

# Mittlere kinetische Energie der bei der Kathodenzerstäubung von Metallen ausgesandten Partikel

VON KONRAD KOPITZKI UND HANS-ERHART STIER

Aus dem Institut für Strahlen- und Kernphysik der Universität Bonn

(Z. Naturforschg. 17 a, 346—352 [1962]; eingegangen am 17. Februar 1962)

Die mittlere kinetische Energie  $\bar{E}$  der Teilchen, die beim Beschuß von Metallen mit Xe- und Kr-Ionen einer Energie von 35 keV ausgesandt werden, wurde in Abhängigkeit von der Ordnungszahl der Kathodensubstanz gemessen. Es zeigt sich eine regelmäßige Änderung dieser Energie in den einzelnen Perioden des periodischen Systems der Elemente, und zwar treten bei den Elementen der zweiten Nebengruppe Minima der Energie  $\bar{E}$  auf. Ein Vergleich mit den Zerstäubungsraten der entsprechenden Metalle zeigt, daß die mittlere kinetische Energie der ausgesandten Teilchen um so größer ist, je kleiner die Zerstäubungsrate des betreffenden Metalls ist. Für die Elemente Au und Ta wurde  $\bar{E}$  in Abhängigkeit von der Ionenenergie im Energiebereich von 20–60 keV beim Beschuß mit Ne-, Ar-, Kr- und Xe-Ionen bestimmt. Außerdem wurde bei konstant gehaltener Ionenenergie der Einfluß des Auftreffwinkels der Ionen auf die Energie  $\bar{E}$  untersucht. Für ein bestimmtes Metall ist  $\bar{E}$  um so größer, je tiefer die auftreffenden Teilchen in das Metallgitter eindringen.

Die Diskussion der Meßergebnisse zeigt die Bedeutung von fokussierenden Stoßfolgen für die Vorgänge bei der Kathodenzerstäubung. Es ergibt sich, daß die Energie der austretenden Teilchen in engem Zusammenhang steht mit der Maximalenergie, bei der fokussierende Stöße auftreten können.

In der letzten Zeit ist die Zerstäubung von Metallen beim Beschuß mit Ionen Gegenstand zahlreicher theoretischer und experimenteller Untersuchungen geworden; denn die Kathodenzerstäubung stellt einen wichtigen Spezialfall unter den Erscheinungen dar, die man allgemein als Strahlungsschäden in Festkörpern bezeichnet. Die bisherigen Untersuchungen über Kathodenzerstäubung beziehen sich hauptsächlich auf die Abhängigkeit der Zerstäubungsraten einzelner Substanzen von der Art, der Energie und dem Auftreffwinkel der Ionen sowie auf die Winkelverteilung der austretenden Teilchen. Als Zerstäubungsrate bezeichnet man die mittlere Zahl der je einfallendes Ion ausgesandten Atome. Neben der Untersuchung dieser Größe ist aber auch die Kenntnis der Geschwindigkeit der austretenden Atome wesentlich für das Verständnis der Vorgänge bei der Kathodenzerstäubung. Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Messung derartiger Geschwindigkeiten.

Die wenigen bis 1955 bekannten Versuche, Aussagen über die Geschwindigkeit der bei der Kathodenzerstäubung austretenden Partikel zu machen, sind in einem zusammenfassenden Bericht von WEHNER zusammengestellt<sup>1</sup>. Sie ließen bereits eine

im Vergleich zur Verdampfungsgeschwindigkeit hohe Geschwindigkeit der emittierten Teilchen vermuten. Bei niedrigen Ionenenergien von einigen 100 eV hat WEHNER<sup>2,3</sup> 1959 selbst für einige Metalle die mittlere Geschwindigkeit der ausgesandten Partikel gemessen und fand für ihre mittlere kinetische Energie Werte in der Größenordnung von 10 eV. Energiemessungen an den bei der Zerstäubung ausgesandten geladenen Teilchen, wie sie von HONIG<sup>4</sup>, BRADLEY<sup>5</sup> und STANTON<sup>6</sup> durchgeführt wurden, liefern eine bedeutend geringere mittlere Geschwindigkeit als die Untersuchungen an neutralen Teilchen. Aber offensichtlich ist das Energiespektrum der austretenden Sekundärionen nicht charakteristisch für die Energieverteilung der gesamten zerstäubten Substanz.

## Meßverfahren und Meßapparatur

Es wurde die mittlere Geschwindigkeit der bei der Kathodenzerstäubung ausgesandten Partikel in Abhängigkeit von der Ordnungszahl des Kathodenmaterials, von der Masse und der Energie der auftreffenden Ionen sowie von ihrem Auftreffwinkel auf die Kathode gemessen. Das verwendete Meßverfahren wurde von uns bereits in einer früheren Ar-

<sup>1</sup> G. K. WEHNER, Adv. in Electronics and Electron Physics 7, 258 [1955].

<sup>2</sup> G. K. WEHNER, Phys. Rev. 114, 1270 [1959].

<sup>3</sup> G. K. WEHNER, J. Appl. Phys. 31, 1392 [1960].

<sup>4</sup> R. E. HONIG, J. Appl. Phys. 29, 549 [1958].

<sup>5</sup> R. C. BRADLEY, J. Appl. Phys. 30, 1 [1959].

<sup>6</sup> H. E. STANTON, J. Appl. Phys. 31, 678 [1960].



beit<sup>7</sup> ausführlich beschrieben. Die zerstäubte Substanz trifft von unten auf die Waagschale einer empfindlichen Mikrowaage. Die Waagschale wird dadurch zunächst nach oben ausgelenkt. Durch das Gewicht der an ihr haftenbleibenden Metallatome wird sie aber allmählich wieder nach unten getrieben. Hat die Waagschale nach der Zeit  $t_0$  die Ausgangsstellung wieder erreicht, so kompensiert der Gewichtszuwachs des Auffängers gerade die Kraft, durch die die Waagschale nach oben ausgelenkt wird. Es gilt dann

$$\dot{M} \bar{v}_n = \dot{M} g t_0, \quad (1)$$

wenn  $\dot{M}$  die je Zeiteinheit auftreffende Masse,  $g$  die Erdbeschleunigung und  $\bar{v}_n$  die Komponente der mittleren Geschwindigkeit der auftreffenden Teilchen senkrecht zur Oberfläche der Waagschale bezeichnen. Aus Gl. (1) folgt unmittelbar

$$\bar{v}_n = g t_0. \quad (2)$$

Die Größe  $\bar{v}_n$  und damit die gesuchte mittlere Geschwindigkeit  $\bar{v}$  selbst kann also durch eine Messung der Zeit  $t_0$  bestimmt werden.

Den Aufbau der Meßapparatur zeigt Abb. 1. In einer PENNING-Ionenquelle werden Edelgasionen erzeugt, die anschließend im Hochvakuum in einem zweistufigen Beschleunigungssystem auf maximal 60 keV nachbe-

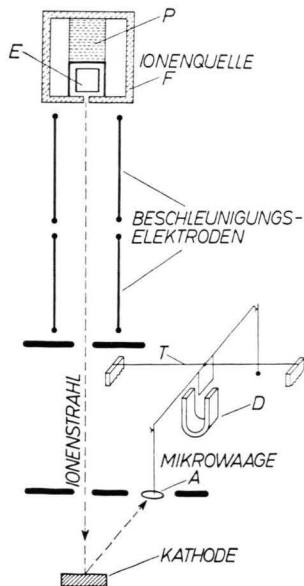


Abb. 1. Meßanordnung zur Bestimmung der mittleren kinetischen Energie der bei der Kathodenzerstäubung von Metallen ausgesandten Teilchen. Im Entladungsraum E einer PENNING-Ionenquelle, deren magnetisches Hilfsfeld durch einen Permanentmagneten P in Verbindung mit einem Eisenmantel F erzeugt wird, werden Edelgasionen gebildet, die anschließend in einem zweistufigen ionenoptischen System auf eine Metallkathode hin beschleunigt werden. Zur Messung der Geschwindigkeit der aus der Kathode austretenden Partikel wird eine Torsionswaage verwendet, deren eine Waagschale als Auffänger A für die Teilchen dient. Der Torsionsfaden T, der den Waagebalken trägt, ist ein Quarzfaden von ungefähr 10  $\mu\text{m}$  Durchmesser. Der Dauermagnet D dient zur Wirbelstromdämpfung der Mikrowaage. Die Empfindlichkeit der Waage beträgt etwa  $10^{-6}$  g/mm.

<sup>7</sup> K. KOPITZKI u. H.-E. STIER, Z. Naturforsch. **16** a, 1257 [1961].

<sup>8</sup> R. KELLER, Helv. Phys. Acta **22**, 78 [1949].

schleunigt werden. Die Ionenquelle entspricht einem von KELLER<sup>8</sup> beschriebenen Typ. Der fokussierte Ionenstrahl trifft auf eine Kathode aus dem zu untersuchenden Metall. Man kann sie um eine Achse senkrecht zur Richtung der auftreffenden Ionen drehen, so daß der Auftreffwinkel  $\gamma$  der Edelgasionen verändert wird. Die mittlere Geschwindigkeit  $\bar{v}$  der unter dem Winkel  $\alpha$  zur Kathodennormalen ausgesandten Teilchen wird in der oben beschriebenen Weise mit Hilfe einer Mikrowaage gemessen. Die Ionenstromdichte betrug bei den meisten Messungen ungefähr  $100 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ . Der Druck in der Meßapparatur war in der Größenordnung von  $10^{-5}$  Torr. Die Waagschale, die als Auffänger für die zerstäubte Substanz diente, befand sich etwa 3 cm oberhalb der Kathode. Die mittlere freie Weglänge der von der Kathode ausgesandten Teilchen war bei dem vorhandenen Gasdruck also groß gegenüber dem Abstand zwischen Kathode und Auffänger, und die Teilchen wurden auf ihrem Wege zum Auffänger nicht durch Zusammenstöße mit Restgasmolekülen abgebremst.

Soll die Messung der Geschwindigkeit der auf die Waagschale auftreffenden Partikel genügend genau sein, so darf die Wiederzerstäubung der am Auffänger anhaftenden Substanz nur gering sein. Es zeigt sich, daß bei den Metallen, bei denen die mittlere kinetische Energie der ausgesandten Teilchen kleiner ist als 100 eV, der Einfluß der Wiederzerstäubung auf die Ergebnisse der Geschwindigkeitsmessung bei einem vorliegenden mittleren Meßfehler von 5 bis 10% vernachlässigt werden kann. Im Bereich höherer Austrittsgeschwindigkeiten ist hingegen eine Korrektur der Meßergebnisse notwendig. Die Austrittsgeschwindigkeit wird infolge der Wiederzerstäubung zu hoch gemessen. Bezeichnet man mit  $Z(\bar{v})$  die Selbstzerstäubungsrate der an dem Auffänger haften Substanz bei einer mittleren Geschwindigkeit  $\bar{v}$  der auftreffenden Teilchen, so gilt bei Berücksichtigung der Wiederzerstäubung an Stelle von Gl. (1) die Beziehung

$$\dot{M} [1 + k Z(\bar{v})] \bar{v}_n = \dot{M} [1 - Z(\bar{v})] g t_0, \quad (3)$$

denn durch den Rückstoß der wiederzerstäubten Substanz wird der gesamte auf die Waagschale übertragene Impuls größer, während die Gewichtszunahme des Auffängers langsamer erfolgt.  $k$  ist hierbei ein Faktor, dessen Betrag kleiner ist als 1, weil die Komponente der mittleren Geschwindigkeit der bei der Wiederzerstäubung ausgesandten Teilchen senkrecht zur Oberfläche der Waagschale kleiner ist als  $\bar{v}_n$ . Aus Gl. (3) folgt:

$$\bar{v}_n = \frac{1 - Z(\bar{v})}{1 + k Z(\bar{v})} g t_0. \quad (4)$$

Über die Selbstzerstäubungsraten  $Z(\bar{v})$  bei niedrigen Ionenenergien sind bis jetzt keine Messungen veröffentlicht worden. Setzt man in Gl. (4) für  $Z(\bar{v})$  die von WEHNER<sup>9</sup> beim Beschuß von Metallen mit Quecksilber-Ionen entsprechend niedriger Energie gemessenen Zerstäubungsraten ein, die vermutlich höher sind als die Selbstzerstäubungsraten, und setzt man  $k=1$ , so erhält man Geschwindigkeitswerte, die mit ziemlicher Sicherheit kleiner sind als die tatsächlich vorhandenen Teilchengeschwindigkeiten. Die in der vorliegenden Arbeit angegebenen Werte für die mittlere kinetische Energie der ausgesandten Partikel entsprechen den aus Gl. (2) und Gl. (4) gemittelten Geschwindigkeitswerten.

### Meßergebnisse

In Abb. 2 ist für eine Reihe von Metallen die mittlere kinetische Energie  $\bar{E}$  der bei der Kathodenzerstäubung mit Xe-Ionen einer Energie von 35 keV ausgesandten Partikel in Abhängigkeit von der Ord-

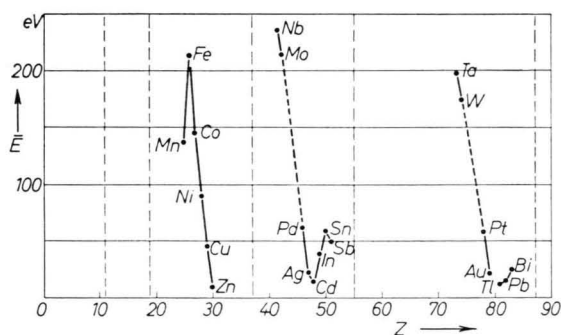


Abb. 2. Mittlere kinetische Energie  $\bar{E}$  der bei der Zerstäubung von Metallkathoden mit 35 keV-Xenon-Ionen ausgesandten Atome in Abhängigkeit von der Ordnungszahl  $Z$  der Kathodensubstanz bei senkrechtem Auftreffen ( $\gamma=0^\circ$ ) der Ionen auf die Kathodenoberfläche.

nungszahl der betreffenden Metalle aufgetragen.  $\bar{E}$  ist stets sehr viel größer als die Sublimationsenergie der einzelnen Metalle; die Kathodenzerstäubung kann also einem normalen Verdampfungsvorgang nicht entsprechen. Auffallend ist die Gesetzmäßigkeit, mit der sich die Energie  $\bar{E}$  in den einzelnen Perioden des periodischen Systems der Elemente ändert. In jeder der untersuchten Perioden beobachtet man bei den Elementen der zweiten Nebengruppe ein Minimum von  $\bar{E}$ .

<sup>9</sup> G. K. WEHNER, Phys. Rev. **108**, 35 [1957].

<sup>10</sup> N. LAEGREID u. G. K. WEHNER, J. Appl. Phys. **32**, 365 [1961].

Vergleicht man den Verlauf der gemessenen Energiewerte  $\bar{E}$  mit dem Verlauf der Zerstäubungsraten der Metalle im periodischen System, wie sie bei der Zerstäubung mit Edelgasionen von LAEGREID und WEHNER<sup>10</sup> und ALMÉN und BRUCE<sup>11</sup> gemessen wurden, so sieht man, daß an den Stellen des periodischen Systems, an denen die Zerstäubungsrate ein Maximum erreicht, die Minima von  $\bar{E}$  liegen. Allgemein zeigt sich, daß die Atome von Metallen mit hoher Zerstäubungsrate eine relativ geringe mittlere Austrittsgeschwindigkeit besitzen, während die Atome schwer zu zerstäubender Metalle mit höherer Energie ausgesandt werden.

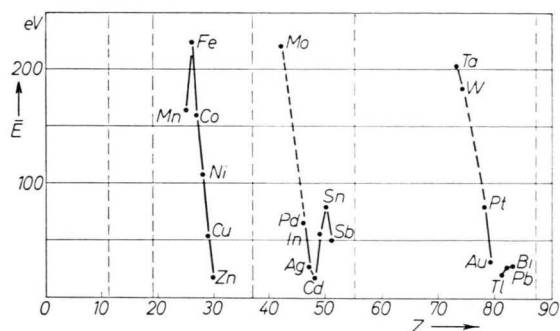


Abb. 3. Mittlere kinetische Energie  $\bar{E}$  der bei der Zerstäubung von Metallkathoden mit 35 keV-Krypton-Ionen ausgesandten Atome in Abhängigkeit von der Ordnungszahl  $Z$  der Kathodensubstanz.  $\gamma=0^\circ$ .

Für die Zerstäubung mit Kr-Ionen ist in Abb. 3 die mittlere kinetische Energie  $\bar{E}$  der ausgesandten Atome in Abhängigkeit von der Ordnungszahl der zerstäubten Metalle aufgetragen.  $\bar{E}$  hat hier stets einen etwas höheren Wert als in Abb. 2. Der Verlauf in den einzelnen Gruppen des Periodensystems entspricht aber demjenigen, den man beim Beschuß der Metalle mit Xe-Ionen erhält. Allgemein findet man, daß  $\bar{E}$  um so größer ist, je kleiner die Masse der auftreffenden Ionen ist. Diese Abhängigkeit von der Ionenmasse scheint für schwer zu zerstäubende Substanzen weniger ausgeprägt zu sein als für leicht zerstäubbare, wie Abb. 4 zeigt. Hier ist die Energie  $\bar{E}$  in Abhängigkeit von der Massenzahl der auftreffenden Edelgasionen aufgetragen, und zwar für Au als Beispiel für leicht zerstäubbare Substanzen und für Ta als Beispiel für Metalle mit kleiner Zerstäubungsrate. Die aufgetragenen Meßpunkte entsprechen einer Zerstäubung mit den Edelgasen Ne, A, Kr und Xe.

<sup>11</sup> O. ALMÉN u. G. BRUCE, Nucl. Instrum. Meth. **11**, 257 [1961].

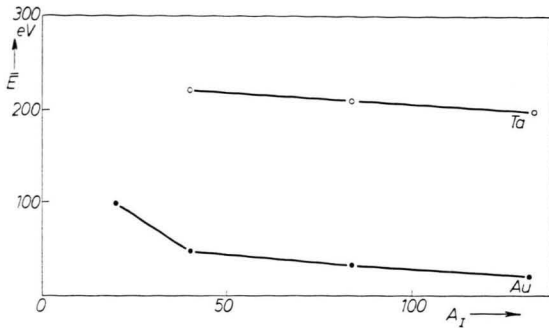


Abb. 4. Mittlere kinetische Energie  $\bar{E}$  der bei der Kathodenzerstäubung von Au und Ta ausgesandten Atome in Abhängigkeit von der Massenzahl  $A_I$  der auftreffenden Edelgasionen bei einer Ionenenergie von 35 keV.  $\gamma=0^\circ$ .

Die mittlere kinetische Energie  $\bar{E}$  der bei der Zerstäubung ausgesandten Atome ist im untersuchten Energiebereich für polykristallines Material nahezu unabhängig vom Austrittswinkel. Das zeigt Abb. 5

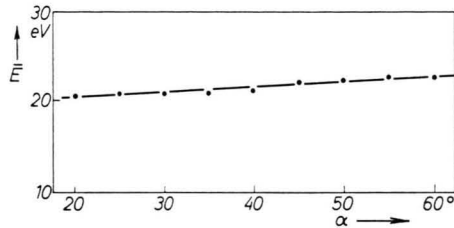


Abb. 5. Mittlere kinetische Energie  $\bar{E}$  der bei der Zerstäubung von Ag mit 35 keV-Xenon-Ionen ausgesandten Atome in Abhängigkeit vom Austrittswinkel  $\alpha$ .  $\gamma=0^\circ$ .

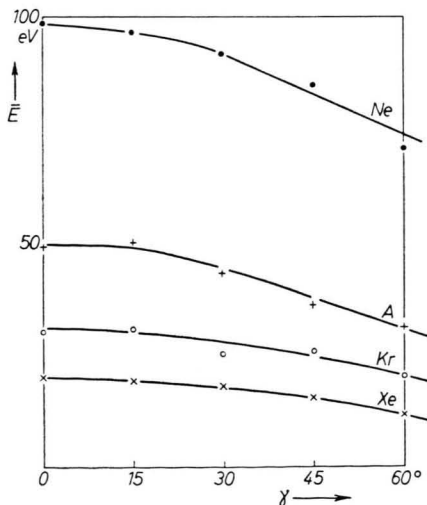


Abb. 6. Mittlere kinetische Energie  $\bar{E}$  der von einer Au-Kathode beim Beschuss mit Edelgasionen einer Energie von 35 keV ausgesandten Atome in Abhängigkeit vom Auftreffwinkel  $\gamma$  der Ionen.  $\gamma$  bezeichnet den Winkel zwischen der Richtung der einfallenden Ionen und der Normalen zur Kathodenoberfläche.

für Austrittswinkel zwischen 20 und 60 Grad am Beispiel von Ag. Im Gegensatz hierzu ist die Energie  $\bar{E}$  stark abhängig vom Auftreffwinkel der Ionen, wie Abb. 6 für Au zeigt. Bei schrägem Ioneneinfall werden die Teilchen mit geringerer Geschwindigkeit ausgesandt als bei senkrechtem Auftreffen der Ionen. Die gleiche Abhängigkeit vom Auftreffwinkel wurde auch für Ta gemessen (Abb. 7). Hier besteht kein merklicher Unterschied zwischen leicht und schwer zerstäubbaren Substanzen.

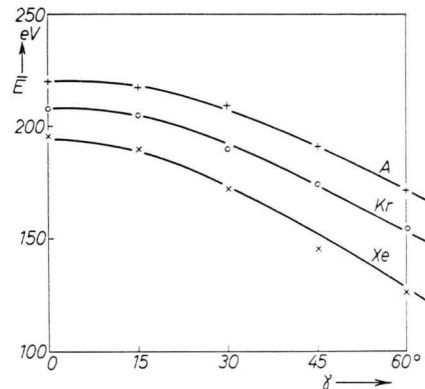


Abb. 7. Mittlere kinetische Energie  $\bar{E}$  der von einer Ta-Kathode beim Beschuss mit Edelgasionen einer Energie von 35 keV ausgesandten Atome in Abhängigkeit vom Auftreffwinkel  $\gamma$  der Ionen.

Die Abhängigkeit der mittleren Energie der bei der Zerstäubung ausgesandten Atome von der Energie der auftreffenden Edelgasionen ist für Ionenenergien zwischen 20 und 60 keV gering. In Abb. 8 ist diese Energieabhängigkeit für Au als Kathodenmaterial aufgetragen, in Abb. 9 für Ta, und zwar in

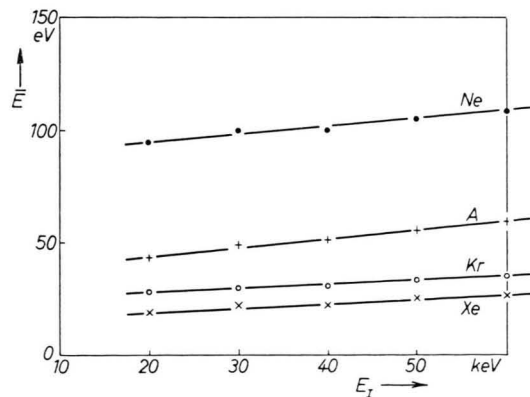


Abb. 8. Mittlere kinetische Energie  $\bar{E}$  der von einer Au-Kathode beim Beschuss mit Edelgasionen ausgesandten Atome in Abhängigkeit von der Energie  $E_I$  der auftreffenden Ionen.  $\gamma=0^\circ$ .



beiden Fällen für einen Beschuß mit verschiedenen Edelgasen. In beiden Beispielen tritt ein geringes, aber doch deutliches Anwachsen von  $\bar{E}$  mit der Ionenenergie auf.

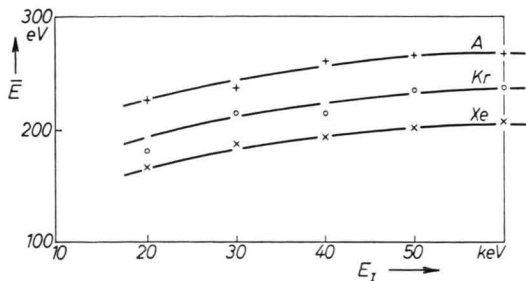


Abb. 9. Mittlere kinetische Energie  $\bar{E}$  der von einer Ta-Kathode beim Beschuß mit Edelgasionen ausgesandten Atome in Abhängigkeit von der Energie  $E_I$  der auftreffenden Ionen.  $\gamma=0^\circ$ .

Faßt man die Beobachtungen zusammen, die für die beiden Metalle Au und Ta im einzelnen gemacht wurden, so findet man folgende Gesetzmäßigkeit: Bei Ionenenergien von 20–60 keV ist für ein bestimmtes Metall die mittlere kinetische Energie der bei der Kathodenzerstäubung emittierten Teilchen um so höher, je tiefer die auftreffenden Ionen in das Metallgitter eindringen. Das zeigt zunächst die Abhängigkeit von  $\bar{E}$  vom Auftreffwinkel der Ionen. Die größte mittlere Geschwindigkeit der austretenden Atome ergibt sich bei senkrechtem Auftreffen der Ionen auf die Kathodenoberfläche. Dieser Auftreffwinkel entspricht aber der größtmöglichen Eindringtiefe der Ionen. Ein Anwachsen von  $\bar{E}$  zeigt sich aber auch, wenn durch einen Beschuß mit leichteren Ionen bei gleicher Ionenenergie sowie durch Erhöhung der Ionenenergie bei gleicher Ionenart die Eindringtiefe der Ionen vergrößert wird.

### Diskussion der Meßergebnisse

Bei der Beschreibung der Kathodenzerstäubung kann man sich in enger Anlehnung an die Theorie der Strahlungsschäden in Metallen auf zwei getrennte Mechanismen stützen, die im folgenden kurz skizziert werden sollen.

Die durch die Metalloberfläche eingeschossenen Ionen geben ihre Energie in einzelnen Stößen an

die Gitteratome im Innern des Metalls ab. Überschreitet hierbei die übertragene Energie einen gewissen Betrag, der für die verschiedenen Metalle einen unterschiedlichen Wert hat, so wird das angestoßene Atom aus seinem Gitterplatz herausgeworfen. Das herausgeschlagene Atom kann unter Umständen selbst weitere Atome von ihren Gitterplätzen entfernen, und diese können dann den gleichen Prozeß wiederholen. Es entsteht auf diese Weise im Innern des Metalls eine große Anzahl von Teilchenkaskaden, wobei man im Mittel eine um die Einfallsrichtung der Ionen rotationssymmetrische Verteilung der Bewegungsrichtung der angestoßenen Atome erhält. Ein derartiger Diffusionsmechanismus, bei dem die geordnete Gitterstruktur der Metalle nicht berücksichtigt wird, ist vorherrschend, solange die Energie der angestoßenen Gitteratome noch genügend hoch ist. Eine mathematische Formulierung dieses Mechanismus erfolgte durch HARRISON<sup>12</sup>.

Sobald nun aber die im Metall diffundierenden Atome auf einen bestimmten Energiebetrag abgebremst worden sind, kann sich die Gitterstruktur auf die Energie- und Impulsverteilung der angestoßenen Atome durch sogenannte fokussierende Stoßfolgen auswirken. Dieser zweite Mechanismus wurde von SILSBEE<sup>13</sup> als erstem beschrieben und anschließend von verschiedenen Autoren<sup>14–17</sup> eingehend theoretisch untersucht. In einem Kristall können sich unter geeigneten Bedingungen Stoßfolgen längs einer Gittergeraden ausbilden, wobei der Stoßwinkel von Stoß zu Stoß monoton abnimmt, so daß schließlich eine Folge von Zentralstößen entsteht. Solche fokussierenden Stöße sind immer erst möglich, wenn die Energie der diffundierenden Atome kleiner ist als eine sogenannte Fokussierungsenergie  $E_F$ . Der Betrag von  $E_F$  hängt von der jeweiligen Orientierung der Gittergeraden im Kristall ab und ist hier noch für die einzelnen Metalle verschieden groß. Benutzt man zur theoretischen Behandlung der Stoßprozesse die „Harte-Kugel-Näherung“, so erhält man als Fokussierungsbedingung für Stoßfolgen in einer dichtestgepackten Kristallrichtung, welches zum Beispiel bei einem flächenzentrierten kubischen Gitter eine 110-Richtung ist,

$$d/R < 2 \cos \Theta, \quad (5)$$

<sup>12</sup> D. E. HARRISON, Phys. Rev. **102**, 1473 [1956]; **105**, 1202 [1957]; J. Chem. Phys. **32**, 1336 [1960].

<sup>13</sup> R. H. SILSBEE, J. Appl. Phys. **28**, 1246 [1957].

<sup>14</sup> G. LEIBFRIED, J. Appl. Phys. **30**, 1388 [1959].

<sup>15</sup> G. H. VINEYARD, J. B. GIBSON, A. N. GOLAND u. M. MILGRAM,

J. Appl. Phys. **30**, 1322 [1959]; Phys. Rev. **120**, 1229 [1960].

<sup>16</sup> R. S. NELSON u. M. W. THOMPSON, Proc. Roy. Soc., Lond. A **259**, 458 [1961].

<sup>17</sup> CHR. LEHMANN u. G. LEIBFRIED, Z. Phys. **162**, 203 [1961].

wenn  $d$  der Abstand der Gitteratome in der dichtestgepackten Richtung,  $\Theta$  der Stoßwinkel und  $R$  der Radius des Stoßquerschnitts sind.  $R$  ist hierbei bestimmt durch den Minimalabstand, auf den sich zwei Stoßpartner bei zentralem Stoß nähern können. Ist  $V(r)$  das Wechselwirkungspotential zwischen zwei Atomen und  $E$  die kinetische Energie des stoßenden Teilchens, so erhält man  $R$  aus der Beziehung

$$\frac{1}{2} E = V(R). \quad (6)$$

Für ein „BORN-MAYER-Potential“ in der allgemeinen Form

$$V(r) = A e^{-r/\varrho} \quad (7)$$

findet man aus den Gln. (6) und (7)

$$R = \varrho \ln(2 A/E). \quad (8)$$

$R$  ist also um so größer, je kleiner  $E$  ist.

Die Konstanten  $\varrho$  und  $A$  im „BORN-MAYER-Potential“ lassen sich für die einzelnen Metalle aus ihren elastischen Daten berechnen. Ihre Werte entscheiden, wie groß bei vorgegebener Energie  $E$  der Radius  $R$  des Stoßquerschnitts ist, und umgekehrt läßt sich unter Berücksichtigung der Fokussierungsbedingung in Gl. (5) mit  $\Theta = 0$  aus den Gln. (6) und (7) die Fokussierungsenergie  $E_F$  berechnen:

$$E_F = 2 A e^{-d/(2\varrho)}. \quad (9)$$

$E_F$  ist hiernach um so größer, je größer  $\varrho$  und  $A$  sind und je kleiner  $d$  ist.

In der „Harten-Kugel-Näherung“ können sich im flächenzentrierten kubischen Gitter fokussierende Stoßfolgen nur in 110-Richtungen ausbilden. Bei einer exakteren Behandlung der Stoßprozesse zeigt sich aber, daß auch in anderen Kristallrichtungen fokussierende Stöße auftreten können, und zwar durch eine Linsenwirkung benachbarter Gittergeraden. Die Fokussierungsenergie liegt hier höher, aber auch die Energieverluste längs einer Stoßkette sind größer. Diese Energieverluste sind im wesentlichen dadurch bedingt, daß ein angestoßenes Gitteratom, bevor es seine Bewegungsenergie an das nächste Glied der Kette weitergibt, durch seine Verrückung gegenüber den Atomen der benachbarten Gittergeraden einen Zuwachs an potentieller Energie erfährt, und seine für den Stoß zur Verfügung stehende Bewegungsenergie auf diese Weise verringert

wird. Durch solche Energieverluste wird schließlich auch die Länge einer Stoßkette begrenzt, vorausgesetzt, daß die Stoßfolge nicht bereits vorher durch eine Fehlstelle im Gitter gestört wird.

Es scheint nun so zu sein, daß der größte Teil der bei der Kathodenzerstäubung ausgesandten Partikel durch Fokussierungsstöße von der Oberfläche abgelöst wird. Derartiges ist immer dann möglich, wenn eine fokussierende Stoßfolge, die im Innern des Metalls ihren Ursprung hat, bis zur Metalloberfläche gelangt, und die an das letzte Atom der Kette übertragene Energie ausreicht, um dieses Atom von der Oberfläche abzulösen. Wie nämlich zuerst WEHNER<sup>18</sup> und anschließend verschiedene andere Autoren<sup>19-22</sup> beobachtet haben, wird beim Ionenbeschuß von Einkristallen die zerstäubte Substanz bevorzugt in bestimmte Kristallrichtungen ausgesandt. Bei sehr niedrigen Ionenenergien sind dieses die im Kristall dichtestgepackten Richtungen; bei höheren Ionenenergien erfolgt eine Teilchenemission auch in weniger dicht gepackten Richtungen. Die Energie, die in einer fokussierten Stoßfolge längs einer Gittergeraden transportiert wird, kann nicht größer sein als die zu der betreffenden Kristallrichtung gehörende Fokussierungsenergie. Es werden deshalb die bei der Kathodenzerstäubung durch Fokussierungsstöße von der Metalloberfläche abgelösten Partikel im Mittel eine um so höhere Energie haben, je größer die Fokussierungsenergien für das betreffende Metall sind. Nun zeigt es sich, daß bei denjenigen Metallen, bei denen die mittlere kinetische Energie der zerstäubten Partikel relativ groß ist, tatsächlich auch die Fokussierungsenergie  $E_F$ , wie man sie nach Gl. (9) berechnet, einen großen Wert hat, und bei den Metallen der zweiten Nebengruppe des periodischen Systems  $E_F$  besonders klein ist. Damit wäre der Kurvenverlauf in Abb. 2 und Abb. 3 qualitativ gedeutet.

Die zweite von uns beobachtete Gesetzmäßigkeit, daß die mittlere kinetische Energie der bei der Kathodenzerstäubung ausgesandten Partikel um so höher ist, je größer die Eindringtiefe der auftreffenden Ionen in dem betreffenden Metall ist, erscheint zunächst schwerer verständlich. Hier ist unter Umständen von Bedeutung, daß bei größerer Eindringtiefe der Ionen Teilchen in stärkerem Maße in solche

<sup>18</sup> G. K. WEHNER, J. Appl. Phys. **26**, 1056 [1955]; Phys. Rev. **102**, 690 [1956].

<sup>19</sup> J. KOEDAM, Physica **25**, 742 [1959].

<sup>20</sup> M. W. THOMPSON, Phil. Mag. **4**, 139 [1959].

<sup>21</sup> V. E. YURASOVA, N. V. PLESHIVTSEV u. I. V. ORFANOV, J. Exp. Theor. Phys. USSR **37**, 966 [1959].

<sup>22</sup> G. S. ANDERSON u. G. K. WEHNER, J. Appl. Phys. **31**, 2305 [1960].

Richtungen ausgesandt werden, in denen die Gitteratome im Kristall weniger dicht gepackt sind und zu denen dementsprechend eine höhere Fokussierungsenergie gehört. Genauere Auskunft hierüber wird man höchstwahrscheinlich erhalten, wenn man bei der Zerstäubung eines Einkristalls Geschwindig-

keitsmessungen in Abhängigkeit von der Richtung der ausgesandten Teilchen durchführt. Entsprechende Experimente werden von uns vorbereitet.

Herrn Prof. Dr. W. RIEZLER danken wir für sein förderndes Interesse an dieser Arbeit und für viele anregende Diskussionen.

## NOTIZEN

### Zur Spiegelsymmetrie der Absorptions- und Lumineszenzbanden von Farbstoffen

Von A. KAWSKI und B. POLACKA

Physikalisches Institut der Pädagogischen Hochschule,  
Gdańsk (Polen)

(Z. Naturforschg. 17 a, 352–354 [1962]; eingegangen am 12. Februar 1962)

Die Spiegelsymmetrie der Absorptions- und Lumineszenzbanden der Farbstoffmoleküle wurde sowohl von NICHOLS und MERRITT<sup>1</sup> als auch von LEWSCHIN<sup>2</sup> entdeckt. STEPANOW und KASATSCHENKO<sup>3</sup> haben gezeigt, daß in den meisten Arbeiten, die der Spiegelsymmetrie der Absorptions- und Emissionsspektren gewidmet sind, die experimentellen Ergebnisse nicht richtig bearbeitet

wurden, was oft zu falschen Schlußfolgerungen führte. Schon BLOCHINZEW<sup>4</sup> und später FÖRSTER<sup>5</sup> haben festgestellt, daß es zweckmäßig ist, für die Absorptionsspektren auf der Ordinate die Werte  $\kappa_\nu/\nu$  und für die Lumineszenzspektren die Werte  $W_\nu^{\text{Lum}}/\nu^4$  ( $\kappa_\nu$  ist hier der Absorptionskoeffizient,  $W_\nu^{\text{Lum}}$  die Lumineszenzleistung) aufzutragen. In diesem Fall entspricht die Spiegelsymmetrie der Symmetrie der Matrixelemente für die Dipolmomente der Elektronen-Oszillationsübergänge.

In der vorliegenden Arbeit wurden Absorptions- und Emissionsspektren verschiedener organischer Farbstoffe in flüssigen und festen Lösungsmitteln nach der früher<sup>6</sup> beschriebenen Methode gemessen. Die Meßergebnisse für Rhodamin 6 G, Rhodamin B und gelbliches Eosin im Mono- und Polymethylmethakrylat und in Glycerin

Farbstoff	Lösungsmittel	$\Delta\nu_A$		$\Delta\nu_F$		$\frac{\Delta\nu_A}{\Delta\nu_F}$		Absorptionsmaxima		Emissionsmaxima	
		$\frac{\kappa}{\nu}$	$\kappa$	$\frac{W^{\text{Lum}}}{\nu^4}$	$\frac{W^{\text{Lum}}}{\nu}$	$\frac{\kappa}{\nu}; \frac{W^{\text{Lum}}}{\nu^4}$	$\frac{\kappa}{\nu}; \frac{W^{\text{Lum}}}{\nu}$	$\frac{\kappa}{\nu}$	$\kappa$	$\frac{W^{\text{Lum}}}{\nu^4}$	$\frac{W^{\text{Lum}}}{\nu}$
Rhodamin 6 G	Monomethylmethakrylat	1800	1900	1700	1600	1,06	1,19	18900	18900	17500	17600
	Polymethylmethakrylat	1800	1800	1400	1300	1,28	1,38	19000	19000	17600	17600
	Glycerin	2000	1900	1450	1300	1,38	1,46	18800	18000	17900	17900
Rhodamin B	Monomethylmethakrylat	1350	1400	1050	950	1,28	1,47	18000	18000	17300	17400
	Polymethylmethakrylat	1650	1800	1350	1350	1,22	1,33	18000	18000	17300	17300
	Glycerin	1250	1300	1100	1100	1,13	1,18	18000	18000	17300	17300
gelbliches Eosin	Polymethylmethakrylat	1200	1250	1700	1750	0,71	0,72	18600	18600	17600	17900
	Glycerin	1600	1600	1700	1600	0,94	1	19100	19100	18000	18100

Tab. 1. Halbwertsbreiten  $\Delta\nu$  (in  $\text{cm}^{-1}$ ) der Absorptions- und Fluoreszenzbanden für Farbstoffe in flüssigen und festen Lösungen bei Raumtemperatur.

<sup>1</sup> E. L. NICHOLS u. E. MERRITT, Phys. Rev. **30**, 328 [1910].

<sup>2</sup> W. L. LEWSCHIN, Z. Phys. **72**, 368 [1931].

<sup>3</sup> L. P. KASATSCHENKO u. B. J. STEPANOW, Opt. i Spekr. **2**, 339 [1957].

<sup>4</sup> D. BLOCHINZEW, J. Physics USSR **1**, 117 [1939].

<sup>5</sup> TH. FÖRSTER, Fluoreszenz organischer Verbindungen, Vandenhoeck u. Rupprecht, Göttingen 1951.

<sup>6</sup> A. KAWSKI, B. POLACKA u. Z. POLACKI, Acta Phys. Polon. **20**, 903 [1961].