

Neue Anregungszustände des Argons oberhalb der Ionisationsgrenze $^2P_{3/2}$

Von F. J. COMES und W. LESSMANN

Institut für Physikalische Chemie der Universität Bonn
(Z. Naturforsch. 16 a, 1396—1397 [1961]; eingeg. am 11. Dezember 1961)

Vor mehr als zwanzig Jahren hat BEUTLER¹ die Absorption von Argon, Krypton und Xenon oberhalb der Ionisierungsgrenze untersucht. Dabei konzentrierten sich seine Bemühungen auf die Erklärung von diffusen Absorptionslinien, die er im Ionisationskontinuum zwischen den Ionisationsgrenzen $^2P_{3/2}$ und $^2P_{1/2}$ fand. Er stellte fest, daß die beiden schwereren Edelgase in dem genannten Gebiet jeweils 2 RYDBERG-Serien von Absorptionsübergängen besitzen, die beide gegen die Ionisationsgrenze $^2P_{1/2}$ konvergieren, und deren Intensität nach kurzen Wellen zu schnell abnimmt. Von diesen ist die Serie mit der stärkeren Absorption wesentlich diffuser. Es wurde der Schluß gezogen, daß Argon das gleiche Absorptionsverhalten habe. Weil der Abstand der beiden Zustände beim Argon nur 0,18 eV beträgt, konnte BEUTLER nur die stärkere der beiden vermuteten RYDBERG-Serien messen. Nach seinen Überlegungen hat die intensivere RYDBERG-Serie den Aufbau $(p)^5_{1/2} md$, während die Serie aus den schwächeren, kurzwelligen Komponenten die Terme $(p)^5_{1/2} ms$ enthält. Innerhalb der Serie werden die Linien nach kurzen Wellen zu schnell schärfer.

Die Diffusität der Terme wird durch den der Absorption folgenden strahlungslosen Zerfall der hochangeregten Zustände in Ion plus Elektron bewirkt. Dabei entsteht nach dem strahlungslosen Übergang

$$\left. \begin{array}{l} (p)^5_{1/2} ms \\ \text{oder} \quad (p)^5_{1/2} md \end{array} \right\} \text{ Ion plus Elektron}$$

ein Ion im $^2P_{3/2}$ -Zustand, da dieses der nächstliegende Ionenterm mit kleinerer Energie ist. Oberhalb der Ionisationsgrenze $^2P_{1/2}$ wurde bis zu 600 Å eine kontinuierliche Absorption mit gleichförmiger Intensität festgestellt.

Mit Hilfe der massenspektrometrischen Analyse der Photoionisation konnte vor einiger Zeit nachgewiesen werden², daß auch oberhalb der Ionisationsgrenze $^2P_{1/2}$ noch Absorptionslinien existieren. Es wurde dazu die Photoionisation des Argons im Energiebereich von 15,50 eV bis 18,10 eV (800—685 Å) untersucht. Das Ergebnis zeigt Abb. 1.

Die verwendete Apparatur ist die gleiche, die in einer früheren Arbeit³ beschrieben wurde. Als Lichtquelle diente das intensitätsstarke Linienspektrum einer Kapillarfunktenstrecke. Die damit verbundenen Schwierig-

keiten bezüglich der genauen Vermessung der Ionisationskurve führen dazu, daß die Bestimmung der Lage der Anregsterme mit einem größeren Fehler behaftet ist als es das vorgegebene Auflösungsvermögen der Apparatur von 0,04 eV ergibt. Deshalb ist es auch nicht möglich, die zugehörigen Anregungswahrscheinlichkeiten zu bestimmen.

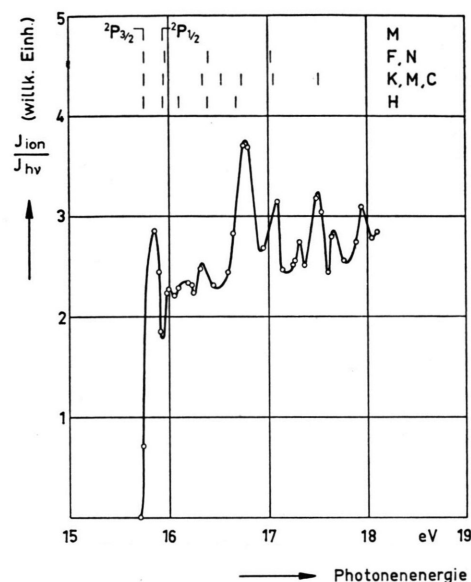


Abb. 1. Ionenausbeute des Argons in Abhängigkeit der Energie (eV) der Photonen. Die von den nachfolgend aufgeführten Autoren gefundenen Potentiale sind durch Linien gekennzeichnet. M: MOORE⁵, F.N.: FONER und NALL⁴, K.M.C.: KERWIN, MARMET und CLARKE⁴, H: HUTCHISON⁴.

In neuester Zeit⁴ sind Messungen der Elektronenstoßionisation des Argons bekannt geworden, die mit einer Ausnahme ein elektrostatisches Filter zur Erzeugung monoenergetischer Elektronen benutzten. Die erreichten Halbwertsbreiten des Elektronenstrahls liegen zwischen 3/100 und 1/10 eV. In einer von HUTCHISON⁴ angegebenen Verteilung für Elektronen von 10 eV haben 1/3 aller Elektronen des Strahls eine Energie, die außerhalb der Halbwertsbreite liegt.

Während FINEMAN und BOUFFARD⁴ nur das Auftreten einer Unstetigkeit in ihrer Meßkurve etwa 1 eV oberhalb der Ionisationsgrenze $^2P_{1/2}$ angeben, finden die anderen Autoren zwei oder mehrere Einsatzpotentiale. Die Positionen der gefundenen Potentiale sind in Abb. 1 unter Angabe der jeweiligen Autoren durch Linien gekennzeichnet. Die Meßwerte von KERWIN, MARMET und CLARKE⁴ stimmen am besten mit unseren Ergebnissen

¹ H. BEUTLER, Z. Phys. 93, 117 [1935].

² F. J. COMES, W. GROTH u. W. LESSMANN, Mitteilung auf der Tagung der Phys. Gesellsch. HMS in Bad Nauheim, April 1961. — F. J. COMES u. W. LESSMANN, Mitteilung auf der gemeinsamen Tagung der DPG und der ÖPG in Wien, Oktober 1961.

³ F. J. COMES u. W. LESSMANN, Z. Naturforsch. 16 a, 1038 [1961].

⁴ M. A. FINEMAN u. R. BOUFFARD, Bull. Amer. Phys. Soc. 5, 15 [1960]. — S. N. FONER u. B. H. NALL, Phys. Rev. 122, 512 [1961]. — L. KERWIN, P. MARMET u. E. M. CLARKE, Symp. on Mass Spectrometry, Oxford, September 1961. — D. A. HUTCHISON, Symp. on Mass Spectrometry, Oxford, September 1961.



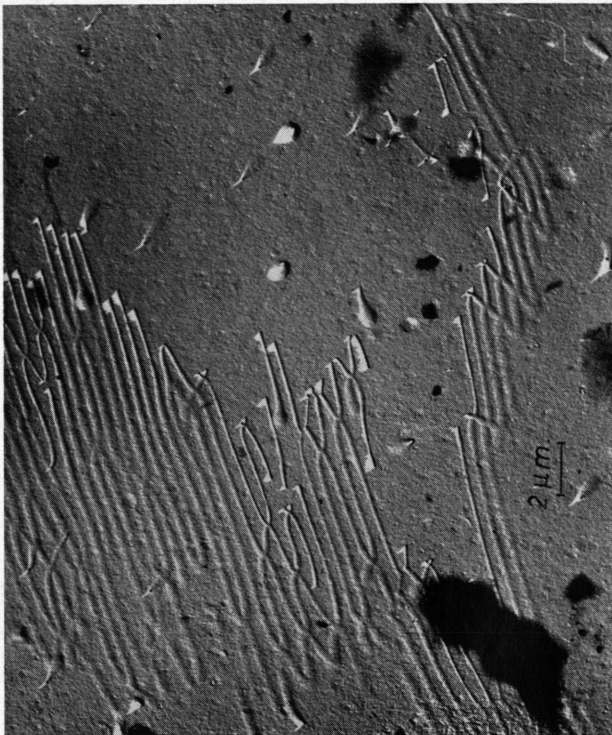


Abb. 1. Überkreuzung von Versetzungen. Triafol-Abdruck; Bedampfung: Pd unter 10° , C senkrecht zur Oberfläche; Aufnahme: Elmiskop I, Max-Planck-Institut für Pflanzenzüchtung, Köln-Vogelsang; Ätzung: Elektrolyt B, 7 min bei 2,7 V.

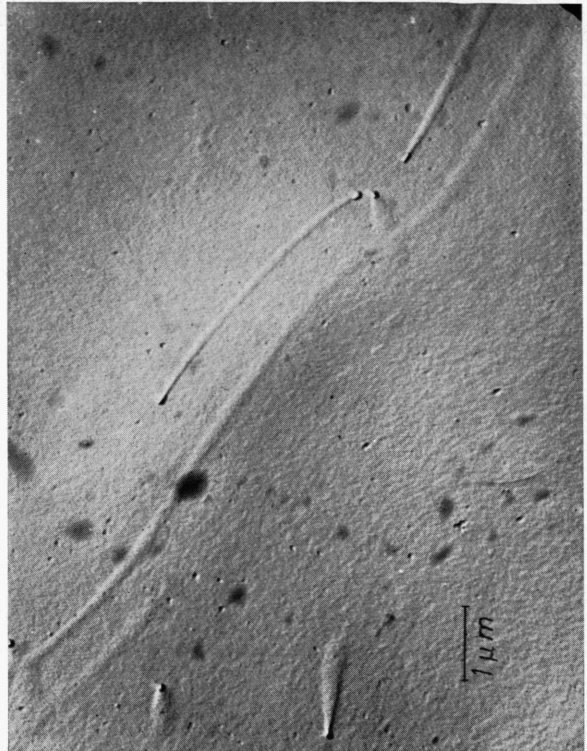


Abb. 2. Schräg zur Oberfläche verlaufende Versetzungen, gleiches Material wie bei Abb. 1. Triafol-Abdruck; Bedampfung: WO_3 unter 30° , SiO senkrecht zur Oberfläche; Aufnahme: Elmiskop I; Ätzung: wie bei Abb. 1; Bedampfung und Aufnahme im Institut für Elektronenmikroskopie am Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft in Berlin-Dahlem.

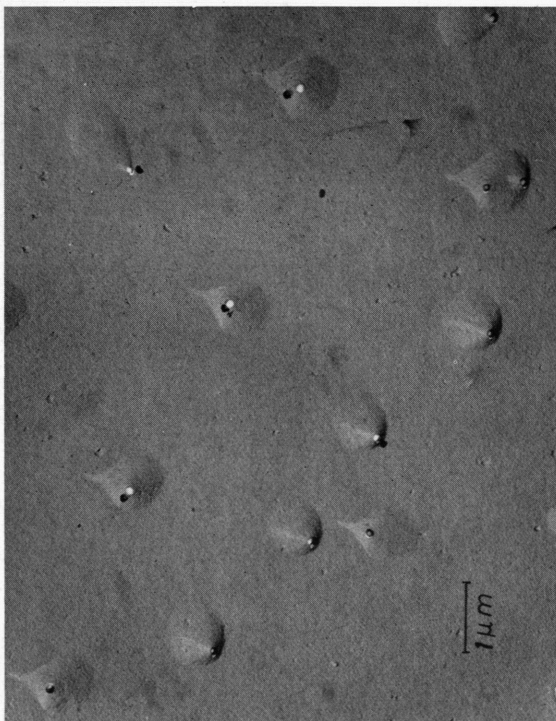


Abb. 3. Ätzgruben von nahezu senkrecht zur Oberfläche stehenden Versetzungen, sonst wie Abb. 2.

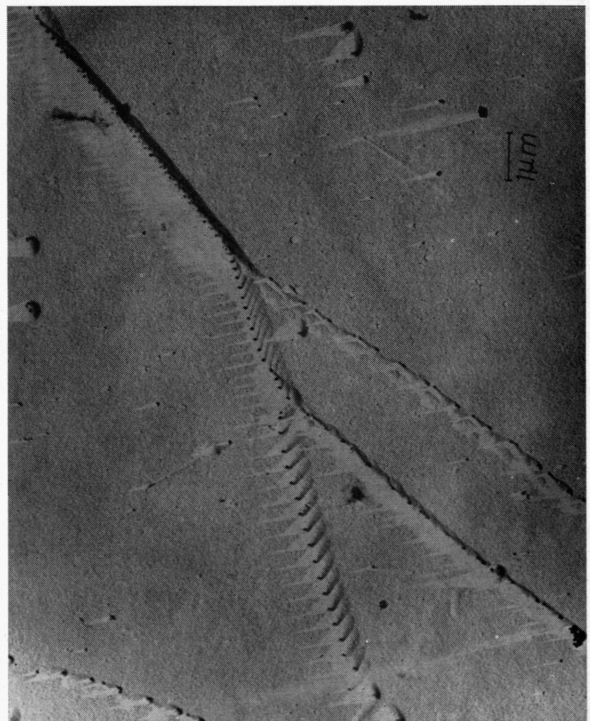


Abb. 4. Kleinwinkelkorngrenzen, gleiche Probe wie bei Abb. 1. Triafol-Abdruck; Bedampfung: SiO unter 10° , C senkrecht zur Oberfläche; Aufnahme: Elmiskop I; Ätzung: wie bei Abb. 1; Bedampfung und Aufnahme im Werkzeugmaschinenlabor der Techn. Hochschule Aachen.

überein; außerdem kann ein Wert von HUTCHISON bestätigt werden, der nahe bei der Ionisationsgrenze $^2P_{1/2}$ liegt und in der vorgenannten Arbeit nicht gefunden wurde. Interessant ist, daß die erwähnten RYDBERG-Serien zwischen den Ionenzuständen $^2P_{3/2}$ und $^2P_{1/2}$ klar in unserem Experiment zu erkennen sind. Wegen der Energiebreite der eingestrahlten Photonen (2 Å) können die einzelnen Zustände nicht aufgelöst werden. Es zeigt sich aber, daß die Stärke der Absorption bei Annäherung an den Zustand $^2P_{1/2}$ geringer wird, was mit den Beobachtungen von BEUTLER genau übereinstimmt.

Die Ionisation setzt scharf bei einer Linie ein, deren Intensitätsmaximum in unseren Messungen bei der Wellenlänge 788 Å (15,74 eV) liegt, in guter Übereinstimmung mit dem spektroskopischen Wert 5 786,72 Å (15,7616 eV). Die Ionisationsgrenze $^2P_{1/2}$ liegt bei unseren Messungen zwischen den Linien 779 Å (15,92 eV) und 776 Å (15,98 eV), ebenfalls in guter Übereinstimmung mit dem spektroskopischen Wert 5 777,96 Å (15,9391 eV). Da das Auflösungsvermögen der Apparatur (2 Å) besser ist als es dem Abstand der beiden diskutierten Linien entspricht, ließe sich bei Anwendung einer kontinuierlichen Lichtquelle die Grenze $^2P_{1/2}$ noch genauer bestimmen als es dem gegenwärtig gefundenen Wert entspricht.

Zur Erklärung der oberhalb des $^2P_{1/2}$ -Zustandes gefundenen Anregungen kann bei den noch spärlich vorliegenden Ergebnissen nichts Abschließendes gesagt werden. Der Kurvenverlauf in Abb. 1 zeigt deutlich, daß es sich um hochangeregte Zustände des neutralen Argons handelt, die in ein Ion im $^2P_{1/2}$ -Zustand und ein Elektron strahlungslos zerfallen. Es könnte oberhalb der Ionisationsgrenze $^2P_{1/2}$ prinzipiell sowohl ein Elek-

tron der fester gebundenen M_1 -Schale (3s-Elektron) angeregt werden als auch eine Mehrfachanregung von 3p-Elektronen stattfinden. Da die Ablösung eines 3s-Elektrons erst bei einer Energie von 30 eV geschehen kann, stößt eine Prüfung zunächst auf große Schwierigkeiten.

BEUTLER hat besonders beim Xenon versucht, oberhalb $^2P_{1/2}$ Absorptionslinien für eine Anregung eines 5s-Elektrons zu finden, weil dieser Zustand beim Xenon bei einer niedrigeren Energie (13,44 eV) als beim Argon oder Krypton liegt. Bis zu 600 Å konnten keine Linien gemessen werden.

Die massenspektrometrische Analyse der Photoionisation ist für eine schwache Anregung in einem starken Ionisationskontinuum wesentlich empfindlicher als absorptionspektroskopische Untersuchungen mit photographischer Aufzeichnung. Sie sollte deshalb eine gute Möglichkeit bieten, in naher Zukunft den Mechanismus aufzuklären, der den neuen Anregungszuständen des Argons zugrunde liegt.

Wir danken Herrn Prof. Dr. W. GROTH für die ständige Förderung unserer Arbeit und dem Cambridge Research Directorate sowie der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Bereitstellung von Mitteln für ihre Durchführung.

An m. b. d. K o r r.: Nach Fertigstellung dieser Arbeit erschienen die Meßergebnisse der Photoionisation von Argon, die von SCHÖNHEIT 6 in Berlin durchgeführt wurden. Wir können aber den von SCHÖNHEIT vorgeschlagenen Kurvenverlauf für den Wirkungsquerschnitt nicht bestätigen. Da bei unseren Messungen bis zu 10^4 -mal höhere Ionenströme bei kleineren Drucken im Ionisationsraum erzielt wurden, ist anzunehmen, daß ihre Genauigkeit wesentlich größer ist als in der genannten Arbeit.

5 C. E. MOORE, Atomic Energy Levels, Nat. Bur. Stand. Circ. No. 467, Vol. I, 1949.

6 E. SCHÖNHEIT, Z. Naturforschg. **16 a**, 1094 [1961].

Elektrolytisches Ätzverfahren zur Beobachtung der räumlichen Anordnung von Versetzungen an der Oberfläche von Siliciumeisen

VON W. D. HANNIBAL

Kernforschungsanlage Jülich, Institut für Reaktorwerkstoffe
(Z. Naturforschg. **16 a**, 1397—1398 [1961]; eingeg. am 21. Oktober 1961)

Kürzlich haben wir an dieser Stelle 1 ein Ätzverfahren für Versetzungen beschrieben. Dabei waren neben den bekannten Ätzgruben noch langgestreckte Ätzzinnen zu sehen, teils regellos über die Oberfläche verteilt, teils parallel nebeneinander wie die Latten eines Zaunes.

1 W. D. HANNIBAL, Z. Naturforschg. **15 a**, 837 [1960].

* Abb. 1 bis 4 auf Tafel S. 1396 b

2 R. H. DOREMUS, Acta Met. **6**, 674 [1958].

Im folgenden wird versucht, die Entstehung dieser Gräben an Hand von elektronenmikroskopischen Aufnahmen zu erklären (Abb. 1—4 *).

Die Rinnen bestehen aus zwei Teilen: Einem Graben, der schon im Lichtmikroskop zu erkennen ist, und einer Vertiefung an einem oder an beiden Enden eines dünnen Kegels.

Für die Deutung dieser Beobachtung kann man von den beiden Sonderfällen ausgehen, bei denen die Versetzungslinie entweder lotrecht oder parallel zur geätzten Oberfläche verläuft.

Im ersten Fall wird beim Ätzen vermutlich sehr schnell ein dünner Zylinder längs der Versetzungslinie herausgelöst, und zwar wegen der viel größeren Löslichkeit der Karbidausscheidungen 1,2 gegenüber der der Deckschicht in der weiteren Umgebung, die anschließend langsamer abgeätzt wird. Jedoch wird beim weiteren Ätzen der obere Rand des Zylinders wegen der dort höheren Feldstärke und Stromdichte bevorzugt abgetragen. Somit entsteht nach ausreichender Ätzzeit