

BOETTCHER¹³ hat den Entmischungsverlauf von Ag–Al stufenweise vorausgerechnet. Das Experiment zeigt eine wesentlich stärkere Entmischung als die von BOETTCHER errechnete. Die Diskrepanz kann nicht durch die unterschiedliche Verdampfungstemperatur (1600 °C in der vorliegenden Untersuchung gegen 2000 °C bei BOETTCHER) bedingt sein, wie die Dampfdruckkurven zeigen¹⁴. BOETTCHER benutzte zur Rechnung ein Dampfdruckverhältnis $p_{\text{Ag}}/p_{\text{Al}} = 2,5$, während BAUR und BRUNNER⁹ ein Dampfdruckverhältnis von etwa 10 gemessen haben, was dem in Abb. 8 wiedergegebenen experimentellen Verlauf etwa entspricht.

4. Anwendungsmöglichkeiten

a) Bestimmung von Dampfdruckverhältnissen

Wie in Abschnitt 3 gezeigt, ist die Kenntnis der Dampfdrucke hochsiedender Metalle im allgemeinen noch ziemlich unsicher. Das oben beschriebene Verfahren bietet eine einfache Möglichkeit zur Ermittlung der relativen Dampfdrucke: ist der Dampfdruck wenigstens eines Metalles genau bekannt – als ein solches wird Ag angegeben¹⁴ –, so kann

¹⁴ LANDOLT-BÖRNSTEIN, Physikal.-chem. Tab., 3. Erg.-Bd., Springer-Verlag, Berlin 1936, S. 2434.

man bei bekannten Dampfdruckverhältnissen die Absolutwerte der Dampfdrucke anderer Metalle leicht bestimmen. Das Dampfdruckverhältnis zweier Legierungskomponenten läßt sich aber aus dem Verlauf der Entmischungskurve zu Beginn des Verdampfungsvorganges entnehmen [vgl. Gl. (2) und Abb. 9].

b) Spektralanalytische Dickenbestimmung an aufgedampften, dünnen Metallschichten

Die genaue Bestimmung der Schichtdicke aufgedampfter Metallschichten ist schwierig¹⁵; die üblichen optischen Methoden versagen häufig. Nach der hier benutzten spektralanalytischen Methodik kann die Schichtdicke bestimmt werden durch Mitbedampfen eines kleinen Stückes (Fläche einige mm²) einer Folie bekannter Dicke aus einem anderen Metall. Die bedampfte Folie wird aufgelöst und die Lösung, wie in Abschnitt 1 beschrieben, auf ihren bei dünnen Schichten geringen Zusatzgehalt untersucht.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sagen wir auch an dieser Stelle unseren verbindlichen Dank für die Gewährung von Mitteln zur Durchführung dieser Untersuchungen.

¹⁵ H. MAYER, Physik dünner Schichten, Teil 1, Wiss. Verlagsges., Stuttgart 1950.

Anregungsmechanismus beim Beschuß von Xenon mit schnellen Elektronen

Von W. FRIEDL und K. SCHMIDT

Aus dem Physikalischen Institut der Universität Gießen
(Z. Naturforsch. **13 a**, 79–83 [1958]; eingegangen am 22. Dezember 1957)

Herrn Professor Dr. L. BERGMANN zum 60. Geburtstag gewidmet

Die vorliegende Arbeit soll dazu beitragen, den Mechanismus der Anregung von Xenon beim Beschuß durch schnelle Elektronen zu klären. Hierzu wurden sowohl die Spektren als auch die Abklingzeiten der Xenon-Lumineszenz in Abhängigkeit vom Gasdruck untersucht und Versuche mit Xenon/Stickstoff- bzw. Xenon/Sauerstoff-Gemischen durchgeführt.

Die Ergebnisse lassen sich deuten, wenn man annimmt, daß neben der direkten Anregung auch Stufenanregungen über die metastabilen Niveaus auftreten, deren Häufigkeit mit dem Gasdruck zunimmt.

In Fortsetzung einer früheren Untersuchung¹ über den Anregungsmechanismus und das Abklingen der Lumineszenz von Gasen bzw. Gasgemischen beim

Beschuß mit schnellen Elektronen wird in der vorliegenden Arbeit versucht, den Anregungsmechanismus der Xenon-Lumineszenz zu klären.

Zur Anregung der Lumineszenz wurden schnelle Elektronen (50 keV) durch ein LENARD-Fenster in den

¹ K. SCHMIDT, Z. Naturforsch. **11 a**, 1023 [1956].



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

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

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

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

feldfreien Beobachtungsraum eingeschlossen, in dem sich das zu untersuchende Gas bzw. Gasgemisch befand. Für die Abklingzeitmessungen wurde das früher beschriebene Phasenfluorometer¹ verwandt. Die spektroskopischen Untersuchungen wurden mit einem Prismen-Spektrographen vom Typ Huet CI durchgeführt. Er besitzt ein größeres Auflösungsvermögen und wesentlich bessere Abbildungsverhältnisse als das früher benutzte selbstgebaute Gerät.

Aus den *Spektralaufnahmen* der Xenon-Lumineszenz (Abb. 1 *) kann man folgendes entnehmen:

Bei *niedrigen* Drucken ($p < 200$ Torr) treten im Spektrum der Xenon-Lumineszenz im wesentlichen nur Linien auf, und zwar sowohl Bogen- als auch Funkenlinien. Letztere liegen fast ausschließlich unterhalb 4500 \AA .

Unter den Bogenlinien beobachtet man eine intensive Liniengruppe zwischen 4500 und 5000 \AA , während die Linien zwischen 5000 und 6320 \AA relativ schwach sind. Aus Abb. 2, die ein vereinfachtes Termschema des neutralen Xenon-Atoms darstellt, erkennt man, daß es sich bei den Ausgangsniveaus der langwelligen Liniengruppe um sehr hoch liegende Terme handelt, während die kurzwellige Liniengruppe durch Übergänge von wesentlich tiefer liegenden $3p$ -Termen zu den beiden Niveaus $1s_4$ bzw. $1s_5$ zustande kommt.

Bei *höheren* Drucken ($p \geq 200$ Torr) macht sich im kurzwelligen Teil des Spektrums ($\lambda < 5000 \text{ \AA}$) neben der Linienemission eine kontinuierliche Strahlung bemerkbar, deren Intensität einen flachen Anstieg mit abnehmender Wellenlänge zeigt. Gleichzeitig beobachtet man eine Verbreiterung der langwelligen Bogenlinien, während die kurzwelligen Bogenlinien und auch die Funkenlinien aus dem Untergrund noch deutlich als scharfe Linien hervortreten. Sowohl die Verbreiterung jener Linien als auch die Intensität des Kontinuums nimmt mit steigendem Druck — wie zu erwarten — monoton zu.

Bei Drucken über 400 Torr beobachtet man eine kontinuierliche Emission mit einer auffallend scharfen langwelligen Grenze bei etwa 4920 \AA . Oberhalb der langwelligen Grenze tritt zwar auch noch eine kontinuierliche Emission auf, jedoch mit wesentlich kleinerer Intensität. Es hat daher den Anschein, daß sich hier zwei Kontinua verschiedenen Ursprungs überlagern. Die langwellige Grenze bei 4920 \AA ist zweifellos reell, da die benutzten Photoplatten (Ilford HPS) praktisch keine Lücken in der spektralen Empfindlichkeit aufweisen.

* Abb. 1 auf Tafel S. 70 b.

Über das Zustandekommen der langwelligen Grenze bei 4920 \AA sollen hier noch keine bindenden Aussagen gemacht werden. Sie deutet jedoch auf die Wirksamkeit einer Rekombinationsstrahlung hin, die die Besetzung der beiden isolierten Niveaus $1s_4$ und $1s_5$ zur Folge hat. In diesem Falle müßte angenommen werden, daß die Ionisierungsspannung um Werte bis zu etwa 1 eV erniedrigt ist. Erstaunlich ist die ausgezeichnete Schärfe der langwelligen Grenze.

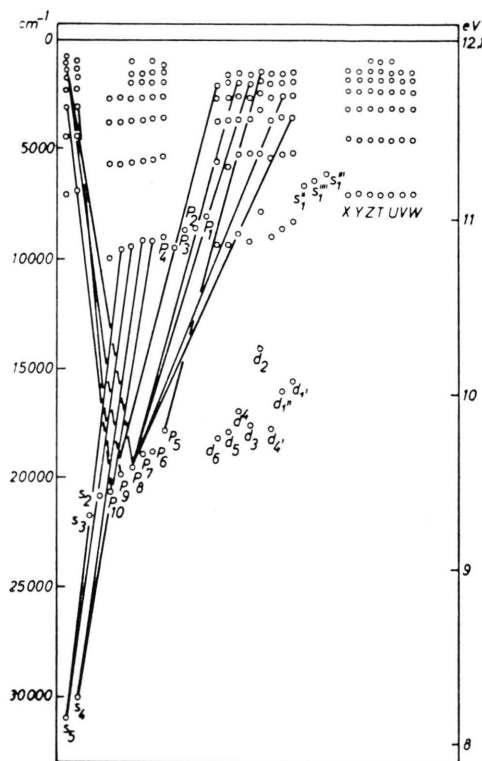


Abb. 2. Vereinfachtes Termschema des Xenon-Atoms.

Setzt man reinem Xenon Spuren von *Stickstoff* zu, so erscheinen im langwelligen Bereich des Spektrums eine Reihe von Banden, die man der 1. positiven Gruppe des N_2 zuordnen kann. Bei höheren Xenon-Drucken beobachtet man außerdem, daß das Xenon-Kontinuum durch Beimengung von Stickstoff weitgehend gelöscht wird; das gleiche tritt auch bei Zugabe von Sauerstoff auf.

Im Gegensatz zu unserer Feststellung beobachtete GRÜN², daß beim Beschuß eines Xenon/Stickstoff-Gemisches ($1\% N_2$) mit schnellen Elektronen vom Stickstoff im wesentlichen negative Banden (N_2^+ -Banden) emittiert werden. Der Unterschied gegenüber unseren Beobachtungen ist offenbar darauf zu-

² A. E. GRÜN, Z. Naturforschg. **9 a**, 55 [1954].

rückzuführen, daß bei GRÜN, der mit einer „dynamischen Druckstufenstrecke“ gearbeitet hat, Stromdichten vorlagen ($\approx 0,3 \text{ A/cm}^2$), die um mehrere Zehnerpotenzen größer waren als bei der hier benutzten Apparatur mit einem LENARD-Fenster.

Früher war gezeigt worden¹, daß die *Abklingzeit* der sichtbaren Xenon-Lumineszenz bei etwa 100 Torr ein ausgeprägtes Maximum besitzt, über dessen Deutung seinerzeit noch keine Klarheit erzielt werden konnte. Es wurden daher die Abklingzeiten der Xenon-Lumineszenz durch Verwendung geeigneter Filter für zwei verschiedene Spektralbereiche getrennt gemessen, worüber hier berichtet werden soll.

In Abb. 3 sind die Ergebnisse für $\lambda > 5000 \text{ Å}$ und für $\lambda < 5000 \text{ Å}$ dargestellt. Statt der Abklingzeit wurde der Phasenwinkel als Funktion des Druckes aufgetragen, da man den hierbei beobachteten Winkeln über 90° keine Abklingzeiten mehr zuordnen kann³.

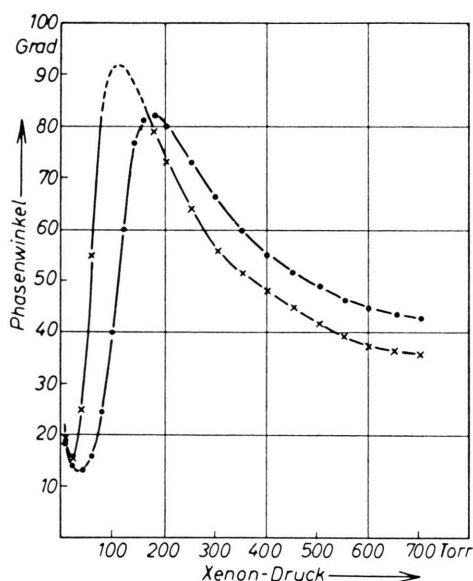


Abb. 3. Phasenkurven für die kurzwellige und langwellige Xenon-Lumineszenz. —●— mit Filter OG 4: $\lambda > 5000 \text{ Å}$; —x— mit Filter BG 24+BG 14: $\lambda < 5000 \text{ Å}$.

Das wesentliche dieser Ergebnisse besteht darin, daß nicht nur die Kurve für $\lambda < 5000 \text{ Å}$, sondern auch die Kurve für $\lambda > 5000 \text{ Å}$, wo bei höheren Drucken praktisch nur stark verbreiterte Linien auf-

treten und jedenfalls kein Seriengrenzkontinuum nennenswerter Intensität zu beobachten ist, ein steiles Maximum besitzt. Daraus kann man schließen, daß auch das Maximum der Abklingzeit, das bei der Untersuchung der Gesamtstrahlung im Sichtbaren beobachtet wurde, keinesfalls ausschließlich durch die kontinuierliche Strahlung unter 5000 Å bedingt sein kann.

Der qualitative Verlauf der Kurven für $\lambda > 5000 \text{ Å}$ und $\lambda < 5000 \text{ Å}$ ist sehr ähnlich und unterscheidet sich auch kaum von der Kurve für die Gesamtstrahlung im Sichtbaren. Bei kleineren Drucken beobachtet man jeweils eine Abnahme der Abklingzeit mit steigendem Druck, die offenbar auf Stoßdämpfung zurückzuführen ist. Anschließend folgt ein steiler Anstieg der Abklingzeit mit größer werdendem Druck und ein Maximum.

Auf Grund dieser Beobachtungen wird vermutet, daß beim Beschuss von Xenon mit schnellen Elektronen — im Bereich mittlerer und höherer Drücke — ein nennenswerter Bruchteil der strahlungsfähigen Niveaus durch Stufenprozesse besetzt wird. Solche *Stufenanregungen* erfolgen gegenüber der direkten Anregung mit einer gewissen Verzögerung. Demzufolge ist auch die entsprechende Emission verzögert, so daß die beobachtete, d. h. die scheinbare Abklingzeit, zunimmt, da sich die verzögerte Emission derjenigen der direkt angeregten Niveaus überlagert.

Die verschiedenartigen Stufenprozesse, die für die Anregung neutraler Atome in Frage kommen, sollen im einzelnen etwas näher betrachtet werden. Zwei verschiedene Möglichkeiten sind zu unterscheiden:

1. Strahlungsabsorption angeregter Atome,
2. Stöße zwischen angeregten, insbesondere metastabilen Atomen und Atomen im Grundzustand bzw. Elektronen.

Strahlungsabsorption angeregter Atome kommt für die Deutung der Beobachtungen nicht in Frage, da hierbei das Maximum der Abklingzeit wesentlich kleiner sein müßte, nämlich von der Größenordnung 10^{-8} sec (Phasenwinkel $\approx 35^\circ$).

Stöße zwischen angeregten Atomen und Atomen im Grundzustand können entweder elastisch, unelastisch oder superelastisch⁴ erfolgen. Elastische Stöße interessieren in diesem Zusammenhang nicht.

³ Mit dem Fluorometer wird die Phasenverschiebung der intensitätsmodulierten Erregung (Elektronenstrahl) gegen die Lumineszenz gemessen. Dieser Phasenwinkel ist ein Maß für die Abklingzeit.

⁴ Durch diesen Ausdruck sollen Stöße 2. Art im engeren Sinne bezeichnet werden, d. h. solche, bei denen Anregungsenergie in kinetische Energie überführt wird. Er ist aus dem Terminus „superelastic collision“ übernommen.

Durch unelastische Stöße mit metastabilen Xenon-Atomen können unter den hier vorliegenden Bedingungen lediglich die Niveaus $1s_4$ bzw. $1s_2$ und $2p_{10}$ stärker besetzt werden, und zwar nur durch die Übergänge $1s_5 \rightarrow 1s_4$ bzw. $1s_3 \rightarrow 1s_2$ und $1s_3 \rightarrow 2p_{10}$. Bei superelastischen Stößen können praktisch nur die strahlungslosen Übergänge $1s_3 \rightarrow 1s_4$ und $1s_3 \rightarrow 1s_5$ auftreten; letzterer endet jedoch wiederum auf einem metastabilen Niveau und hat daher keine unmittelbare Ausstrahlung zur Folge. Die sich an die hier aufgeführten Prozesse anschließende Emission liegt jedoch im fernen UV bzw. im IR. Sie scheiden daher für die hier zu suchende Deutung ebenfalls aus.

Die Stufenanregung durch Elektronenstoß kann – ebenso wie die direkte Anregung – sowohl durch Primär- als auch durch Sekundärelektronen erfolgen. Für eine verzögerte Anregung kommen nur langsame Elektronen in Betracht, denn bei der Stufenanregung durch schnelle Elektronen tritt keine merkliche Verzögerung auf. Am naheliegendsten scheint daher die Annahme einer verzögerten Anregung strahlungsfähiger Niveaus durch *Stöße zwischen langsamen Elektronen und metastabilen Xenon-Atomen*. Da in der Zone intensiven Leuchtens (in unmittelbarer Nähe des LENARD-Fensters) langsame Primärelektronen kaum vorhanden sind, kommen hierfür also nur Sekundärelektronen in Frage. Dabei werden die metastabilen Niveaus zunächst durch direkte Anregungsprozesse und optisch erlaubte Übergänge von höheren Termen besetzt und anschließend durch Stöße langsamer Sekundärelektronen mit metastabilen Atomen höhere Terme angeregt.

Daß derartige Stufenanregungen mit großer Häufigkeit auftreten können, wird verständlich, wenn man bedenkt, daß Elektronen, deren Energien kleiner sind als die Anregungsenergie des tiefsten angeregten Niveaus $1s_5$, praktisch nur beim Stoß mit metastabilen Atomen Energie abgeben können, d. h. solange elastisch stoßen, bis sie auf ein solches treffen, und daß die Anzahl dieser langsamen Sekundärelektronen die schnelleren bei weitem übertrifft. Jene vermehren sich außerdem sehr rasch auf Kosten der schnelleren, da diese durch unelastische Stöße laufend Energie verlieren.

Weiterhin kann man annehmen, daß die *Dichte der metastabilen Atome* mit steigendem Gasdruck monoton wächst, und zwar bis zu einem Sättigungswert, der von den speziellen Versuchsbedingungen

abhängt. Da die Häufigkeit der Stufenanregungsprozesse und damit auch die diesen entsprechende Lumineszenzintensität *ceteris paribus* der Dichte der metastabilen Atome proportional ist, wird man im Einklang mit den vorliegenden Meßergebnissen erwarten, daß mit steigendem Druck die Abklingzeit der Lumineszenz früher oder später zunächst wieder zunimmt.

Um dies einzusehen, muß man sich lediglich vor Augen halten, daß sich die Lumineszenz der direkt angeregten Atome und die verzögerte, *durch Stufenprozesse angeregte Lumineszenz*, deren Intensität mit dem Gasdruck zunimmt, überlagert. Wäre nun die Verzögerung der durch Stufenprozesse angeregten Lumineszenz und die Abklingzeit der direkt angeregten Lumineszenz vom Druck unabhängig, so müßte die scheinbare Abklingzeit monoton mit dem Verhältnis der Intensitäten der verzögerten und der direkt angeregten Lumineszenz wachsen. Dies trifft jedoch nicht zu, da die Verzögerung bei der Stufenanregung mit zunehmender Häufigkeit dieser Anregungsprozesse kleiner wird. (Ließe sich die Lumineszenz der Stufenanregungen von der direkt angeregten Lumineszenz trennen und gesondert untersuchen, so würde die gemessene Abklingzeit mit steigendem Druck monoton abnehmen.) Nach dem Anstieg der Abklingzeit muß also zwangsläufig auch wieder eine Abnahme derselben erfolgen.

Diese Überlegungen liefern somit eine qualitative Erklärung für das beobachtete Maximum. Auf eine quantitative Behandlung der vorliegenden Versuchsergebnisse muß jedoch vorläufig noch verzichtet werden, da die hierzu erforderlichen absoluten Zahlenwerte für die Elektronendichte und die Dichte der metastabilen Atome nicht bekannt sind.

Auf Grund der soeben erörterten Vorstellungen über den Anregungsmechanismus der Xenon-Lumineszenz war zu erwarten, daß bereits durch geringfügige Beimengungen bestimmter Gase das Maximum der Abklingzeit der Xenon-Lumineszenz merklich beeinflusst wird. Besitzt das *Fremdgas* nämlich Anregungsniveaus, die tiefer liegen als das Xenon-Niveau $1s_5$, so kann durch seine Gegenwart die Häufigkeit der Stufenanregung von Xenon-Atomen erheblich verringert werden. Dies ist darauf zurückzuführen, daß einerseits durch Stöße 2. Art mit dem Fremdgas metastabile Xenon-Atome vernichtet werden und andererseits die langsamen Sekundärelektronen kaum noch Stufenanregungen bewirken, sondern statt dessen die tiefer liegenden Fremdgas-

Niveaus anregen. Zur Prüfung dieser Annahme wurden die Gase Sauerstoff bzw. Stickstoff gewählt.

Abb. 4 zeigt die Abklingzeitkurve von *Xenon/Stickstoff-Gemischen* bei einem konstanten Totaldruck von 100 Torr. Wie aus dieser Darstellung hervorgeht, sinkt die Abklingzeit, die bei diesem Druck für reines Xenon — in Übereinstimmung mit den früheren Messungen — etwa $5 \cdot 10^{-8}$ sec beträgt, mit steigendem Stickstoffgehalt steil ab und ist bereits bei wenigen Prozent Stickstoff kleiner als 10^{-8} sec. Im Bereich mittlerer Stickstoffkonzentrationen bleibt sie dann nahezu konstant und steigt bei weiterer Zunahme des Stickstoffgehaltes allmählich wieder bis zu dem Wert für reinen Stickstoff an.

Setzt man dem Xenon *Sauerstoff* zu, so beobachtet man ein ganz analoges Verhalten wie bei Stickstoff, nämlich einen steilen Abfall der Abklingzeit mit zunehmendem Sauerstoffgehalt. Bei einem O_2 -Partialdruck von 5 Torr (5% O_2) beträgt die Abklingzeit nur noch etwa 10^{-9} sec.

Ursprünglich wurde vermutet, daß die Anregung der Stickstoff-Banden (1. positive Gruppe) in Xenon/Stickstoff-Gemischen — bei kleinen Stickstoffkonzentrationen — im wesentlichen durch Stöße 2. Art mit metastabilen Xenon-Atomen erfolgt. Dafür spricht sowohl die große Intensität als auch die energetische Lage der Anregungsniveaus dieser Banden. In diesem Falle müßte aber die Abklingzeitkurve der Abb. 4 bei kleinen Stickstoffkonzentrationen ein Maximum besitzen.

Um über den hier vorliegenden Anregungsmechanismus Aufschluß zu erhalten, wurden die *Abklingzeiten der Stickstoff-Banden* und der kurzwelligen Xenon-Lumineszenz in einem Gemisch, bestehend aus etwa 150 Torr Xenon und 15 Torr Stickstoff, getrennt gemessen. Unter diesen Bedingungen ergab sich für die Stickstoff-Banden eine Abklingzeit unter 10^{-8} sec. In der gleichen Größenordnung liegt auch die Abklingzeit der gleichzeitig emittierten Xenon-Linien.

Diese Ergebnisse zeigen, daß die Banden der 1. positiven Gruppe des Stickstoffs in Xenon/Stickstoff-Gemischen nicht vorwiegend durch Stöße 2. Art, sondern im wesentlichen durch direkte Stoßprozesse mit Elektronen angeregt werden. Da schnelle Elektronen hierfür nicht in Frage kommen, folgt, daß es sich hierbei um langsame Sekundärelektronen handeln muß.

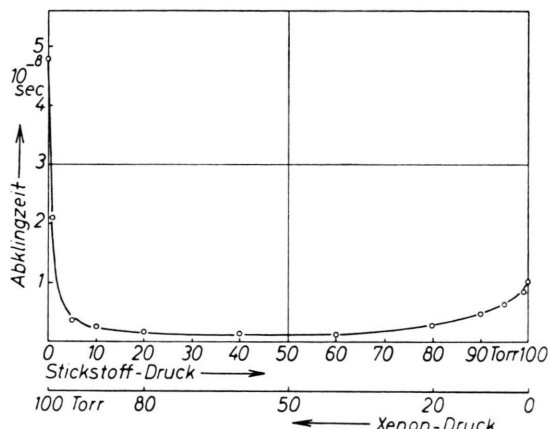


Abb. 4. Abklingzeitkurve für Xenon/Stickstoff-Gemische konstanten Totaldrucks.

Für die Beobachtung, daß das bei höheren Xenon-Drucken auftretende Kontinuum bereits durch geringfügige Beimengungen von Stickstoff bzw. Sauerstoff weitgehend gelöscht wird, konnte bisher noch keine hinreichend befriedigende Erklärung gefunden werden. Dieser Effekt soll daher in einer späteren Arbeit näher untersucht werden.

Unser besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. W. HANLE für Anregungen und Förderung dieser Arbeit, den Herren Dr. A. SCHMILLEN und Dr. A. SCHARMANN für zahlreiche anregende Diskussionen, der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Gewährung eines Stipendiums und der Firma Pfeiffer, Wetzlar, für die Überlassung von Apparaten.