)

Bei der Adsorption unterscheidet man üblicherweise zwischen physikalischer Adsorption und Chemosorption. Die physikalische Adsorption wird durch schwache Bindung

und die Möglichkeit reversibler Anlagerung vieler Schichten gekennzeichnet. Die Kräfte sind vom van der Waals-Typ.

Die Chemosorption zeichnet sich durch feste Bindung aus, die auf eine (oder höchstens Teile einer zweiten) Schicht beschränkt ist. Chemosorption ist in hohem Grade irreversibel, sie kann auch bei hohen Temperaturen und verschwindendem Druck stabil sein. Es gehen eine ganze Reihe von Faktoren ein, so zum Beispiel die Art der miteinander reagierenden Adsorbat - Adsorbens - Paare, Orientierung und Bedeckungsgrad.

Wesentlich sind in diesem Zusammenhang die Struktur der Einkristallflächen und ihre energetische Heterogenität. Die verschieden definierten Kristallflächen haben verschiedene Bindungsenergien gegenüber den Adpartikeln. Die Tiefe der Potentialmulden wird durch die Gittergeometrie der betreffenden Kristallfläche, entsprechend der Zahl der nächsten Nachbarn, gegeben. M. DRECHSLER (6) hat zum Beispiel die Adsorptionsenergien für Wolfram- und Bariumatome an den verschiedenen Wolframkristallflächen und in verschiedenen Lagen berechnet. Entsprechend sind die Platzwechselenergien unterschiedlich; die Oberflächenwanderung hat Vorzugsrichtungen - gegeben durch die Lage der niedrigeren Sättel.

Schon vorhandene Adpartikel verändern die Potentialverhältnisse; mit zunehmender Zahl wird die Störung größer. In der Umgebung eines Adpartikels sind die Potentialmulden für ein zweites Partikel vertieft. Die entstehende Fehlordnung kann zu einer Fehlordnung der ganzen Schicht führen, da ja diese Aggregate beim Aufdampfen gleichzeitig an vielen Stellen der Trägerober-

fläche entstehen. Selbst auf einer fehlerlos glatten Netzebene läge durch den statistischen Charakter des Aufdampf- und Adsorptionsprozesses ein Großteil der Adpartikel nicht in Gitterplätzen.

Der Träger bestimmt durch die Ordnung seiner Oberfläche und seine Temperatur die Struktur einer entstehenden dünnen Adsorptionsschicht in den ersten Stadien entscheidend.

Durch die vom Träger ausgeübten Kräfte und das Ausmaß, in dem seine Temperatur Platzwechselfvorgänge ermöglicht, werden Plätze und relative Anordnung der ersten Adpartikel (und damit die Struktur der ersten Schicht) gegeben. Die erste Schicht bestimmt in ähnlicher Weise die zweite, so daß der vom Träger herrührende Einfluß über Entfernungen wirken kann, die wesentlich größer sind als die Reichweite der zwischenatomaren oder molekularen Kräfte. (7)

II. Apparatur

a) Das Feldelektronenmikroskop

Das Feldelektronenmikroskop hatte einen Rundkolben aus Pyrex-Glas mit einem Durchmesser von 100 mm. Die Innenseite des Kolbens war mit einer leitenden Schicht von Zinnoxid überzogen, die eine gute optische Durchlässigkeit aufwies. (8) Auf diese leitfähige Schicht war ein Leuchtschirm aus Willemite aufgebracht.

Ein Draht aus reinem Wolfram wurde durch Ätzen in geschmolzenem NaNO_2 mit einer feinen Spitze versehen.

Dabei wurde darauf geachtet, daß durch die Führung des Ätzzvorganges ein schlanker Schaft entstand. Dadurch ließ sich vermeiden, daß der Spitzenradius durch das im Betrieb notwendige häufige Glühen zu groß wurde.

Während der Untersuchungen erwies es sich als vorteilhaft, den Spitzendraht nicht gleichzeitig als Heizschleife zu verwenden.



Abb. 3 : Übliche Ausführung Abb. 4 : Geänderte Ausführung

In der geänderten Ausführung wurden für Spitzendraht und Heizschleife verschiedene Drahtsorten verwandt. Während der Spitzendraht aus reinem Wolfram bestand, wurde als Heizschleife ein legierter W - Draht eingesetzt. Dieser Draht wurde von der Glühlampenindustrie entwickelt.*⁾ Durch seine Zusätze (z. B. Si) weist er als Heizdraht dem reinen Wolframdraht gegenüber Vorteile auf.

Grate und Kanten in der Nähe des Emitters, die Anlaß zu störender Feldemission geben könnten, werden vermieden. In der bisher üblichen Ausführung kann ferner die starke mechanische Deformation des Spitzendrahts

*⁾ Firma RADIUM, WIPPERFÜRTH

bei der Verdrillung die Entstehung einer guten Einkristallspitze beeinträchtigen oder verhindern. Auch durch das Anschweißen der Spitze an die Heizschleife können sich diese Nachteile ergeben.

Die beiden Aufdampfquellen waren seitlich in der Scheitelebene der FE - Spitze angebracht. Die Halterung und Stromzuführung erfolgte über einen eigenen Ansatz mit drei Elektrodeneinschmelzungen. Die Substanzen wurden aus Wolframwendeln verdampft, die außen von dünnen Quarzröhrchen umschlossen waren. Die Abschirmung durch Quarzröhrchen ließ die Molekülstrahlen zum Emitter hin gerichtet austreten.

b) Vakuum

Die Apparatur wurde mit einer dreistufigen Quecksilberdiffusionspumpe Q 13 aus Pyrex-Glas evakuiert.

Als Vorpumpe diente eine zweistufige Rotationspumpe D 2. (Beide Pumpen Firma LEYBOLD) Zwischen Hochvakuum- und Vorpumpe war ein sechs Liter fassender Pyrex-Glaskolben als Vorvakuumgefäß geschaltet.

Zwischen Kühlfalle und Versuchskolben war ein ausheizbares Hochvakuumventil nach R. DECKER (9) angebracht. Der Betätigungsmechanismus lag dabei auf der Seite, die der Kühlfalle zugewandt war.

Die Druckmessung erfolgte mit einem Ionisationsmanometer nach R. T. BAYARD und D. ALPERT (10). In dem

dafür gebauten Netzanschlußgerät wurde der Emissionsstrom elektronisch stabilisiert. Die Messung des Ionenstroms geschah über einen Differenzenverstärker mit guter Nullpunktkonstanz. Für Kontrollmessungen des Ionenstroms wurde ein Pico-Amperemeter der Firma KNICK eingesetzt.

Ein gekoppelter Verstärker mit Relais schaltete bei einem unzulässigen Druckanstieg oder Gaseinbruch das Ionisationsmanometer und - bei unbeaufsichtigtem Dauerbetrieb - die Diffusionspumpe ab. Ein Kühlwasserkontrollschalter setzte die Anlage bei Wassermangel außer Betrieb.

Die Glasapparatur wurde (nach einer Belüftung) mehrfach 5 - 6 Stunden bei 430° C ausgeheizt. Notwendig war ein öfteres, sehr sorgfältiges Entgasen aller Metallteile sowie besonders der Aufdampfquellen. Nach dem Ausheizen dauerte es meistens einige Stunden, bis sich in der Apparatur ein ausgeglichener Zustand mit niedrigem Druck einstellte.

Bei arbeitender Diffusionspumpe und offenem Hochvakuumventil ließ sich ein Druck von $2 - 3 \cdot 10^{-9}$ torr erreichen und über einige Tage halten. Noch tiefere Drucke konnten nur durch Gettern mit Wolfram oder Titan bei geschlossenem Ventil erzielt werden.

Auf die Abschätzung des Drucks mit Hilfe des FE-Bildes (11) wird später noch eingegangen.

c) Schaltungen

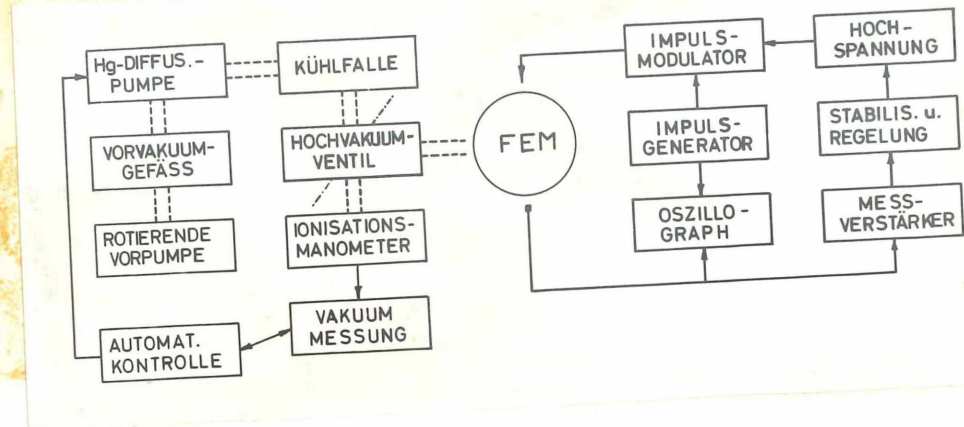


Abb. 5 : Blockschaltbild

Als Spannungsquelle wurde ein Impulshochspannungsgenerator gebaut, der nach dem Prinzip der Hochspannungserzeugung in Fernsehgeräten arbeitete. Die elektronische Regelung ließ durch Umschaltung entweder eine Stabilisierung der Hochspannung oder eine Stabilisierung des Feldemissionsstroms zu.

Bei den Versuchen erwies sich die Stabilisierung des FE - Stroms als besonders wertvoll. Die schnellen und sehr steilen Emissionsstromanstiege, die während der Versuche auftraten, hätten bei manueller Regelung meistens die Zerstörung des Emitters zur Folge gehabt.

Zur Messung des Emissionsstroms wurde ein Pico-Amperemeter der Firma KNICK (Berlin) eingesetzt. Der Schreiberanschluß des Instruments lieferte die Regel-

spannung für die Stabilisierungsschaltung. Bei Impulsbetrieb erfolgte die Messung des mittleren Emissionsstroms über ein Filterglied.

Die als Impulsmodulator verwendete Röhre 5 D 21 (Western Electric) konnte bis zu einer Impulsleistung von 150 KVA benutzt werden. Die Tastung geschah über einen laufzeitkettengesteuerten Sperrschwinger. Die Impulsfrequenz wurde durch den Impulsgenerator des Oszillographen geregelt. Damit war zugleich eine sichere Synchronisation des Oszillographen gegeben.

Die Spannung wurde durch ein Röhrenvoltmeter mit Hochspannungskopf gemessen; gleichzeitig wurden bei Impulsbetrieb Amplitude und Form des Impulses oszillographisch kontrolliert.

Für einen Teil der Versuche wurden Rechteckimpulse mit einer Impulsdauer $t_p = 1 \cdot 10^{-6}$ sec. und einer Impulsfolgefrequenz $f_p = 1000$ Hz benutzt. Die Felddesorption mit hohen negativen Feldstärken wurde mit Impulsen von $t_p = 3 \cdot 10^{-7}$ sec. und $f_p = 250 - 500$ Hz durchgeführt, um die Strombelastung des Emitters möglichst niedrig zu halten. Diese Impulse hatten einen Anstieg $< 10^{-7}$ sec. und einen Abfall von $\sim 2 \cdot 10^{-7}$ sec.

d) Sonstiges

Die Bestimmung von Spitzenradius und Feldstärke wurde nach M. DRECHSLER und E. HENKEL (12) durchgeführt. Für die verwendeten Spitzen (stark verrundete Spitzen auf schlankem Schaft) wurde ein Formfaktor 0,15 zugrunde gelegt.

Zur Aufnahme der Emissionsbilder diente eine ROBOT - Kamera (Xenon 1 : 1,9 mit Vorsatzlinse), als Filmmaterial Ilford FP 3/II und Pan F. Die Belichtungszeit bei $1 - 3 \cdot 10^{-7}$ A Emissionsstrom war 1/2 Sekunde.

III. Beobachtungen bei der Adsorption und Desorption

a) Restgas und Verunreinigungen

Das Feldelektronenmikroskop ist ein geeignetes Instrument zum Nachweis selbst geringster Mengen adsorbierter Partikel. Die Feldemissionsstromdichte ist exponentiell sowohl von der Austrittsarbeit als auch von der Feldstärke abhängig. Die Änderung der Austrittsarbeit und der lokalen Feldstärke durch Adsorption macht sich im Emissionsbild stark bemerkbar. Die hohe Empfindlichkeit des FEM läßt sich aber bis jetzt in vielen Fällen nur qualitativ ausnutzen.

Die Adsorption von Gaspartikeln an der Spitzenoberfläche ändert das Feldelektronenbild. Es treten charakteristische Bilder auf, die von verschiedenen Autoren einer bestimmten Bedeckung zugeordnet werden.(1) (2) Bei den in Betracht kommenden Drucken sollte die Bedeckungszeit dem Druck umgekehrt proportional sein. Die bis zum Erreichen einer bestimmten Änderung des FE - Bildes vergangene Zeit läßt nach M. DRECHSLER und E. HESS (11) einen Rückschluß auf den herrschenden Gasdruck zu.

Die Abweichung der nach dieser Methode gewonnenen Druckangaben von der Anzeige des Ionisationsmanometers wurde im Laufe der Versuche immer wieder festgestellt. F. KIRCHNER und H. KIRCHNER (13) berichteten schon früher über derartige Abweichungen.

Auch die bisher veröffentlichten Bilder, die entweder einen Bedeckungsgrad oder, in Verbindung mit einer Bedeckungszeit, einen Druck kennzeichnen sollen, ergeben wesentlich voneinander abweichende Druckschätzungen. Entsprechend differieren die Schätzungen des Drucks nach dem FEM und die Druckanzeige des Ionisationsmanometers.

Die folgenden, im Laufe der Untersuchungen gesammelten Erfahrungen sollen wenigstens einige der möglichen Ursachen solcher Abweichungen aufzeigen.

Nach dem Ausheizen der Apparatur zeigt das Ionisationsmanometer (IM) gegenüber dem (nach der Bedeckungszeit) geschätzten Druck vorwiegend zuniedrige Werte an. Ein Angleich erfolgt nach mehreren Stunden, vor allem nach mehrfachem Ausheizen. Wahrscheinlich stellt sich nach dieser Zeit ein Gleichgewicht zwischen Gasabgabe und Adsorption an den Wänden der Apparatur ein. Ebenso kann man annehmen, daß sich bis dahin die Zusammensetzung des Restgases sowie der Anteil der verschiedenen Verunreinigungen ändert.

Wichtig ist auch, daß bei eingeschaltetem IM auf jeden Fall Bedeckungszeiten erhalten werden, die auf einen höheren Druck schließen lassen. Untersuchungen von G. BARNES (14) haben gezeigt, daß der tatsächliche Druck wesentlich höher sein kann, als vom normalen IM nach BAYARD - ALPERT angezeigt wird.

Die erwärmte Glaswand soll Verunreinigungen abgeben, die im IM nicht mitgemessen werden. Das von BARNES zitierte Alkali kommt aber wohl nicht in Frage. (22)

Die Abschätzung der Bedeckungszeit auf Grund der nach den Gasgesetzen errechneten Auftreffrate (unter Berücksichtigung der Haftwahrscheinlichkeit) kann nur unter gewissen Voraussetzungen annähernd richtig sein. Beim Betrieb des FEM sind diese Voraussetzungen nicht gegeben. Der Einfluß des starken inhomogenen Feldes und des Feldemissionsstroms bringt eine stark erhöhte Auftreffrate und Haftwahrscheinlichkeit mit sich. Die folgenden Beispiele sollen diesen Einfluß zeigen.

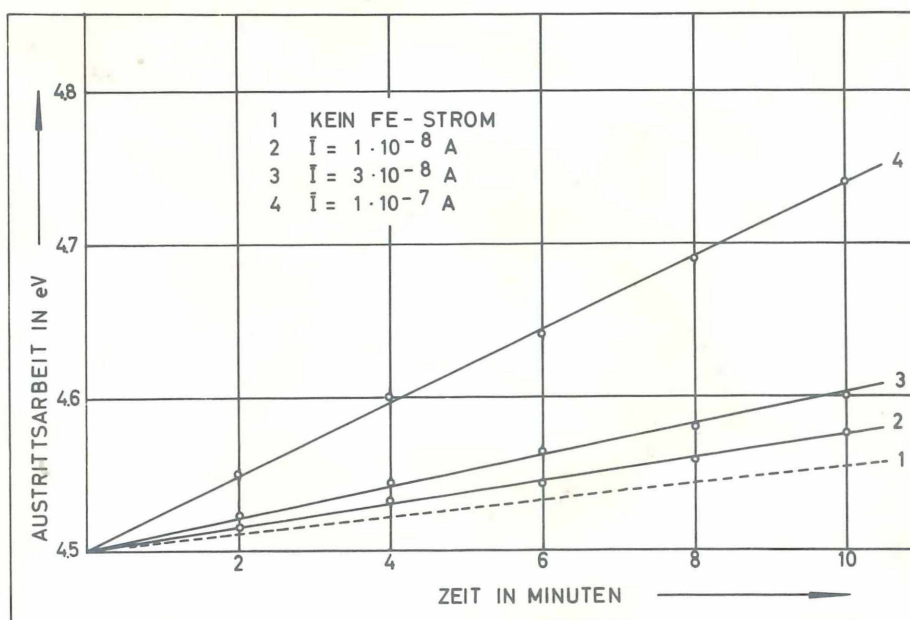


Abb. 6 : Anstieg der Austrittsarbeit mit der Zeit bei verschiedenen FE - Stromstärken

Abb. 6 kann man entnehmen, daß die Austrittsarbeit mit zunehmendem mittleren Emissionsstrom schneller ansteigt. Bild 1 (Bildanhang) zeigt das

Emissionsbild der W - Einkristallspitze nach 5 min. bei einem mittleren Emissionsstrom $i = 10^{-7}$ A. Bild 2 ist bei gleichem Druck und gleicher Spitzentemperatur ebenfalls nach 5 min. aufgenommen, nur lag während dieser Zeit das Feld nicht an. Ausgegangen wurde jeweils von der reinen Spitze.

Austrittsarbeit ist bei Bild (1) 4,62 eV, bei Bild (2) 4,5 eV (reine W-Spitze: 4,5 eV). Ein Unterschied in den Bildern zeigt sich auch dann, wenn man die Bedeckung der Spitze ohne Feld fortschreiten läßt, bis die Austrittsarbeiten gleich sind. Diese Differenz im Aussehen der FE - Bilder auch bei gleicher mittlerer Austrittsarbeit deutet darauf hin, daß die Partikel (Ionen), die durch das Feld und den Emissionsstrom auf die Spitze gelangen, vorwiegend chemisorbiert werden. Der Druck lag bei $5 \cdot 10^{-9}$ torr. Die verwendeten Impulse hatten eine Länge $t_p = 3 \cdot 10^{-7}$ sec. und eine Impulsfolgefrequenz $f_p = 500$ Hz.

In diesem Zusammenhang sollen Vorversuche erwähnt werden, die zum Ziel hatten, den durch den Emissionsstrom bedingten zusätzlichen Einfall von Restgaspartikeln auf die Spitze herabzusetzen. Dabei wurde eine Impuls-Gegenfeldmethode angewendet, mit der sich in dem Druckbereich $10^{-6} - 10^{-7}$ torr die Bedeckung der Spitze mit Restgas wesentlich verlangsamen ließ. Der Emitter hatte hierbei für eine bestimmte Zeit nach dem Impuls oder auch die ganze Zeit zwischen den Impulsen eine positive Spannung gegenüber der leitenden Wand des Kolbens. Die Grenzen für die Gegenspannung lagen bei etwa + 50 V und + 500 V. Mit abnehmendem Druck und zunehmenden Impulsstromdichten verringerte sich die Wirkung des Gegenfeldes. Mit Gegenfeld wurde z. B.

bei einem Druck von $2 \cdot 10^{-8}$ torr, einem mittleren Emissionsstrom von 10^{-7} A sowie $t_p = 10 \mu\text{sec.}$, $f_p = 1000$ Hz die Zeit bis zum Erreichen eines bestimmten Bedeckungsgrades gegenüber dem Betrieb ohne Gegenfeld auf das Dreifache verlängert. In dem Druckbereich 10^{-9} torr und bei hohen Impulsstromdichten ließ sich der zusätzliche Einfall von Restgaspartikeln durch die Impuls-Gegenfeldmethode kaum noch weiter verringern. Die Vermutung liegt nahe, daß sich der Einfluß des Gegenfeldes hauptsächlich auf die Ionen erstreckt, die im Restgas durch Elektronenstoß gebildet werden.

b) Dünne Schichten von Kaliumjodid und
Caesiumbromid auf Wolfram

Die auf der Spitze eines Feldelektronenmikroskops befindlichen Adsorbate lassen sich durch hohe Feldstärken bei positiver Spitze abreißen. (1) (2) Die Desorptionsfeldstärke für jede Kristallfläche hängt in komplizierter Weise von Adsorbat und Träger, Bedeckungsgrad und Temperatur ab. H. A. RITTER (15) stellte nun an Alkalihalogenidschichten einen Abreißeffekt auch bei negativer Spitze fest. (Wenn im folgenden von "negativer" oder "positiver" Feldstärke die Rede ist, soll damit die Polung der Spitze gekennzeichnet werden.) Die Desorption durch negative Feldstärke beschränkte sich auf dicke Schichten. RITTER beobachtete weiter, daß bei der Felddesorption von Alkalihalogeniden eine Dissoziation auftrat. Unter Dissoziation wird hier die überwiegende Desorption von Halogenionen bei negativen, von Alkaliionen bei positiven Feldstärken verstanden.

F. KIRCHNER und H. A. RITTER (16) sowie später J. QUEMIN (17) bestätigten, daß der Abreißeffekt bei negativen Feldstärken nur an dicken Aufdampfschichten beobachtet werden konnte. Diese Schichten durften außerdem nicht erwärmt werden, da sonst die Feldstärke für eine Desorption ohne Zerstörung der Spitze nicht mehr ausreichte.

Die bei negativer Spitze auftretende Feldelektronenemission schließt die Möglichkeit aus, beliebig hohe Feldstärken anzulegen. Zu hohe Stromdichten führen zum Vakuumbogen und damit zur Zerstörung der Spitze. Die bisher vorliegenden Versuche an Alkalihalogeniden wurden mit Gleichspannung durchgeführt. Um weitere Aufschlüsse über die "Felddissoziation" von Alkalihalogeniden - besonders bei negativen Feldstärken - zu erhalten, wurde in dieser Arbeit der Gleichspannungsbetrieb aufgegeben.

Die vorliegenden Untersuchungen mit Impulsbetrieb des FEM ließen die Anwendung erheblich höherer Feldstärken und Stromdichten zu. An dieser Stelle sollen einige Vorteile des Impulsbetriebes aufgeführt werden. Allgemein läßt sich sagen, daß höhere Kathodentemperaturen möglich sind, Kathodenmaterial geringerer Festigkeit Verwendung finden kann und evtl. ein höherer Gasdruck zulässig ist. Die geringere Verformung der Oberfläche durch das Feld mit der Vermeidung von Kanten- oder Facettenbildung bei Oberflächenwanderung ist für viele Versuche von Wert. Störende Aufladungen und Effekte, die zu ihrer Ausbildung Zeit benötigen (z. B. "Malter-Effekt"), machen sich kaum noch bemerkbar.

Neben der Erreichung höherer Feldstärken und Stromdichten ist wichtig, daß sich auch die Aufheizung der Spitze durch den Emissionsstrom (Joule'sche Wärme) wesentlich verringern ließ. Im Gleichspannungsbetrieb stellt sich ein Temperaturgleichgewicht schon nach etwa 10^{-5} sec. ein. Dabei ist die maximale Temperatur

$$T_{\max} = 9,5 \cdot 10^{-4} \cdot i^2 \cdot r^2$$

in $^{\circ}\text{C}$, wenn i in A/cm^2 und r in cm eingesetzt werden. Nach 10^{-6} sec. wird etwa $0,25 \cdot T_{\max}$ erreicht. (19)

Die verwendeten Impulse hatten eine Impulslänge $t_p = 3 \cdot 10^{-7}$ sec. Da diese Impulse Dreieckform - einen steilen Anstieg und einen langsameren Abfall - hatten, lag die maximale Feldstärke für weniger als 10^{-7} sec. an der Spitze. Von Rechteckimpulsen wurde abgegangen, weil sich bei den hohen Impulsstromdichten (bis $10^8 \text{ A}/\text{cm}^2$) schon während 10^{-6} sec. unkontrollierbare Änderungen der Emissionsverhältnisse ergaben, die zu einer Zerstörung der Spitze Anlaß gegeben hätten.

Ein Nachteil des Impulsbetriebs liegt in dem geringeren Kontrast des Feldemissionsbildes. Der Grund für die Kontrastverminderung ist in der exponentiellen Abhängigkeit der Emissionsstromdichte sowohl von der Feldstärke als auch von der Austrittsarbeit gegeben. Bei großen Impulsstromdichten, die durch entsprechend hohe Feldstärken hervorgerufen werden, verringert sich der Einfluß der Austrittsarbeit auf die Stromdichte. M. DRECHSLER (18) zeigte eine Umkehrung dieses Vorgangs. Die Feldelektronenmikroskopie bei geringen Stromdichten mit Superorthikon-Bildverstärkern

bewirkte eine Kontraststeigerung, die auch geringe Unterschiede in der Austrittsarbeit sichtbar werden ließ. Die Verminderung des Kontrastes war aber bei den folgenden Beobachtungen kein Nachteil, da die infolge der Felddissoziation auftretenden Stromdichteunterschiede mehrere Zehnerpotenzen betragen konnten.

Die Bilder 3 - 7 zeigen das Verhalten einer relativ dünnen Kaliumjodid-Schicht auf der Wolfram-Einkristallspitze. Das KJ wurde ohne Feld aufgedampft und durch leichtes Erwärmen der Spitze über die Oberfläche verteilt. Anschließend war die Spitze auf Zimmertemperatur. Von Bild 3 ausgehend wurde die Feldstärke schrittweise erhöht. Bei den folgenden Feldstärkewerten gibt F_D die jeweils höchste (negative) Feldstärke an, die an der Spitze lag. F_n ist die für einen mittleren FE-Strom von 10^{-7} A erforderliche Feldstärke.

Bild 3	$F_D = 24$	MV/cm	$F_n = 24$	MV/cm
Bild 4	$F_D = 26$	MV/cm	$F_n = 23$	MV/cm
Bild 5	$F_D = 26,8$	MV/cm	$F_n = 21,6$	MV/cm
Bild 6	$F_D = 27,5$	MV/cm	$F_n = 20,6$	MV/cm
Bild 7	$F_D = 28,5$	MV/cm	$F_n = 19,5$	MV/cm

Die Felddissoziation des KJ, d. h. die Desorption von Jod durch die hohe (negative) Feldstärke, begann an den Berandungen von 112 (Bild 3 - 4). Man sieht, wie die Dissoziation an einzelnen Aggregaten mit höherer mikroskopischer Feldstärke begann, die scheitelnahen Gebiete dabei bevorzugt waren, weil die makroskopische Feldstärke vom Scheitel der Spitze abnimmt. Die Lage der dissoziierten Gebiete wird also

einmal durch die lokale Feldstärke bestimmt, zum anderen durch die kristallographische Orientierung der Trägersoberfläche. Mit wachsender Feldstärke vergrößerten sich die Gebiete, an deren Oberfläche Dissoziation stattgefunden hatte.

Mit steigender Spitzentemperatur nahm die zur Dissoziation erforderliche Feldstärke ab. Die höhere Temperatur bewirkte weiter, daß das Kalium von der Oberfläche in die KJ-Schicht eindiffundierte. Dadurch war das Kalium nicht mehr an der Oberfläche lokalisiert, die stark emittierenden Gebiete wiesen nicht mehr die scharfe Begrenzung auf. Verständlich ist auch, daß durch Diffusion und Verdampfen des freigesetzten Kaliums die mittlere Austrittsarbeit bei warmer Spitze weniger stark herabgesetzt war.

Ein Aufdampfen der polaren KJ-Moleküle im Feld ergab etwas geänderte Emissionsbilder. Drei typische Stadien des Aufdampfens einer KJ-Schicht im Feld zeigen die Bilder 10 - 12. Eine dünne Schicht (Bild 10) ließ einen Ring um 011 sowie eine erhöhte Emission der Vizinalen von 112 erkennen. Bild 11 zeigt eine stärkere Bedeckung der von rechts bedampften Spitze kurz vor dem Beginn der Felddissoziation, die durch eine Feldstärke zwischen 25 - 27 MV/cm auftrat. Nachdem, abhängig von der Schichtdicke und der angelegten Feldstärke, diese Dissoziation erfolgt war, trat in einer Übergangszone sehr starke Emission auf.

Nach weiterem Bedampfen wurde die entstehende dicke Schicht in der Regel über die ganze sichtbare Oberfläche desorbiert. Das entspricht den früheren Beobachtungen mit Gleichspannung. (16) (17) Wenn das Aufdampfen der dicken Schicht ohne Feld erfolgte, war

meistens unterhalb der Desorptionsfeldstärke visuell keine Emission festzustellen.

Ein leichtes Tempern der Spitze führte von dem auf Bild 12 wiedergegebenen Zustand zu Bild 13. Hier war das Kaliumjodid gleichmäßiger über die Oberfläche verteilt. Die Dissoziation begann nach dem Tempern durch etwa 27 - 30 MV/cm. Mit wachsender Feldstärke wurden weitere Gebiete von der Dissoziation betroffen. Bild 14 mit $F_n = 24$ MV/cm trat nach $F_D = 30$ MV/cm auf, Bild 15 konnte nur durch Erniedrigung der Dissoziationsfeldstärke mittels leichter Temperaturerhöhung gewonnen werden ($F_D = 26$ MV/cm; $F_n = 23$ MV/cm). Die weiter vom Scheitel der Spitze entfernten Gebiete ließen sich auf kalter Spitze nicht dissoziieren, da die erforderliche Feldstärke die Stromdichte auf den bereits vorher dissoziierten Flächen über den höchsten zulässigen Wert gesteigert hätte.

Dicke Schichten wurden mit negativen Feldstärken von 20 - 25 MV/cm abgerissen (Bild 16 - 18). Für einen Emissionsstrom von 10^{-7} A wurden nach dem Abreißen nur 25 - 30 % der für eine reine Wolframspitze erforderlichen Feldstärke benötigt. Die Bilder 16 - 17 zeigen die Desorption der ganzen Schicht, am Scheitel der Spitze beginnend. Hier war also vor allem die makroskopische Feldstärke maßgebend. An der Oberfläche der verbleibenden KJ-Schicht war Dissoziation mit der entsprechenden Senkung der Austrittsarbeit eingetreten. Bild 18 gibt das Emissionsbild einer Spitze wieder, die nach mehrfachem Abreißen einer dicken KJ-Schicht durch zu hohe Stromdichten beschädigt wurde. Feldstärken von etwa 10 MV/cm riefen hier lokale Stromdichten um 10^8 A/cm² hervor, wahrscheinlich bedingt durch das Kalium, das auf der mit chemisorbiertem Jod bedeckten Oberfläche zurückgeblieben war.

Die Bilder 19 - 23 geben noch einmal die hauptsächlich vorkommenden Emissionsbilder relativ dünner Kaliumjodidschichten bei Adsorption und Felddissoziation (Spitze negativ) wieder. Bild 19 zeigt eine dünne, Bild 20 eine von rechts dicker aufgedampfte Schicht mit Beginn der Dissoziation. Die Bilder 21 - 23 bringen die Verteilung des KJ durch Oberflächenwanderung und das Fortschreiten der Dissoziation mit wachsender Feldstärke.

In den nächsten Bildern werden die Desorptionsvorgänge gezeigt, die durch positive Feldstärken bewirkt wurden. Die in Bild 9 gebrachte KJ-Schicht mit einem durch Felddissoziation entstandenen Kaliumüberschuß wurde durch $F_+ = 30 \text{ MV/cm}$ abgerissen (Bild 24). Ganz außen ist ein Rest der hoch emittierenden Schicht zu sehen, dann kommt eine KJ-Schicht, die wahrscheinlich Jodüberschuß aufweist. Am Scheitel der Spitze ist die Schicht desorbiert bis auf Jod. Trotz des hoch emittierenden Randes war die mittlere Austrittsarbeit stark angestiegen ($F_n = 39 \text{ MV/cm}$). Die folgenden Bilder zeigen das Nachwandern von KJ unter dem Einfluß des Feldes - weniger der Temperatur - vom Schaft der Spitze her. Bild 25: $F_n = 38 \text{ MV/cm}$; Bild 26: $F_n = 37 \text{ MV/cm}$. Auf Bild 27 mit $F_n = 31 \text{ MV/cm}$ ist die Spitze mit nachgewandertem KJ bedeckt, das Abreißen von Jod durch das Feld beginnt wieder. Bild 28 mit $F_n = 24 \text{ MV/cm}$ und Bild 29 mit $F_n = 20 \text{ MV/cm}$ zeigen den weiteren Verlauf.

Caesiumbromid auf Wolfram verhielt sich ähnlich wie Kaliumjodid (Bild 30 - 33, von rechts bedampft). Auffällig ist die Ähnlichkeit bei dünnen Schichten, wie aus dem Vergleich der Bilder 30 und 19 hervorgeht. Bei etwas dickeren Schichten machte sich die

unterschiedliche Polarisierbarkeit der Substanzen bemerkbar. Die zur Dissoziation nötige negative Mindestfeldstärke lag bei Zimmertemperatur zwischen 21 und 24 MV/cm. Die für einen mittleren Emissionsstrom von 10^{-7} A erforderliche Feldstärke sank durch die Dissoziation auf etwa 40 % der Feldstärke, die für die reine Wolframspitze aufzuwenden war. Bild 33 ist zu entnehmen, daß die Desorption des Broms bei Zimmertemperatur auf den scheitelnahen Flächen, besonders den Berandungen von 112, einsetzte. Wenn die Spitze warm war, hing der Bereich der Dissoziation fast nur von der Feldstärke ab. Die Bilder 34 - 36 zeigen die Verhältnisse mit zunehmender Feldstärke. Bei Bild 37 wurde eine kalte, vorher getemperte dünne Schicht einer Feldstärke von 24 MV/cm ausgesetzt, F_n war danach 19 MV/cm. Bild 38 bringt das Emissionsbild einer Wolframspitze, die mit einer dickeren CsBr-Schicht bedampft, getempert und dann einer Feldstärke von 21,5 MV/cm ausgesetzt war. Die Felddissoziation begann an dem Scheitel als der Stelle höchster Feldstärke. Die Stromdichte des relativ kleinen Gebietes lag über 10^8 A/cm². Durch diese Belastung trat eine lokale Beschädigung des Trägers auf, die sich nur durch sehr hohes Glühen der Wolframspitze wieder beseitigen ließ.

c) Siliziummonoxyd auf Wolfram

Siliziummonoxyd läßt sich verhältnismäßig leicht verdampfen. Schwer ist dagegen die gute Entgasung. Durch die Verdampfung von sorgfältig entgastem SiO₂ läßt sich bis 10^{-8} torr eine Getterwirkung erzielen. Bei niedrigeren Drucken stört das immer noch freiwerdende Gas.

Bild 39 zeigt eine von rechts mit SiO bedampfte Wolfram-Einkristallspitze. Bemerkenswert ist die scharfe Grenze zwischen bedampfter und unbedampfter Seite der Spitze, ebenso die punktförmige Emission in einer bestimmten Zone. Das Erhitzen der Spitze bewirkte eine Verschiebung der scharfen Grenze des nicht emittierenden Gebietes in Richtung Aufdampfquelle. Gleichzeitig zog sich ein emittierender Film von SiO über die Spitze (Bild 40). Dieser SiO - Film fing erst ab 2000°C an, merklich zu verdampfen. Er war bis dahin sehr stabil und auch nicht besonders gegen Restgas empfindlich.

Auf eine warme Spitze dick aufgedampftes SiO bildete Kristallite oder Tröpfchen mit erhöhter Emission (Bild 41). Nach dickem Bedampfen einer kalten Spitze rissen bei einer Feldstärke von etwa 27 MV/cm an der Schattengrenze Teile der Schicht ab. Es entstanden klar erkennbare Kristallite. (Bild 42) Wie schon erwähnt, ließ sich eine SiO - Schicht sehr hoch (bis 2500°C) tempern. Bild 43 zeigt eine hoch getemperte Schicht mit dicker, Bild 44 mit dünner Bedeckung. Interessant ist auf Bild 44 die unterschiedliche Berandung von 011 (rund), 001 (quadratisch) und 111 (dreieckig), auf Bild 43 das deutliche Hervortreten von 113 neben 112.

d) Kombinierte Schichten

Auf eine sehr dünne, nach hohem Glühen zurückgebliebene SiO - Schicht (Bild 45) wurde dick KJ aufgedampft. Die KJ-Schicht wurde dann bei negativer Spitze durch das F eld abgerissen. Dadurch entstand eine sehr hoch und gleichmäßig emittierende Kathode, bei der die Struktur der Wolfram-Einkristallspitze

fast nicht mehr zu erkennen war (Bild 46). Die dunkleren Stellen entsprechen flacheren Gebieten (011) mit geringerer lokaler Feldstärke. Die Helligkeitsabnahme zum Rand hin läßt sich mit der vom Scheitel aus abnehmenden Feldstärke erklären. Mit dieser Kathode ließen sich, auch über längere Zeit, Stromdichten bis zu 10^7 A/cm^2 im Impulsbetrieb erreichen. Eine leichte Emissionsabnahme fand nur durch Restgaseinflüsse auf das Kalium an der Oberfläche statt. Den Aufbau der Schicht könnte man mit dem Symbol $\text{W} - \text{SiO} - \text{KJ} - \text{K}$ kennzeichnen. Der Bedeckungsgrad der SiO - Schicht war wahrscheinlich unter monomolekular. Die Austrittsarbeit ließ sich unter diesen Verhältnissen nur abschätzen, und zwar zu etwa 1,8 eV.

Eine SiO - Schicht, die durch Tempern noch nicht gleichmäßig verteilt war, wurde dünn mit KJ bedampft. Das resultierende Emissionsbild zeigte eine starke Kontrastanhebung, besonders an den Berandungen von 112 (Bild 47).

Wie stark sich noch Spuren von Adpartikeln bemerkbar machen, sieht man auf Bild 48. Hier befanden sich so geringe Reste von SiO auf der Oberfläche, daß ein visueller Nachweis nicht möglich war. Das Emissionsbild unterschied sich nicht von dem einer reinen Wolfram-Oberfläche. Nachdem eine sehr dünne Schicht KJ aufgedampft und getempert war, ergab sich das Bild 48. Hier sieht man sehr schön die Vorzugsrichtung der Oberflächenwanderung auf 112. Die hellen Berandungen zeigen die Lage der höchsten Sättel.

Ferner wurde versucht, durch eine Kombination verschiedener Schichten den "Malter-Effekt" (20) auf der Spitze des FEM auszulösen (Gleichspannungsbetrieb!).

Dabei wurde eine Reihe von Metallen, Halbleitern und Isolatoren in unterschiedlicher Zusammenstellung überprüft, so z. B. MgO , SiO , SiO_2 , Si , Ge , Ti , Be . Die Metalle wurden zum Teil nach dem Aufdampfen im FEM oxydiert. Ein Malter-Effekt im eigentlichen Sinne (normaler Malter-Effekt) konnte bei Beschuß der Schichten mit einer Elektronenstrahlquelle nicht ausgelöst werden.

Auch eine "thin film field emission" im erweiterten Sinne wurde unter normalen Bedingungen nicht beobachtet. Unter normalen Bedingungen werden hier ein Vakuum besser als 10^{-8} torr und dünne Adsorptions-schichten verstanden. Der Vorgang, daß eine positive Ladung, die sich auf einer isolierenden Schicht in geringem Abstand von der Emitteroberfläche befindet, durch erhöhte lokale Feldstärke einen erheblichen Anstieg der Stromdichte bewirkt, ist wahrscheinlich an folgende Bedingungen geknüpft. Die Isolatorschichten oder isolierenden Agglomerate müssen dicker sein als die während der Versuche aufgebrauchten Schichten von einigen $100 \text{ \AA}$ (L. MALTER gibt etwa $2000 \text{ \AA}$ als Dicke der Oxydschicht an). Weiter muß der Gasdruck so hoch sein, daß durch auftreffende Ionen die positive Ladung an der Isolatoroberfläche gebildet oder aufrechterhalten wird.

Die größte Wahrscheinlichkeit für das Auftreten des Effekts bieten wohl einzelne Isolatorpartikel auf der Unterlage eines Halbleiters (21), der evtl. eine Begrenzung der Stromdichte bewirkt. Die Isolatorschichten müssen dicker sein als die normalen Adsorptions-schichten der FE-Mikroskopie. Aufbau und Verschwinden des Effekts erfordern eine gewisse Zeit ("time lag"), so daß sich der Malter-Effekt nur im Gleichspannungsbetrieb ausbilden kann.

Bei einem über 10^{-7} torr liegenden Druck trat gelegentlich an den mit Substanz bedampften Flächen der leitenden Kolbenwand der Malter-Effekt auf. Sehr hohe Stromdichten an den betroffenen Stellen bei relativ niedrigen Feldstärken machten dann die Beobachtung eines FE - Bildes unmöglich. Der Effekt ließ sich meistens durch Glühen eines auf Erdpotential liegenden Wolframdrahts beseitigen, in einigen seltenen Fällen mußte die Glasapparatur ausgeheizt werden. Im Bereich von 10^{-9} torr trat der Malter-Effekt auch an der Kolbenwand nicht mehr auf. Diese Beobachtungen weisen ebenfalls darauf hin, daß der Effekt an größere Agglomeraten mit ausreichender Isolierfähigkeit ausgelöst wird, sofern der Restgasdruck genügend hoch ist, um die Aufladung über Ionen zu bewirken.

IV. Diskussion der Beobachtungen

In der folgenden Diskussion können nur qualitative Deutungen versucht werden. Die Errechnung von Bindungsenergien muß schon bei unkomplizierten Systemen unter stark vereinfachenden Annahmen erfolgen. (6) Atome, die isoliert auf einer idealen Netzebene adsorbiert sind, gibt es sicher unter realen Bedingungen nicht.

Es wurde bereits erwähnt, daß jedes Adpartikel die Potentialverhältnisse an der Trägeroberfläche verändert, die Störung wird mit wachsender Bedeckung immer größer. Die vorhandenen Potentialmulden stimmen durchaus nicht mit denen der idealen, noch nicht von Adpartikeln besetzten Netzebene überein.

Die Einkristallspitze stellt keine Gleichgewichtsform dar. Durch Glühen entsteht eine verrundete Auflösungsform mit einer großen Zahl verschiedener Begrenzungsflächen. Weiter bewirkt das Glühen eine "Aufrauhung" der Oberfläche, weil die thermische Unordnung bei Abkühlung der Spitze "eingefroren" wird. Das Verhältnis der wahren zur scheinbaren geometrischen Oberfläche kann bei hochgeglühtem Wolfram bis zu 1,3 betragen. (7) Diese an der Oberfläche bestehende atomare Rauheit läßt sich nur durch Felddesorption der Atome vom eigenen Gitter ("Feldverdampfung") beseitigen, wie Arbeiten mit dem Feldionenmikroskop ergeben haben.

Das Aufdampfen der zu untersuchenden Substanz setzt immer, trotz aller Vorsichtsmaßnahmen, gewisse Mengen von Gas- und Fremdpartikeln frei. Die Struktur der entstehenden Schichten kann selbst von geringen Mengen andersartiger Partikel stark beeinflusst werden.

Die Störung durch Restgas-Adsorption ist auch bei sogenanntem "Höchstvakuum" beträchtlich. Bei 10^{-9} torr kann man nach den Gasgesetzen mit einer Adsorption von 10^{12} Molekülen/cm² in der Sekunde rechnen ($T = 300^{\circ}$ K, Haftwahrscheinlichkeit 0,1).

Durch die Betriebsbedingungen der Feldelektronen-Mikroskopie treffen aber erheblich mehr Partikel auf die Spitze, als der gaskinetischen Stoßzahl entspricht. Die Untersuchung zeigte das deutlich (Abb. 6, Bild 1 - 2).

Bei anliegendem Feld werden die Teilchen durch Polarisierung von der Spitze angezogen. Die Stoßzahl ist um den Faktor 10 - 50 erhöht, je nach der Polarisierungsenergie:

$$E_p = \mu F + \alpha F^2/2$$

μ ist das Dipolmoment, α die Polarisierbarkeit des Teilchens. (1)

Der Feldemissionsstrom ionisiert das Restgas, mit ansteigendem Emissionsstrom werden wachsende Mengen von gebildeten Ionen durch das Feld auf die Spitze befördert. Als Ionen auf die Spitze treffende Partikel werden schnell und mit großer Haftwahrscheinlichkeit (0,1 - 0,5 und mehr) adsorbiert. Man kann mit überwiegender "Chemosorption" rechnen.

Ferner schlagen die mit hoher Geschwindigkeit auftreffenden Elektronen adsorbierte und chemisorbierte Partikel los und ionisieren sie. Das Feld zieht diese Ionen ebenfalls auf die Spitze. Außerdem ist noch die indirekt vom FE - Strom ausgelöste Ionisierung durch Sekundärelektronen und metastabile Moleküle und Atome (Stickstoff, Helium) zu berücksichtigen. Die Zahl der zusätzlich auf die Spitze gelangenden Partikel wird exponentiell mit der Feldstärke ansteigen.

Bei dünnen und dünnsten Schichten kann so die Adsorption und Chemosorption von Gas- und Fremdpartikeln - auch bei 10^{-9} torr - zahlenmäßig in der gleichen Größenordnung liegen wie die Adsorption von Molekülen der aufgedampften Substanz.

Es ist erstaunlich, daß trotz dieser großen Störeinflüsse ein in den großen Zügen charakteristisches Verhalten der Systeme und Kristallflächen festzustellen ist, wenn auch Einzelheiten nicht immer reproduzierbar sind. Man muß sich aber bei der Arbeit mit dem Feldelektronenmikroskop vergegenwärtigen, daß eben durch das Feld (bzw. den Emissionsstrom) starke zusätzliche Effekte hervorgerufen werden.

Während der Untersuchungen wurde der zusätzliche Einfall von Partikeln auf die Spitze möglichst eingeschränkt. Dazu gehörte unter anderem, daß Vakuummessungen mit dem Ionisationsmanometer nur zwischen den Beobachtungen stattfanden.

Die Abschätzung des Drucks mit Hilfe der Emissionsbildänderung wurde so vorgenommen, daß während der Bedeckungszeit weder Spannung am FEM lag noch die IM-Röhre eingeschaltet war. Der Bedeckungsgrad wurde dann nach der Änderung der mittleren Austrittsarbeit in dieser Zeit geschätzt. Die Errechnung der Austrittsarbeit erfolgte nach einer Näherungsformel aus dem Verhältnis der für einen gleichen mittleren Emissionsstrom erforderlichen Feldstärken.

Auf diese Weise mittlere Änderungen der Austrittsarbeit zu bestimmen ist allerdings nur sinnvoll, wenn sich die Emissionsanisotropie auf der Spitze nicht ändert. Das Emissionsbild darf also keine oder nur unwesentliche Abweichungen von dem ursprünglichen Bild aufweisen. Für den Fall geringerer Bedeckungsgrade mit Restgas trifft das in etwa zu.

Der Spannungsvergleich bei gleichen Strömen kann, besonders bei adsorbierten Substanzen, wesentliche Fehler aufweisen. An erster Stelle steht, neben der angeführten Änderung der Emissionsanisotropie, die Änderung der effektiven Emissionsoberfläche. Bei elektronegativen Adsorbaten findet z. B. die Emission zwischen den Adpartikeln statt. Die Adpartikel von elektropositiven Adsorbaten können dagegen wie "Fenster" in der Potentialbarriere wirken. Immer wird sich aber eine Verringerung der (mikroskopischen) Emissionsfläche ergeben.

Aufdampfen von Kaliumjodid und Caesiumbromid ergab Adsorptionsschichten, die sich abhängig vom Bedeckungsgrad nach Verhalten und möglichem Aufbau unterschieden. Dünne und mittlere Schichten erniedrigten (bezogen auf Wolfram) die Austrittsarbeit. Die beim Aufdampfen entstehenden dicken Schichten wiesen dagegen unterhalb einer gewissen Feldstärke nur geringe oder keine sichtbare Emission auf. Eine Überschreitung dieser Feldstärke führte zum Abreißen der Schicht.

Die Verringerung der Austrittsarbeit durch dünne Alkalihalogenidschichten läßt sich dadurch erklären, daß für das Halogenion auf dem Wolfram besonders tiefe Potentialmulden vorhanden sind. Für das Alkaliion sind dagegen die Potentialmulden sehr flach. Es entsteht damit eine Dipolschicht mit positiver Außenseite.

Sehr dünne Schichten bis zu etwa "monomolekularer" Bedeckung sollen als "erste Schicht" angesprochen werden. Die Adsorption auf dem Wolframträger war flächenspezifisch (symmetrisch). Mit Erreichen dieser Schichtdicke trat auch das Maximum der Emission auf. Nicht ohne weiteres ist zu sagen, ob dieses Minimum der mittleren Austrittsarbeit wirklich einer "monomolekularen" Schicht entspricht.

Zunächst ist zu berücksichtigen, daß für die Adsorption eines Alkalihalogenidmoleküls möglicherweise benachbarte Atome des Trägers in Anspruch genommen werden. Es ist wahrscheinlich, daß auch die Alkaliatome auf der Oberfläche des Trägers verankert sind, obgleich es für sie nur sehr flache Potentialmulden gibt. Wie bei der Adsorption anderer zweiatomiger Moleküle könnten dann bei einer "Monoschicht" etwa

10 - 15 % Einzelplätze unbesetzt sein. Diese Plätze hätten die Möglichkeit, mit geringerer Bindungsenergie weitere Moleküle zu adsorbieren und so einen Übergang zur "zweiten Schicht" zu bilden.

Weiter ist jedoch bekannt, daß Alkalihalogenidschichten zu Insel- und Haufenbildung neigen. Die Größe dieser Inseln ist dabei von den verschiedensten Einflüssen abhängig. Die Skala geht von der Elementarzelle bis zu größeren Kristalliten. Auch bei Schichten unter monomolekularer Bedeckung treten solche Aggregate auf, die zwei- oder dreidimensional sein können. Die Frage nach der Ordnung in diesen Aggregaten ist durch das FEM kaum zu beantworten. Elektronenbeugungsaufnahmen geben für einige der untersuchten Substanzen Anhaltspunkte. (7)

So ist bei Alkalihalogeniden Inselbildung, das Zusammenwachsen erst bei relativ hohen Schichtdicken, starke Änderung der mittleren Gitterkonstante sowie starker Einfluß von Fremdatomen festgestellt worden.

Ein weiterer wesentlicher Faktor ist der Einfluß des äußeren Feldes auf die Alkalihalogenidmoleküle. Bei Molekülen mit starkem permanenten Dipolmoment kann die Feld-Dipol-Wechselwirkung die Bindungsenergie verstärken und evtl. zu Bereichen mit mehreren Molekülaggregaten führen.

Beobachtet wurde, daß unter dem Einfluß des Feldes eine lebhaftere Wanderung stattfand, die erheblich stärker war als die thermisch bedingte Oberflächenwanderung.

Das Kalium der "ersten Schicht" ließ sich mit relativ niedrigen Feldstärken, etwa 20 MV/cm, abreißen. Das Jod blieb dabei auf der Wolframoberfläche

gebunden. Die Desorption erfolgte meistens über die ganze im Emissionsbild zu beobachtende Spitzenoberfläche. Eine Bevorzugung bestimmter Kristallflächen war festzustellen, stärker machte sich jedoch der Einfluß der Feldstärke geltend. Thermisch ließ sich die "erste Schicht" ebenfalls dissoziieren, d. h. bei Erreichen höherer Spitzentemperaturen dampfte das Kalium zuerst ab. Zurück blieb wiederum das fest gebundene Jod.

Mit erreichbaren "negativen" Feldstärken konnte das Jod der "ersten Schicht" nicht abgerissen werden, es ließ sich nur thermisch bei relativ hohen Temperaturen ($> 800^{\circ} \text{C}$) desorbieren.

Bei dieser "ersten Schicht" kann man infolge der sehr starken Bindung des Jods an der Wolframoberfläche kaum noch von einer Schicht aus "Molekülen" sprechen. Die schon erwähnten Inseln schienen nach FE - Bildern bei dünnsten Schichten ($< \text{Mono}$) klein zu sein. Die Vermutung liegt nahe, daß ihre Größe von der Anzahl der Restgas- und Fremdpartikel, die beim Aufdampfen adsorbiert und mit eingebaut werden, sowie von dem Grad der Bedeckung abhängt.

Eine stärkere Bedeckung mit Substanz führte zur "zweiten Schicht". Schichten dieser Dicke bestanden aus mehreren Moleküllagen. Die erhaltenen FE - Bilder zeigten einen stetigen Übergang von der ersten Schicht mit einer Änderung der Emissionsanisotropie gegenüber den dünnsten Schichten, aber ebenfalls symmetrischer Adsorption. Die mittlere Austrittsarbeit stieg wieder leicht an. Besonders fiel die stärkere Granulation auf. Die einzelnen Aggregate (Haufen, Kristallite) waren gut zu erkennen. Obwohl sich die Gebiete je nach

der Flächenindizierung des Wolframträgers in der Hel-
ligkeit (d. h. in der Austrittsarbeit) unterschieden,
war die Größe der Inseln nicht flächenspezifisch. Es
war nur die Tendenz zur Vergrößerung der Aggregate
mit wachsender Schichtdicke festzustellen.

Die Felddesorption des Kaliums erfolgte fast wie
bei der "ersten Schicht" vorwiegend über die ganze
beobachtbare Spitzenoberfläche mit Bevorzugung der
scheitelnahen Gebiete. Bei höheren Feldstärken wurde
nicht nur das Kalium der Oberfläche, sondern auch die
ganze Kaliumjodidschicht abgerissen. Diese Desorption
begann ebenfalls am Scheitel der Spitze. Im ersten
Fall entstand eine KJ-Schicht mit Jodüberschuß, im
zweiten Fall blieb chemisorbiertes Jod auf dem Träger
zurück.

Wenn die ganze Schicht desorbiert worden war,
setzte sofort unter dem Einfluß des Feldes eine leb-
hafte Oberflächenwanderung des KJ ein. Vom Schaft der
Spitze her bedeckte sich die Oberfläche wieder mit KJ.

Die bisher diskutierten Ergebnisse stimmen recht
gut mit früheren Beobachtungen an Alkalihalogenid-
schichten überein. Die Einwirkung sehr kurzer negati-
ver Hochspannungsimpulse mit einer Feldstärke, die im
Gleichspannungsbetrieb die sofortige Zerstörung der
Spitze durch Vakuumbogen zur Folge gehabt hätte,
brachte jedoch neue Effekte.

Durch die hohe Feldstärke wurde aus der obersten
Moleküllage des Alkalihalogenids das Halogen desorbiert.
Diese "Felddissoziation" ließ eine Alkalischicht an
der Oberfläche zurück, die auf den betroffenen Gebie-
ten einen Anstieg der Stromdichte um mehrere Zehner-
potenzen bewirken konnte. Das an der Oberfläche frei-

gesetzte Alkali war bei Zimmertemperatur sehr stabil. Noch nach Stunden hatten sich die Emissionsbilder, besonders die scharfen Grenzen der dissoziierten Gebiete, nicht geändert. Ein leichter Abfall des Emissionsvermögens nach längerer Zeit hatte seine Ursache in der Einwirkung des Restgases auf das Alkali. Bei Caesium war dabei der Einfluß etwas stärker als bei Kalium.

Die Felddissoziation erfolgte an Stellen, die durch die Kombination von drei vorwiegenden Einflüssen bestimmt waren. Es wurde dabei die Abhängigkeit von der (Makro-) Feldstärkeverteilung an der Spitze, der Flächenindizierung des Trägers und der lokalen (Mikro-) Feldstärke festgestellt. Die von anderen Adsorptionserscheinungen her bekannte Bevorzugung der 112 - Flächen und ihrer Berandungen ist auch hier auffällig. Wie weit sie auf bevorzugte Adsorption von Restgas oder für alle Adpartikel gleiche kristallographische Ursachen zurückzuführen ist, muß noch geklärt werden.

Die Felddissoziation begann an diskreten Aggregaten, mit wachsender Feldstärke vergrößerten sich die Gebiete mit stark erniedrigter Austrittsarbeit. Bei Kaliumjodid konnten dabei auch die Gebiete um 116 dissoziieren. Das aus CsBr freigesetzte Caesium erhöhte dagegen die Stromdichte so stark, daß sich weitere Gebiete ohne Hervorrufen eines Vakuumbogens nicht mehr dissoziieren ließen.

Es kann angenommen werden, daß durch thermische Gitterschwingungen die ohnehin schon erheblich gestörte Ionenbindung im Alkalihalogenid weiter aufgelockert wird, so daß beim Erwärmen der Spitze niedrigere Feldstärken genügen, um das Halogen zu desorbieren.

In den vorliegenden Versuchen ließ sich bei KJ mit Impulsbetrieb ein Gleichgewichtszustand erreichen, in dem entsprechend der Feldstärke Kalium an der Oberfläche freigesetzt wurde und je nach Spitztemperatur mehr oder weniger schnell verdampfte. J. JAQUEMIN (17) fand bei der Untersuchung von BaCl_2 -Schichten im FEM einen Effekt, den er als "spontane Emission" bezeichnete. JAQUEMIN beschreibt, wie bei einer wachsenden Feldstärke und einer "kritischen Feldstärke" plötzlich auf einer 112 - Fläche eine sehr intensive Emission einsetzte, die nach Spannungssteigerung auch auf die anderen 112 - Flächen übergriff. Ebenso löste eine Erhöhung der Spitztemperatur bei konstanter Spannung die verstärkte Emission auf weiteren Flächen aus.

Die Vermutung, daß es sich hier um die Felddissoziation des BaCl_2 handelte, liegt bei dem Vergleich mit den Beobachtungen an KJ und CsBr sehr nahe. Auch die übrigen von JACQUEMIN an BaCl_2 -Schichten festgestellten Erscheinungen lassen sich zwanglos durch die bei der Felddissoziation auftretenden Vorgänge deuten. Es wurde bereits erwähnt, daß die Dissoziationsfeldstärke ("kritische Spannung") mit zunehmender Temperatur abnimmt. Die "spontane" Dissoziation auf den verschiedenen 112 - Flächen, die mit Erreichen der - einer bestimmten Spitztemperatur entsprechenden - Dissoziationsfeldstärke auftrat, ist wohl primär auf den Gleichspannungsbetrieb zurückzuführen. Das an der Oberfläche freigesetzte Barium erhöhte die Stromdichte der betroffenen Fläche so stark, daß die entstehende Joule'sche Wärme zum sofortigen Verdampfen des entstandenen Bariums ausreichte. Das Abreißen der Emission und die intermittierende Dissoziation auf verschiedenen Flächen wird auf die Kopplung durch den Spannungsabfall zurückzuführen sein, der während der Stromstöße (1mA !) in der Wolframspitze auftrat.

Die beim Aufdampfen entstehende dicke ("dritte") Schicht ließ visuell keine Emission erkennen, solange man unter der Desorptionsfeldstärke blieb. Auf die Struktur dieser Schicht wird später noch eingegangen. Beim Erwärmen der Spitze ging die "dritte Schicht" in die "zweite Schicht" mit symmetrischer Adsorption und Emission über.

Wie aus früheren Arbeiten bekannt, reißen solche dicken Schichten bei Erreichen einer bestimmten Feldstärke plötzlich und über die ganze beobachtbare Oberfläche ab. Es bleibt fast immer eine Restschicht mit stärkerer Bindung zum Träger. Nach dieser Desorption weist die Oberfläche einen Überschuß an Alkali auf, der die Emission stark erhöht.

Den Vorgang der Felddesorption dicker Schichten (mit Felddissoziation) kann man sich vielleicht analog zu der Entstehung eines Vakuumbogens vorstellen. Durch das Abreißen eines Kristalliten oder auch nur einiger Partikel wird die Schicht instabil und reißt ganz ab. Möglicherweise kann durch die immerhin erhebliche mechanische Kraft, die das Feld ausübt, auch ein neutrales Aggregat abgerissen werden. Die durch Elektronen oder im Feld vor der Spitze ionisierten Partikel werden dann in Richtung Spitze beschleunigt. Damit wäre ein zum Vakuumbogen analoger Auslösemechanismus gegeben. Bei Gleichspannungsbetrieb führt dieses Abreißen dicker Schichten ja oft zum Vakuumbogen und der Zerstörung des Emitters. MÜLLER berichtet, daß beim Abreißen auch nur weniger Ionen eine Schicht instabil werden und mit einem Male abreißen kann. (1)

Der Impulsbetrieb ließ zu, die Feldstärke bei der Desorption dicker KJ-Schichten so weit zu erhöhen, daß

auch noch große Teile der verbleibenden Schicht mit größerer Bindungsfestigkeit desorbiert werden konnten (Bild 16 - 18).

Die Versuche zeigten, daß Kaliumjodid und Caesiumbromid sich etwas unterschiedlich verhalten, die Vorgänge bei Adsorption, Desorption und Dissoziation sich aber vergleichen lassen.

Schichten aus Siliziummonoxyd sollen als Beispiel dafür dienen, wie aus dem allgemeinen Verhalten von Aufdampfschichten verschiedener Substanzen im FEM weitere Hinweise auf die Vorgänge bei der Adsorption gewonnen werden können. Gerade die sehr unterschiedlichen Eigenschaften von SiO und KJ (oder CsBr) sowie das stark voneinander abweichende Verhalten ihrer Aufdampfschichten geben einem Vergleich von ähnlichen Erscheinungen Gewicht.

Die aufgedampften SiO - Moleküle wurden an der Auftreffstelle adsorbiert, eine Oberflächenwanderung war bei Zimmertemperatur - auch unter dem Einfluß des Feldes - nicht festzustellen. Die sehr scharfe Grenze zwischen bedampftem und unbedampftem Gebiet wanderte erst beim Erhitzen der Spitze auf einige hundert Grad C mit merklicher Geschwindigkeit.

Vor dem Tempern der Spitze waren drei Gebiete mit unterschiedlicher Emission zu erkennen. Die unbedampfte Seite der Spitze zeigte die gewohnte Emissionsanisotropie des Wolframeinkristalls. Auf der bedampften Seite konnte man eine mit adsorbiertem SiO bedeckte Zone ohne sichtbare Emission sowie ein Gebiet mit höherem Bedeckungsgrad und - durch hohe Mikrofeldstärke - emittierenden Aggregaten unterscheiden.

Das Erhitzen der Spitze ließ dann einen emittierenden Film von SiO entstehen, der sich von der ursprünglichen scharfen Grenze aus nach beiden Seiten verbreiterte und schließlich die ganze Oberfläche bedeckte. Dieser emittierende Film entstand, innerhalb gewisser Grenzen unabhängig vom Bedeckungsgrad, immer bei dem Tempern der Spitze. Die nach Bedeckungs- und Tempergrad unterschiedliche Emissionsanisotropie war symmetrisch zu der Flächenindizierung der Wolframoberfläche.

Ähnliche Erscheinungen traten bei den Alkalihalogenidschichten auf. Die nicht emittierende dicke "dritte Schicht" entspricht der beim Aufdampfen entstehenden SiO - Schicht, die ebenfalls keine Emission zeigt. Auch bei Alkalihalogeniden erfolgte beim Tempern ein Übergang der nicht emittierenden Schicht in eine solche mit Emission. RITTER (15) hat das als Abdampfen der "dritten Schicht" gedeutet. Wahrscheinlich handelt es sich aber hier um einen anderen Vorgang.

Durch die beim Aufdampfen entstehende statistische Verteilung und den Einbau von Restgas entsteht eine stark aufgelockerte "amorphe" Schicht, die durchaus in kleinen Bereichen eine Ordnung aufweisen kann (emittierende Aggregate bei SiO). Spezifisch für eine solche Schicht wird aber sein, daß die Moleküle und Aggregate in energetisch ungünstigen Lagen "eingefroren", die einzelnen "Zellen" sozusagen voneinander "isoliert" sind. Die Blockierung der energetischen Anpassung wird zum großen Teil auf das mit eingebaute Restgas zurückzuführen sein.

Sobald durch Wärme oder hohe Feldstärke eine Wanderung der Adpartikel ermöglicht wird, bildet sich die

symmetrische Adsorptionsschicht aus. In ihr nehmen die Partikel eine für sie energetisch günstige Lage ein, die durch Trägeroberfläche und Wechselwirkung der Partikel untereinander sowie das äußere Feld gegeben wird. Die symmetrische Ad-Schicht bildet, zusammen mit der Trägeroberfläche, gewissermaßen ein "System".

Die Dicke dieser Schicht ist durch die Reichweite gegeben, über die sich der Einfluß der Trägeroberfläche in dem betreffenden "System" von Träger und Ad-Schicht erstreckt. Wird sie durch weiteres Aufdampfen überschritten, bilden sich auf der symmetrischen Ad-Schicht Aggregate oder Kristallite, sobald Temperatur, Feld oder beides zusammen Wanderung der Adpartikel ermöglicht. Der Einfluß des Trägers ist dann so gering geworden, daß die Wechselwirkungskräfte der Partikel überwiegen.

Drei Merkmale der symmetrischen Adsorptionsschicht hängen anscheinend zusammen: die erhöhte Bindungsenergie, eine vom Träger herrührende Fehlordnung in der Schicht und stark abweichende Gitterabstände. Die Störungen nehmen gleichsinnig mit der Bindungsfestigkeit nach außen hin ab.

Aus Elektronenbeugungsuntersuchungen ist bekannt, daß in aufgedampften Alkalihalogenidschichten die Gitterkonstanten bis zu 70 % von den normalen Werten abweichen können. Ebenso sind wesentliche Abweichungen in kleinen Agglomeraten und Kristalliten festgestellt worden. (7)

Alkalihalogenide weisen die "amorphe" Struktur nur bei hohen Schichtdicken auf. Bei dünnen Schichten ("erste" und "zweite" Schicht) genügt die durch das Feld bewirkte Beweglichkeit der Moleküle, um eine

symmetrische Schicht auszubilden. Diese Umordnung sowie eine Aufräuhung der Oberfläche (Aggregatbildung) kann bei üblichen Feldstärken auch schon bei Zimmertemperatur erfolgen. Die Strukturänderungen sind dabei anscheinend vom Quadrat der Feldstärke abhängig. (18) Das Abreißen der dicken Schicht im Feld geschieht meistens an der Grenze der erhöhten Bindungsfestigkeit.

Bei SiO (sowie Si, SiO₂, Ge) wurde durch Elektronenbeugungsaufnahmen flüssigkeitsamorpher Zustand nachgewiesen, wobei Gebiete von 20 - 100 Å linearer Ausdehnung gittermäßig geordnet sein konnten. (7)

Kombinationsschichten aus SiO und KJ ergaben durch Variation des Bedeckungsgrades und Temperzustandes der SiO-Zwischenschicht eine Vielzahl von Emissionsbildern. Einige der Bilder lassen eine anschauliche Deutung von Merkmalen des Schichtaufbaues zu.

Von den ausgewählten Beispielen soll Bild 46 die "Nivellierung der Oberflächenrauigkeit" zeigen. Hier hatten die SiO-Moleküle die tieferen Potentialmulden der Trägeroberfläche besetzt, so daß auf dem resultierenden Emissionsbild von der Flächenstruktur des Wolframeinkristalls fast nichts mehr zu erkennen ist. Bild 47 zeigt den Ausbau der 112 - Flächen und die wahrscheinlich hohen Gitterstufen (mit verstärkter KJ-Adsorption und höherer Emission) an ihren Berandungen, die bei Adsorptionsvorgängen ja oft eine besondere Stellung einnehmen. Schließlich ist auf Bild 48 die Vorzugsrichtung der Oberflächenwanderung auf 112 klar markiert. Durch Erschwerung der Wanderung in Richtung der höheren Sättel bilden sich hier wahrscheinlich ebenfalls höhere Gitterstufen aus.

Versuche mit Aufdampfschichten aus Silizium ergaben, daß durch Si eine teilweise Blockierung der Oberflächenwanderung des Wolframs bewirkt wird. Es ist anzunehmen, daß auch SiO hemmend auf die Oberflächenwanderung des Wolframs wirkt und so zur Bildung höherer Gitterstufen führt.

V. Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde versucht, an Hand von Felddemissionsbildern den Aufbau und das Verhalten von Adsorptionsschichten aus Kaliumjodid und Caesiumbromid zu deuten. Dabei interessierte besonders die "Felddissoziation", die bei der Desorption dieser Schichten durch hohe Feldstärken auftrat.

Sehr dünne Alkalihalogenidschichten ($< \text{Monoschicht}$) ließen nur die Felddesorption des Alkalis, nicht aber des sehr fest an die Wolframoberfläche gebundenen Halogens zu. An Schichten oder Aggregaten mit mehreren Moleküllagen konnte, in Erweiterung früherer Arbeiten, durch entsprechend hohe Feldstärke sowohl das Halogen als auch das Alkali der Schichtenoberfläche desorbiert werden.

Die "Felddissoziation" durch Abreißen des Halogens ließ sich mit sehr kurzen Hochspannungsimpulsen ($\sim 10^{-7}$ sec.) ohne Zerstörung der Spitze erreichen. Die bevorzugten Stellen der Dissoziation waren durch die lokale Feldstärke und Bindung zur Trägeroberfläche gegeben. Dabei wurde auf den dissoziierten Gebieten

die Austrittsarbeit durch das freigesetzte Alkali stark herabgesetzt, die Stromdichte konnte um mehrere Zehnerpotenzen ansteigen. Mit zunehmender Temperatur erniedrigte sich die zur Dissoziation benötigte Feldstärke, der Einfluß der Trägeroberfläche wurde geringer.

Das in früheren Arbeiten bei Gleichspannung beobachtete Abreißen dicker Schichten über die ganze Oberfläche, das an der Restschicht ebenfalls Dissoziation bewirkte, wurde als Sonderfall gedeutet.

Es wurde versucht, die mögliche Struktur der Adsorptionsschichten durch Vergleich mit den Erscheinungen zu klären, die bei der Adsorption von Siliziummonoxyd auftreten. Dabei wurde unterschieden zwischen der beim Aufdampfen entstehenden "heterogenen" oder "amorphen" Schicht sowie der symmetrischen Ad-Schicht, die im Gegensatz dazu eine Ordnung über größere Bereiche zeigt.

Statistische Verteilung der Partikel während des Aufdampfens mit "Einfrieren" in energetisch ungünstigen Lagen sowie die Blockierung der Oberflächenwanderung durch Einbau von Gas und zu niedrige Temperatur führen zu der "amorphen" Schicht, die eine Ordnung nur in kleinen Bereichen aufweist. Die symmetrische Ad-Schicht entsteht aus der "amorphen" Schicht nach Energiezufuhr (Temperatur, Feld) durch Wanderung der Partikel in energetisch günstige Lagen. Ihre Dicke ist durch die Reichweite des von der Trägeroberfläche herrührenden Einflusses gegeben, die Reichweite ist wiederum von der Temperatur und dem äußeren Feld abhängig. Nach Überschreitung der maximalen Dicke bilden sich auf der symmetrischen Ad-Schicht bei genügender Beweglichkeit der Partikel Aggregate oder Kristallite.

Daß bei Alkalihalogeniden die "amorphe" Schicht erst bei hohen Bedeckungsgraden auftritt, wird auf die große Beweglichkeit zurückgeführt, welche die Moleküle schon bei Zimmertemperatur durch Feldstärken üblicher Größenordnung erhalten.

Die Störung durch Restgas- und Fremdpartikel spielt bei allen Adsorptionsvorgängen im FEM eine große Rolle. In diesem Zusammenhang wurde darauf hingewiesen, daß während der Beobachtung eine mit der Feldstärke exponentiell anwachsende Zahl von Restgaspartikeln zusätzlich auf die Spitze gelangt. Die mit steigender Feldstärke bzw. Stromdichte schneller anwachsende Bedeckung einer reinen Wolframeinkristall-Spitze wird in Beispielen gezeigt.

Die Anwendung einer Impuls-Gegenfeldmethode, die in den Impulspausen den Emitter auf eine positive Spannung brachte, ließ den Einfall von Restgasionen auf die Spitze merklich zurückgehen. Besonders war dieser Effekt bei höherem Druck festzustellen.

Das Auftreten des "Malter-Effekts" ist auch bei Gleichspannungsbetrieb in dem Druckbereich 10^{-9} torr und an relativ dünnen Adsorptionsschichten nicht zu erwarten. Versuche, den Malter-Effekt unter den erwähnten Bedingungen an dem Emitter auszulösen, verliefen auch mit dünnen Schichten solcher Substanzen negativ, die unter anderen Bedingungen diesen Effekt besonders stark zeigen.

Sehr hohe Hochspannungsimpulse lassen auch bei negativ gepolter Spitze höhere Feldstärken ohne Zerstörung des Emitters zu. Die vorliegenden Versuche

Sehr kurze

zeigen die Möglichkeit auf, an Hand der Felddesorption und Felddissoziation durch "negative" Feldstärke am Emitter Erkenntnisse über Adsorptions- und Desorptionsvorgänge an Einkristalloberflächen zu gewinnen.

Herrn Professor Dr. F. Kirchner möchte ich herzlich für die Anregung und Förderung der vorliegenden Arbeit danken.

VI. Literaturverzeichnis

- (1) E. W. MÜLLER, *Ergebn. d. exakt. Naturwiss.*,
27, 290 (1953)
- (2) R. GOMER, "Field emission and field ionization",
Harvard Univ. Press (1961)
- (3) A. SOMMERFELD und H. BETHE, *Handb. d. Phys.*,
Bd. XXIV/2, S. 438 ff.
- (4) R. H. FOWLER und L. W. NORDHEIM, *Proc. Roy. Soc.*,
A 119, 173 (1928)
- (5) R. E. BURGESS, H. KROEMER und J. M. HOUSTON,
Phys. Rev., 90, 515 (1953)
- (6) M. DRECHSLER, *Zeitschr. f. Elektrochem.*,
58, 327 (1954)
- (7) H. MAYER, "Physik dünner Schichten", Bd. II,
Stuttgart 1955
- (8) R. GOMER, *Rev. Sci. Instrum.*, 24, 999 (1953)
- (9) R. DECKER, *J. Appl. Phys.*, 25, 1441 (1954)
- (10) R. T. BAYARD und D. ALPERT, *Rev. Sci. Instrum.*,
21, 571 (1950)
- (11) M. DRECHSLER und E. HESS, *ref. v. H. KÖNIG in*
Vac., 3, 3 (1953)
- (12) M. DRECHSLER und E. HENKEL, *Z. angew. Phys.*,
6, 341 (1954)
- (13) F. KIRCHNER und H. KIRCHNER, *Z. angew. Phys.*,
8, 478 (1956)

- (14) G. BARNES, Rev. Sci. Instrum., 31, 1121 (1960)
- (15) H. A. RITTER, Diss. Köln 1955
- (16) F. KIRCHNER und H. A. RITTER, Z. Naturforsch.,
11a, 35 (1956)
- (17) J. JACQUEMIN, Diss. Köln 1959
- (18) M. DRECHSLER, Z. angew. Phys., 13, 445 (1961)
- (19) W. P. DYKE und W. W. DOLAN, Adv. in Electron.,
VIII, 124
- (20) L. MALTER, Pys. Rev., 50, 48 (1936)
- (21) H. PAETOW, Z. Phys. 111, 770 (1959)
- (22) A. BENNINGHOVEN, Z. angew. Phys., 15, 326 (1963)

B I L D A N H A N G

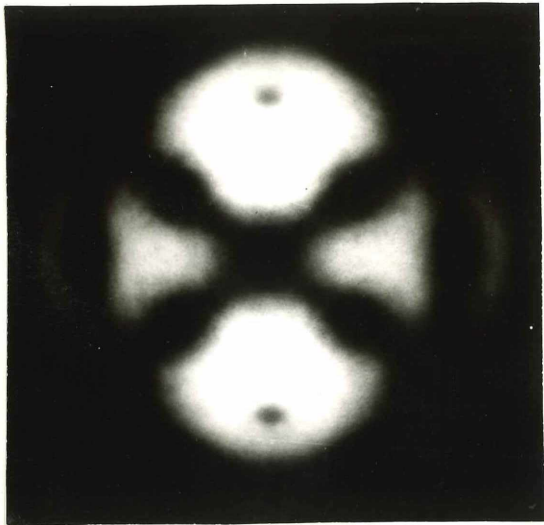
L e b e n s l a u f

Am 9. März 1926 wurde ich als Sohn des Pfarrers Alfred Lauffher und seiner Ehefrau Lydia, geb. Kaufmann, in Hamm/Westf. geboren.

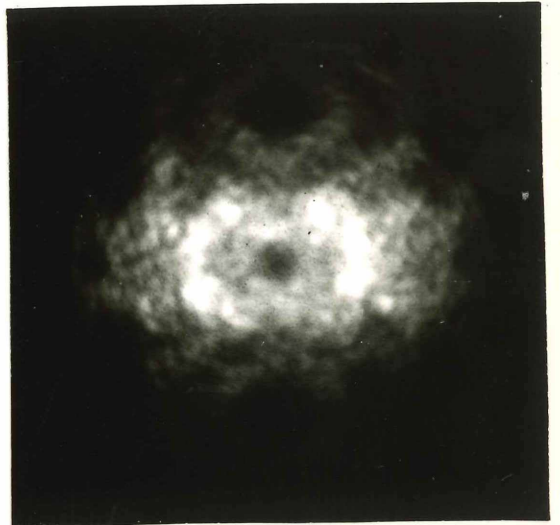
In Eckenhagen/Rhld. besuchte ich ab 1932 die Volksschule und in Bergneustadt/Rhld. ab Ostern 1939 die Wüllenweberschule. Nach Beendigung eines Sonderlehrgangs für Kriegsteilnehmer legte ich am 31. Januar 1947 die Reifeprüfung an dem staatlichen Gymnasium in Bergneustadt ab. Anschließend absolvierte ich ein Maschinenbau- und Fachpraktikum.

Im Sommersemester 1949 wurde ich an der Universität zu Köln immatrikuliert und hörte Vorlesungen in Physik, Mathematik, Meteorologie, Chemie und Philosophie. Meine akademischen Lehrer waren die Herren Professoren Alder, Berg, Fehér, v. Fragstein, Hessen, Hoheisel, Jaumann, Kirchner, Kober, Koch, Lange, Lauterjung, Martin, Neuhaus, Pinl, Sauter und Schaefer.

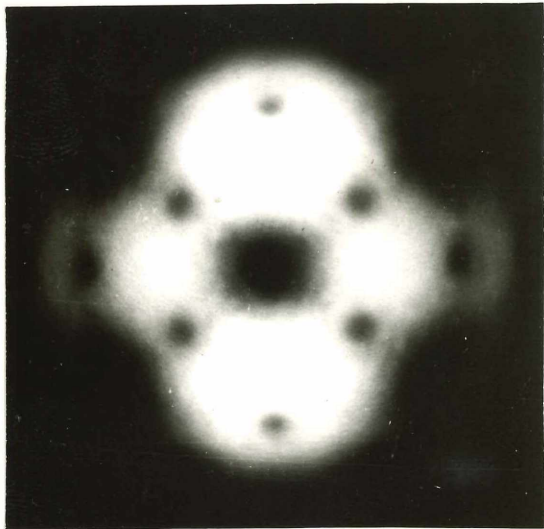
Ab Ende 1954 war ich im I. Physikalischen Institut der Universität zu Köln tätig. Am 1. März 1957 legte ich die Diplomhauptprüfung in Physik ab. Die vorliegende Dissertation wurde unter Anleitung von Herrn Professor Dr. F. Kirchner durchgeführt.



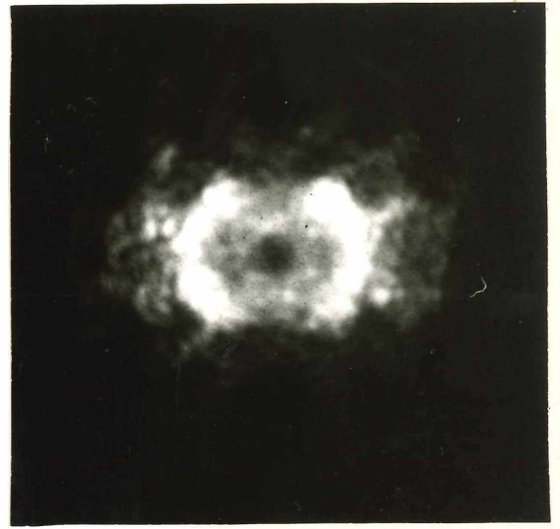
1



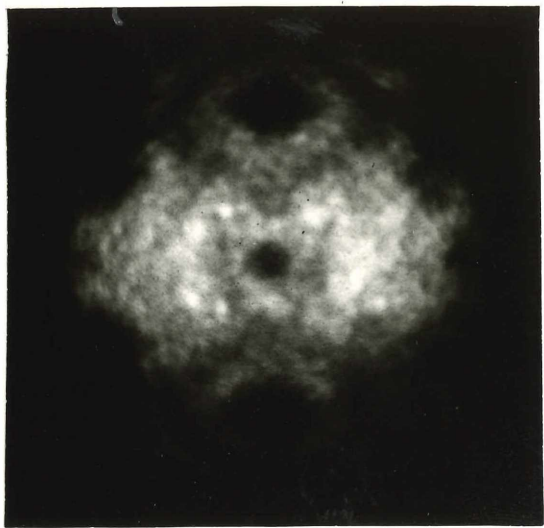
4



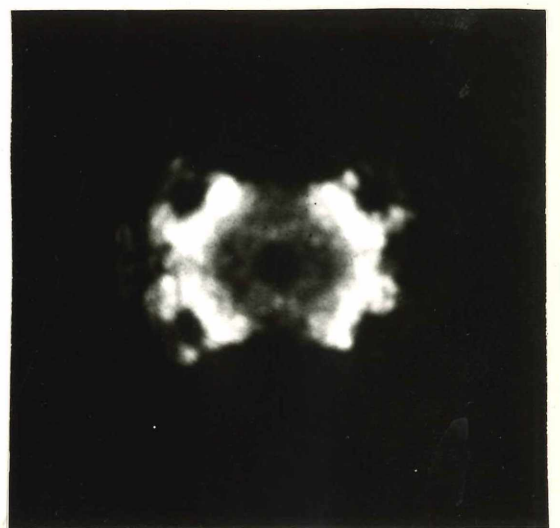
2



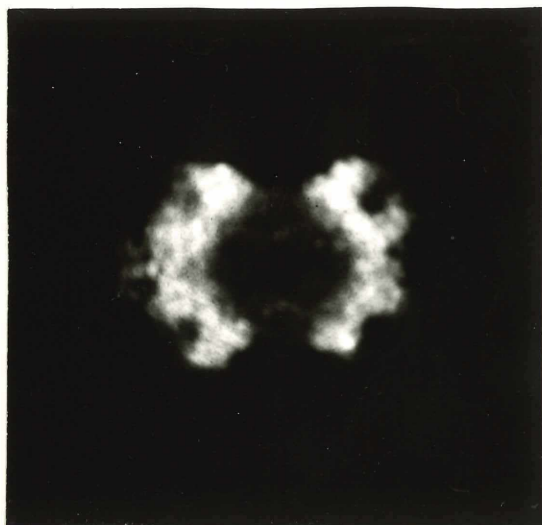
5



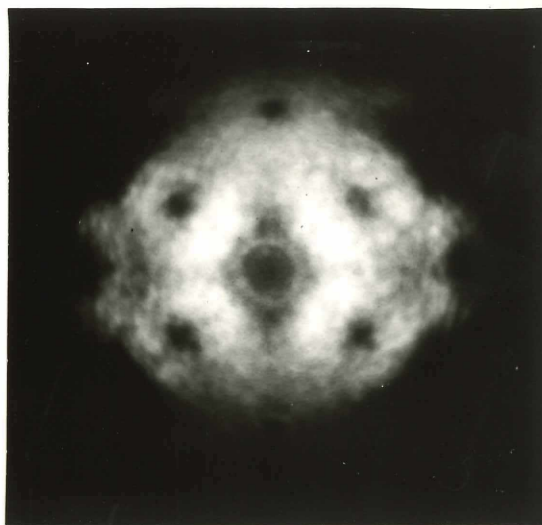
3



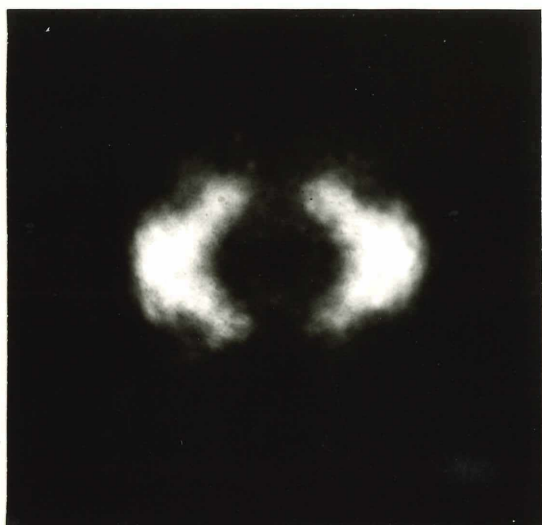
6



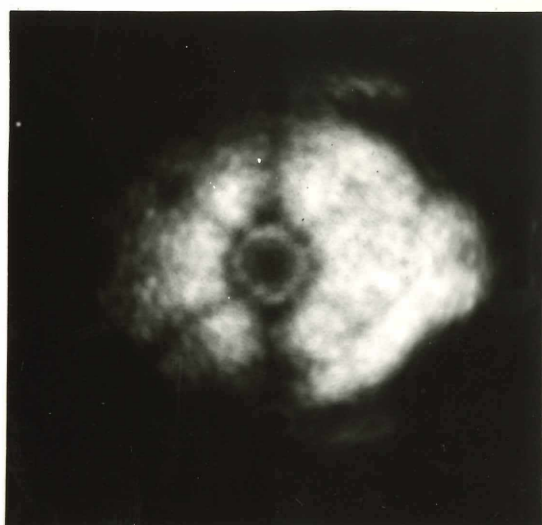
7



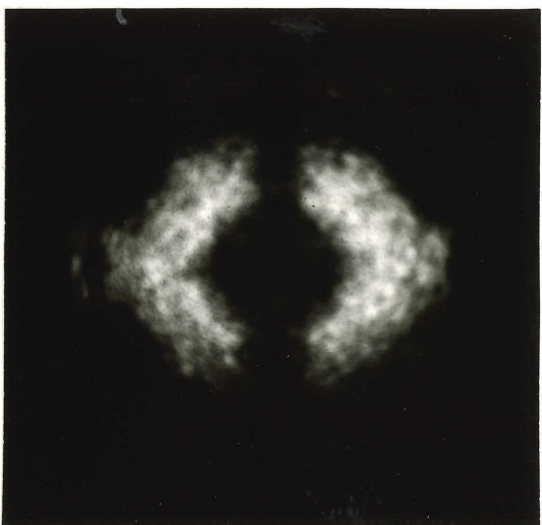
10



8



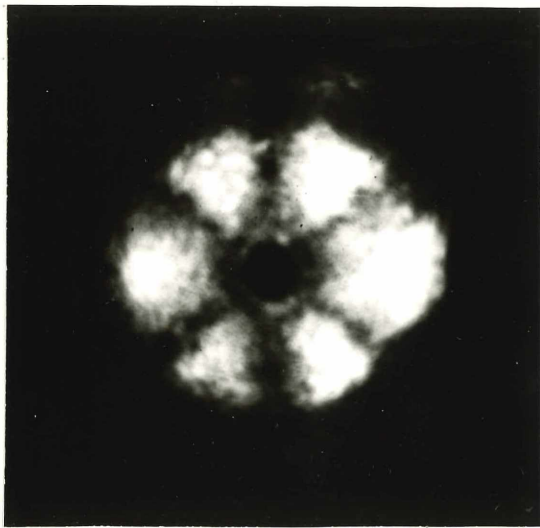
11



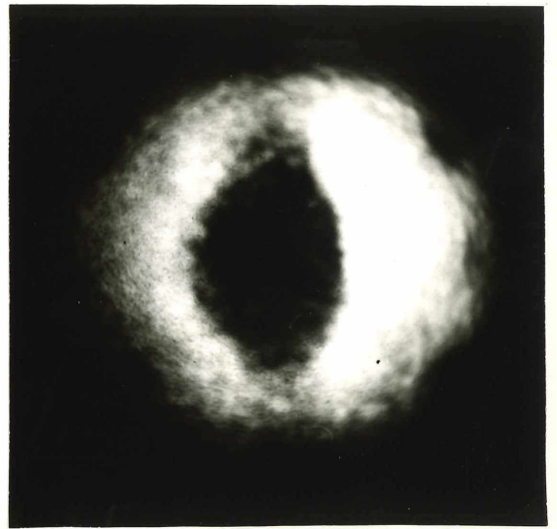
9



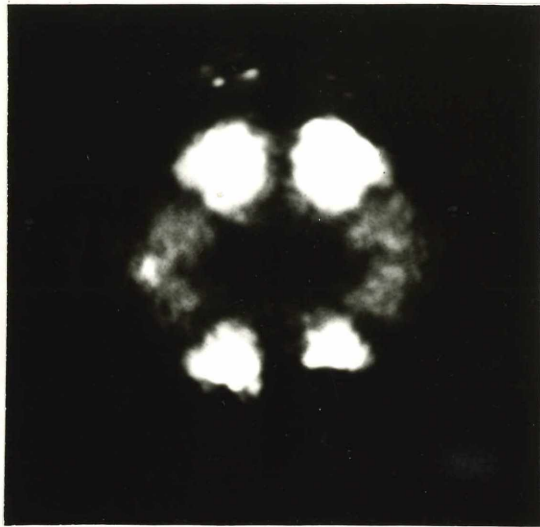
12



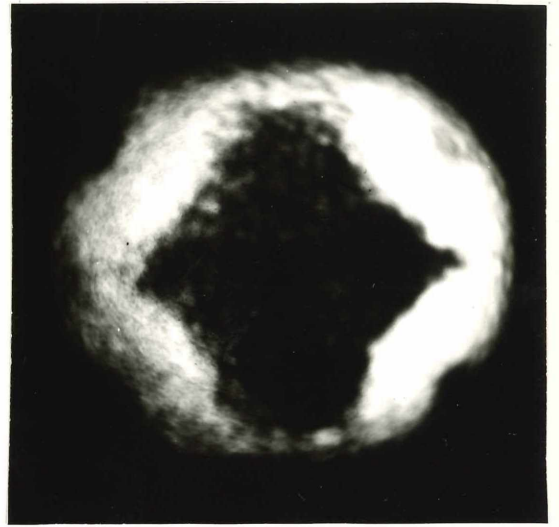
13



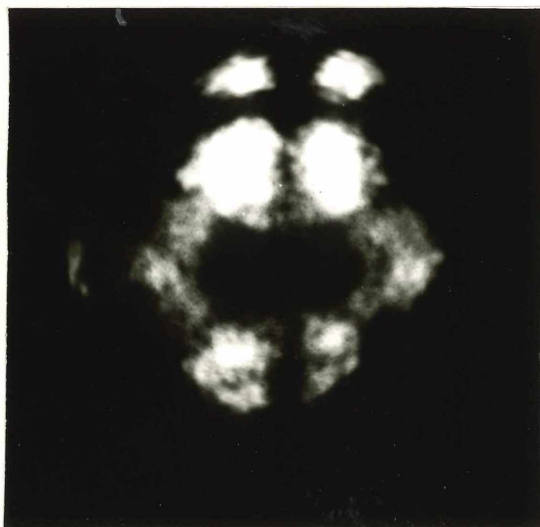
16



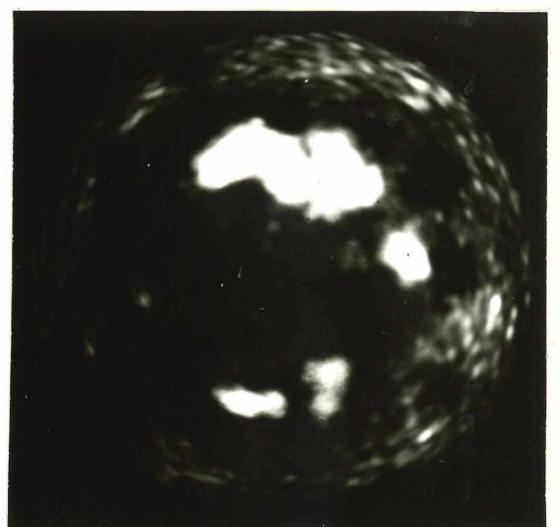
14



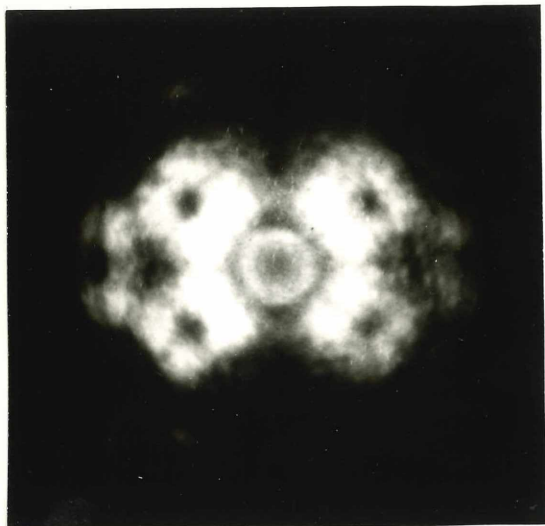
17



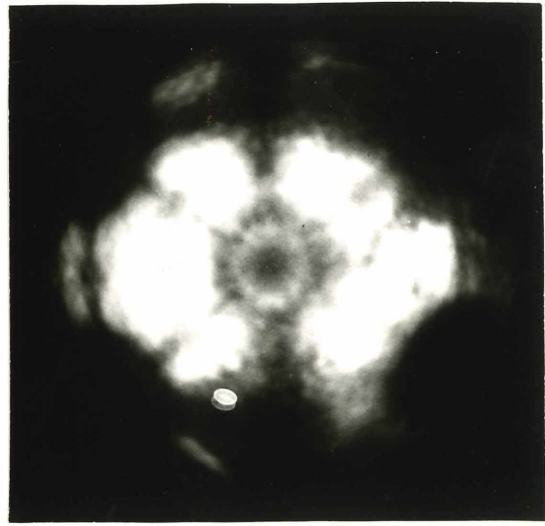
15



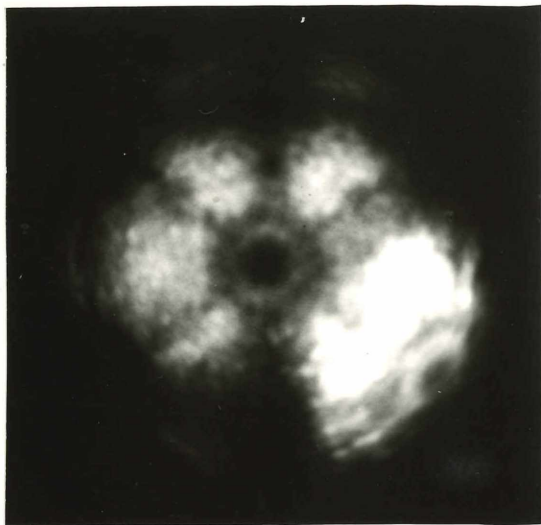
18



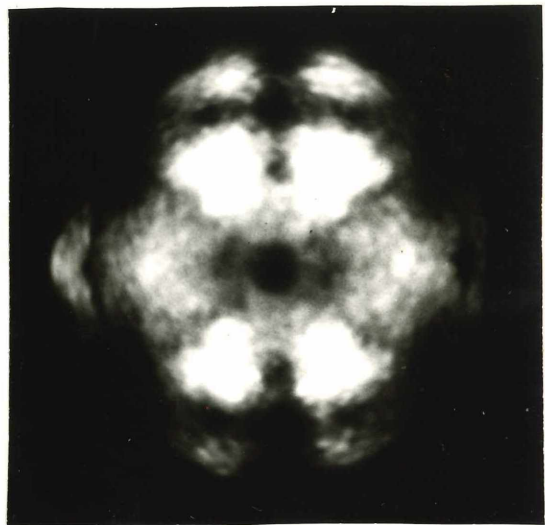
19



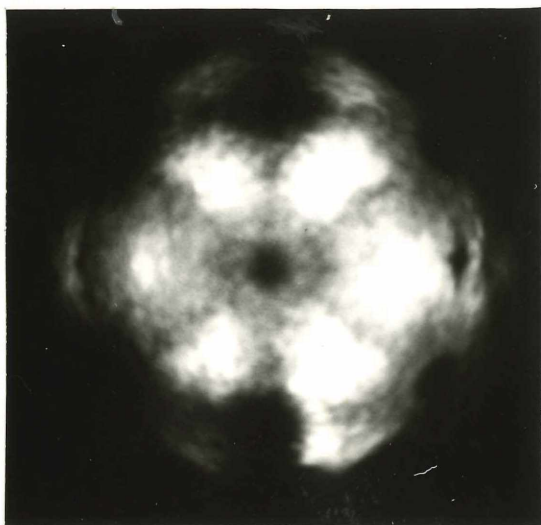
22



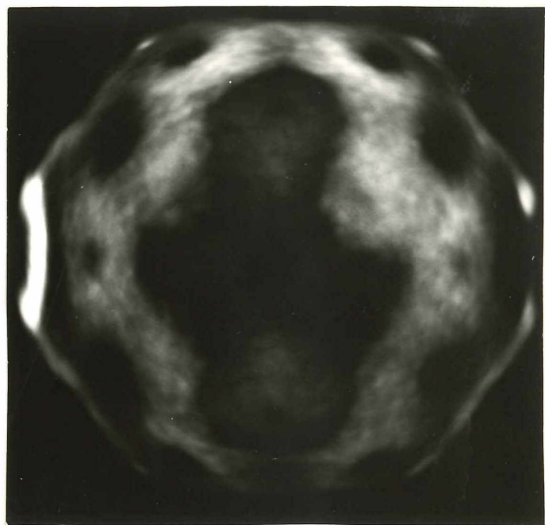
20



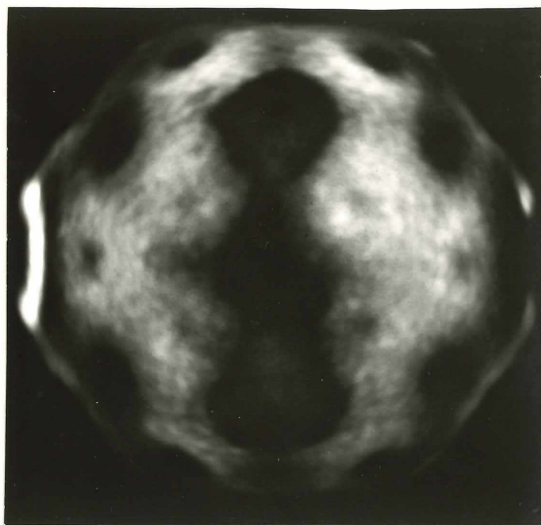
23



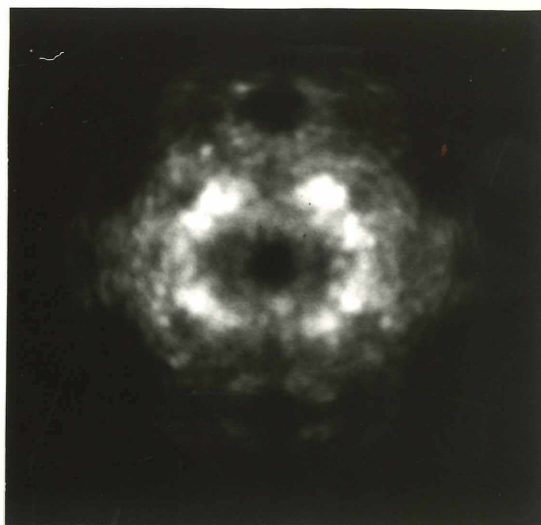
21



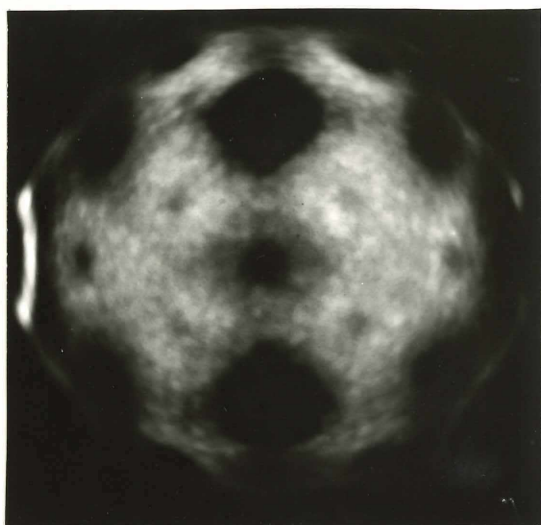
24



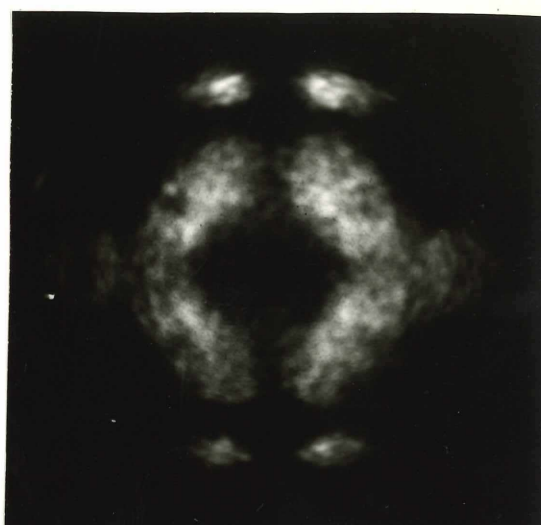
25



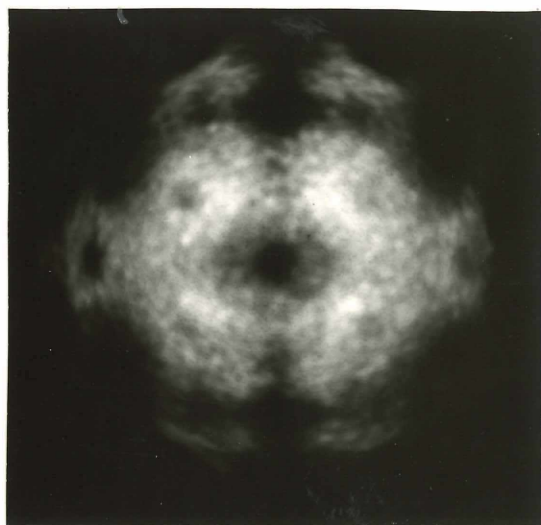
28



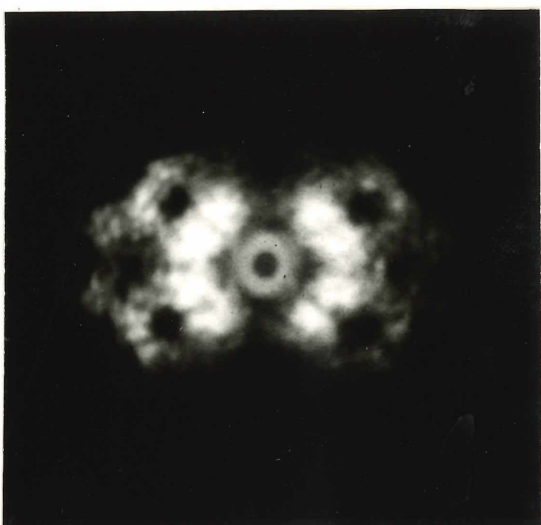
26



29



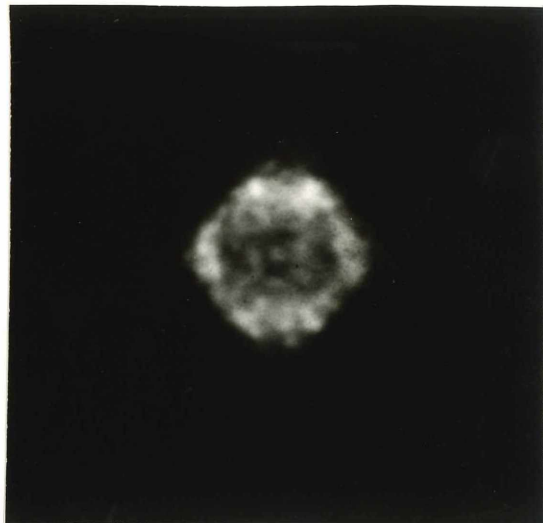
27



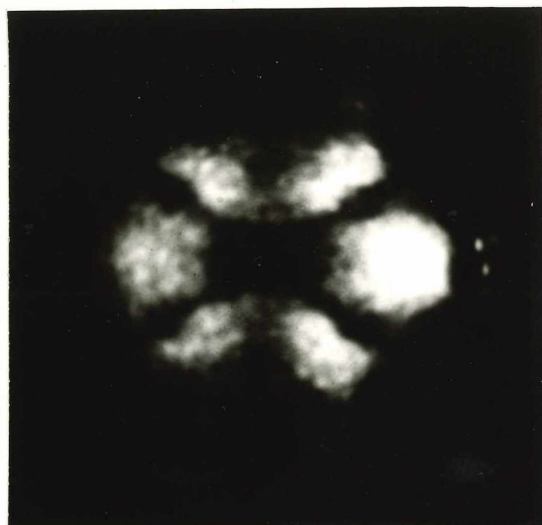
30



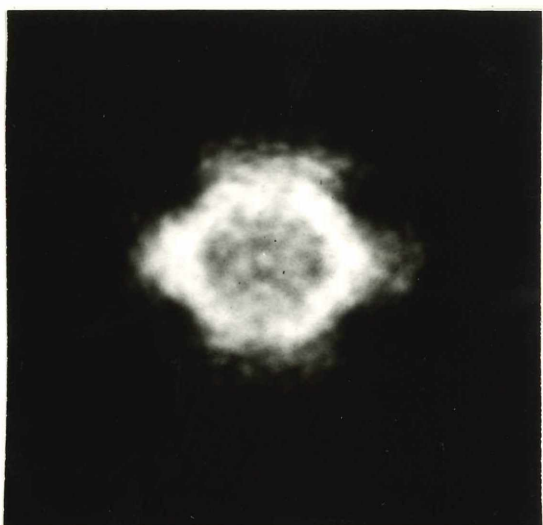
31



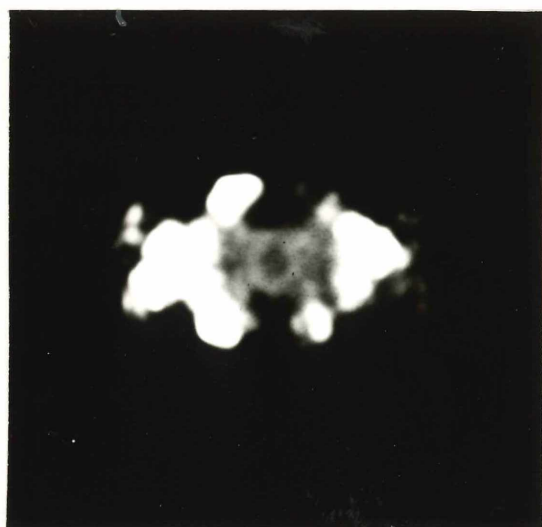
34



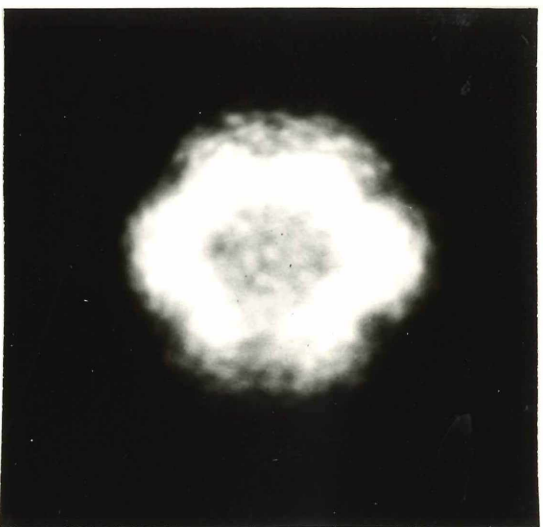
32



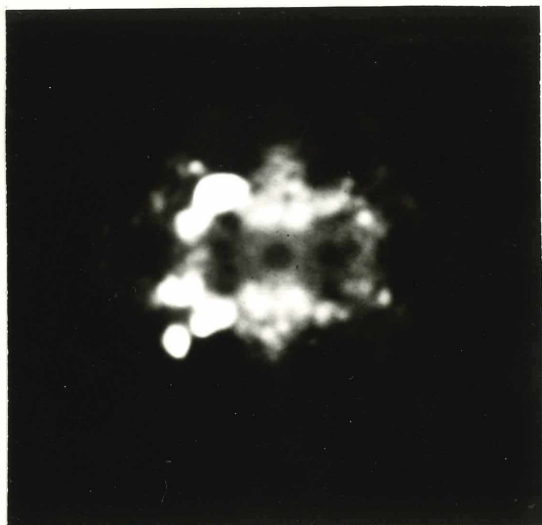
35



33



36



37



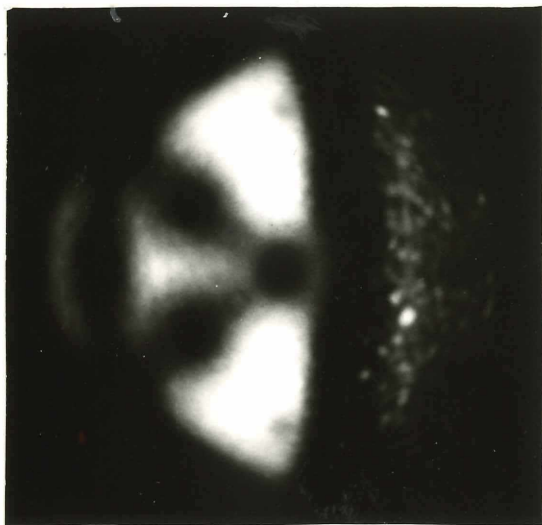
40



38



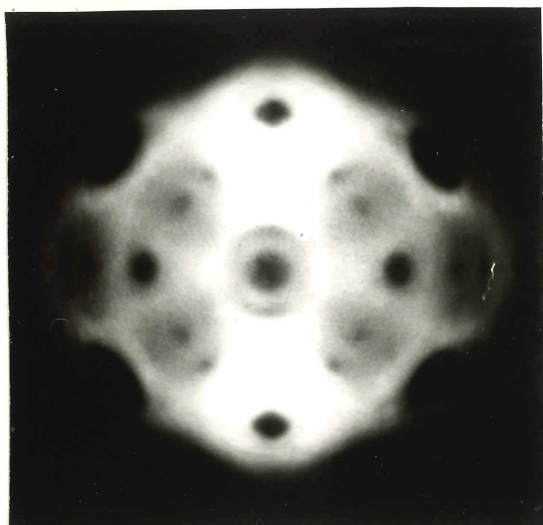
41



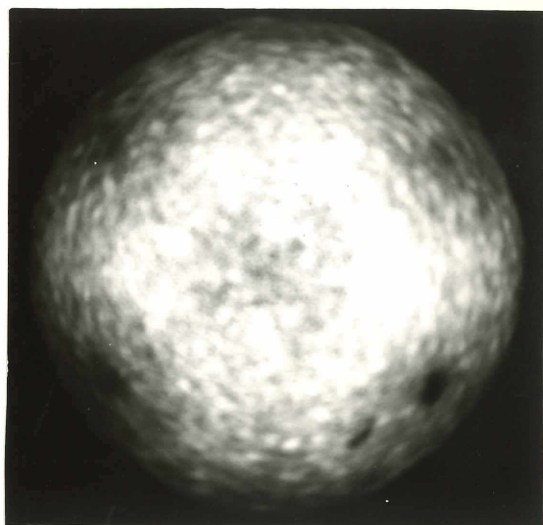
39



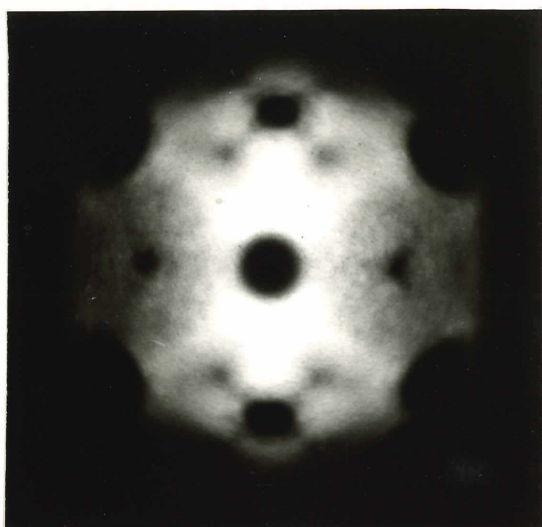
42



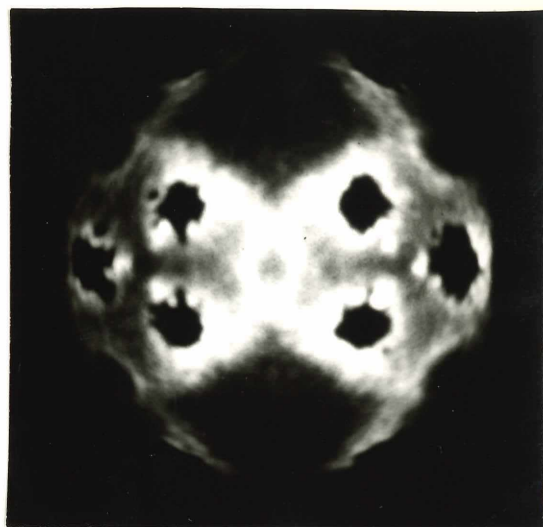
43



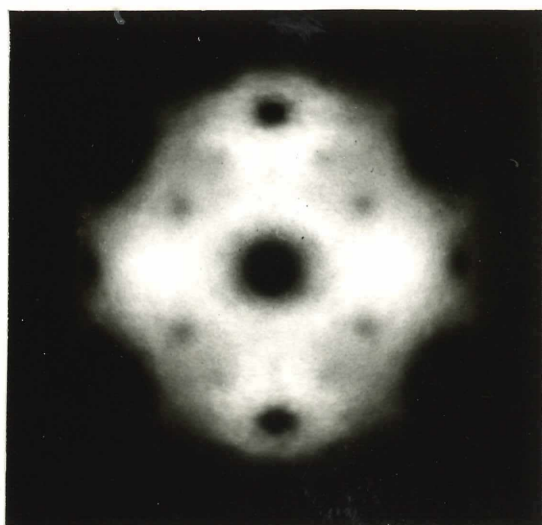
46



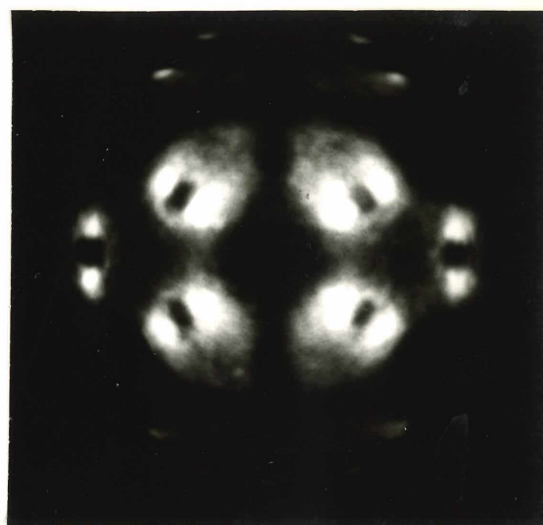
44



47



45



48