

## Photoionisationsuntersuchungen an Atomstrahlen

### I. Die Messung von Photoausbeuten mit Hilfe der Photoionisation des Wasserstoffatoms

F. J. COMES, A. ELZER und F. SPEIER

Institut für Physikalische Chemie der Universität Bonn

(Z. Naturforsch. **23 a**, 114–124 [1968] ; eingegangen am 18. Juni 1967)

The crossed beam technique is for the first time used in a mass spectrometric investigation of photoionization products. The photoionization threshold of atomic hydrogen is 911 Å and its photoionization cross section is exactly calculable. This allows the amount of ionization to be calculated, if the intensity of the radiation and the particle density are known. On the other hand, an unknown photon flux can be determined from the measured proton current. With the new technique the absolute photoelectric yield and/or the photoionization cross section of gases can be measured.

The experimental device consists essentially of a UV monochromator, a hydrogen atomic beam, and a mass spectrometer. By the atomic beam technique it is also possible to measure the photoionization cross section of unstable particles such as atomic oxygen and atomic nitrogen.

Das Experimentieren mit extrem kurzwelligem UV-Licht (unter 1000 Å) wird hauptsächlich durch die geringe Strahlungsintensität am Ausgangsspalt der Monochromatoren erschwert. Die Strahlungsintensitäten der im Wellenlängengebiet zwischen 1000 und 400 Å brauchbaren Anordnungen liegen zwischen  $10^{10}$  und  $10^7$  Quanten/Å · sec, was bei 800 Å und einem Auflösungsvermögen von 1 Å Lichtleistungen von  $2,5 \cdot 10^{-8}$  bis  $2,5 \cdot 10^{-11}$  Watt entspricht.

Zur Messung der photoelektrischen Ausbeute von Photokathoden bedarf es einer Bestimmung der eingestrahnten Lichtintensität. Diese Schwierigkeit könnte durch die Verwendung von Lichtarten umgangen werden, deren absolute spektrale Intensitätsverteilung berechenbar ist, wie z. B. die Strahlung des Schwarzen Körpers oder die Synchrotronstrahlung. Dann ist allerdings für die Messung ein geeichter Monochromator notwendig.

Ein absoluter Strahlendetektor ist das Kalorimeter, das aber wegen der geringen Lichtleistung der Strahlungsquellen hier nicht anwendbar ist. Das mit einem Schwarzen Strahler geeichte Thermoelement ist ein sekundärer Standard. Strahlungsmessungen mit dem Thermoelement sind sehr langwierig und schwierig und selbst für große einfallende Lichtintensitäten mit großen Meßfehlern ( $> 10\%$ ) behaftet. Als Sekundärstandard können auch Meßzellen zur Bestimmung der Absorption und/oder der Ionisation von Gasen mit bekanntem Wirkungsquerschnitt benutzt werden. Bei einigen dieser Meßverfahren wird vorausgesetzt, daß die Absorption des Lichtes nur zur Bildung von einfach geladenen

Ionen führt. Dieses trifft in guter Näherung für die Edelgase zu. Die kombinierte Absorptions- und Ionisationskammer oder die doppelte Ionisationskammer werden im Gebiet starker Absorption verwendet. Die im Röntgengebiet benutzten Zählrohre absorbieren die UV-Strahlung vollständig und sind deshalb für die hier zu besprechenden Ausbeutemessungen weniger geeignet. Ausschließlich für Relativmessungen anwendbar ist die Ausnutzung der Fluoreszenzstrahlung von Natriumsalicylat. Das Verfahren ist besonders angenehm, weil die Ausbeute im Bereich von 1200 Å bis 400 Å praktisch frequenzunabhängig ist<sup>1</sup> und als Lichtdetektor der Fluoreszenzstrahlung ein abgeschlossener Photomultiplier verwendet werden kann.

Im Gegensatz zu den Meßverfahren im Gebiet starker Absorption bietet sich im Gebiet schwacher Absorption ein absolutes Verfahren an. Die Methode benutzt die Photoionisation eines Wasserstoffatomstrahls. Da der Wirkungsquerschnitt des Wasserstoffatoms exakt berechenbar ist, kann mit Hilfe des gemessenen Protonenstroms eine Photonenzahlung vorgenommen werden. Diese Lichtmessung ist natürlich nur oberhalb der Ionisierungsgrenze des H-Atoms ( $\leq 911$  Å) möglich. Der Wirkungsquerschnitt ist im wesentlichen eine Funktion der Wellenlänge des eingestrahnten UV-Lichts:

$$\sigma = K \lambda^3 g. \quad (1)$$

Dabei ist  $K$  eine Konstante und  $g$  der Gaunt-Faktor, der eine quantenmechanische Korrektur des vorher

<sup>1</sup> J. A. R. SAMSON, J. Opt. Soc. Am. **54**, 6 [1964].



auf halbklassische Weise bestimmten Wirkungsquerschnitts nach KRAMERS<sup>2</sup> darstellt. Oberhalb 18 eV setzt der Prozeß



ein, der ebenfalls zur Bildung von  $\text{H}^+$ -Ionen führt. Der Wirkungsquerschnitt für diese Reaktion ist aber so klein<sup>3</sup>, daß bei einer Atomkonzentration von  $\geq 50\%$  die Protonenbildung nach (2) innerhalb der geforderten Meßgenauigkeit bis zur Wellenlänge 300 Å vernachlässigt werden kann.

Neben der Wasserstoffatomstrahlmethode kann auch die schon früher angewandte Heliummethode<sup>4</sup> in guter Näherung als absolute Methode betrachtet werden. Die zur Berechnung des Wirkungsquerschnitts notwendigen Wellenfunktionen sind sehr gut, so daß gerechnete und experimentelle Werte für den Wirkungsquerschnitt im interessierenden Wellenlängenbereich innerhalb 5% übereinstimmen. Die Methode ist allerdings auf Wellenlängen  $\leq 504$  Å beschränkt.

Im folgenden wird ein Meßverfahren beschrieben, das sowohl die Wasserstoffatomstrahl- als auch die Heliummethode zur Bestimmung der Photonenströme benutzt. Das Verfahren ist um Größenordnungen empfindlicher als thermoelektrische Messungen. Außerdem ist die Meßgenauigkeit größer, da die Intensitätsbestimmung des eingestrahnten Lichts und die Ausbeutemessung gleichzeitig erfolgen können. Neben diesen Messungen wird im Verlauf der Arbeit eine Analyse der kinetischen Energien der aus den Kathoden ausgelösten Photoelektronen vorgenommen und eine Interpretation der Wellenlängenabhängigkeit der Photoausbeuten versucht.

## Beschreibung der Apparatur

Die für die Bestimmung der photoelektrischen Ausbeute von Metallkathoden benutzte Apparatur besteht aus Lichtquelle, Monochromator und Massenspektrometer. Die gesamte Anlage wurde in institutseigenen Werkstätten hergestellt. Die erreichbaren Teilchendichten im Ionisationsraum sind bei Anwendung von Atom- und Molekularstrahlen um 1 bis 2 Größenordnungen geringer als bei normaler Probengaszufuhr und machen eine optimale Auslegung aller Versuchsparameter erforderlich.

Da die zu erwartenden Ausbeutekurven keine Feinstruktur haben und die Ionisierungskurve des H-Atoms ebenfalls ohne Struktur ist, wurde als Lichtquelle ein Strahler

mit linienhaftem Emissionsspektrum benutzt. Diese Linienstrahler sind die intensivsten Lichtquellen im Gebiet unter 1000 Å. Die Lichtquelle ist eine Niederdruckhochspannungskapillarfunkstrecke. Die durch 4 Kondensatoren von je 0,1 µF kondensierte Entladung brennt in einer wassergekühlten Kapillare in einem Luft-Argon-Gemisch als Entladungsgas. Dadurch werden sowohl die Stickstoff- und Sauerstofflinien als auch die Argonlinien abgestrahlt. Der einem Funkendurchgang folgende Lichtimpuls ist in 0,8 bis 1 Mikrosekunde unter 10% der Maximalintensität abgeklungen. Das Licht durchsetzt einen Monochromator in Seya-Anordnung, der mit einem platinieren Reflexionsgitter von einem Meter Radius und der Gitterkonstanten  $8,4 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^{-1}$  ausgerüstet ist. Bei den verwendeten Spaltbreiten von 0,3 mm wird ein Auflösungsvermögen von 2,5 Å erreicht. Diese Auflösung gewährleistet eine genügende Trennung der einzelnen Liniengruppen des Lichtquellspektrums, so daß für die geforderte Meßgenauigkeit der Ausbeutebestimmung von mindestens 5% der Nullpunkt der Lichtintensitätsmessung genau genug bestimmt werden konnte. Mit dieser Anordnung sind maximale Photonenströme von  $5 \cdot 10^{10}$  Quanten/sec im Ionisationsraum des Massenspektrometers erreichbar.

Das Probengas muß notwendigerweise in einer Atomstrahlanordnung zugeführt werden. Durch die vorgegebene Geometrie durchdringen sich Photonen- und Atomstrahl in einem Volumen der Größe:  $0,35 \cdot 10 \cdot 10 \text{ mm}^3$ . Das senkrecht zu beiden Strahlen angekoppelte Massenspektrometer muß darum ein flächenhaftes Ionenbündel mit möglichst hoher Transmission zum Ionendetektor gelangen lassen. Die Wahl fiel auf ein Flugzeitmassenspektrometer, das diese Forderung gut erfüllt. Die Anwendung des Flugzeitprinzips war durch die Verwendung der Blitzlichtlampe als Strahlungsquelle ohne Verlust von ausnutzbarer UV-Strahlung zu erreichen. Die Anwendung einer Zweigitterionenquelle ergab eine Ionentransmission von 50% bei einem Auflösungsvermögen von 100.

Während das erste der beiden Gitter auf Erddpotential liegt, ist das zweite mit der Hochspannung verbunden. Zwischen beiden Gittern sind 7 Blenden großer Öffnung angeordnet, um den Durchgriff des Massenspektrometer-Gehäuses zu eliminieren. Dadurch wird außerdem eine gute Homogenität des Ionenbeschleunigungsfeldes gewährleistet. Das Driftrohr ist zur Vermeidung von Flächenladungen innen vergoldet. Im letzten Drittel des Driftrohrs ist ein Plattenkondensator angebracht, dessen eine Hälfte durch ein engmaschiges Drahtnetz gebildet wird. Durch dieses können im Kondensator gegebenenfalls abgelenkte Ionen das Driftrohr verlassen. Zur Ionenmessung dient ein Multiplier vom Typ Bendix M 105—G 4. Eine Spannungsdifferenz zwischen Driftrohr und Eingangsrohr des Multipliers dient zur Fokussierung der Ionen.

In einem durch einen Flachschieber verschließbaren Raum hinter der Ionenquelle befindet sich die Photozelle. Dieser Raum ist mit einer Vakuumpumpe verbunden, so daß die Photokathoden während des Betriebes leicht gewechselt werden können. Der Photokathodenhalter ist dreh-

<sup>2</sup> H. A. KRAMERS, Phil. Mag. **46**, 836 [1923].

<sup>3</sup> F. J. COMES u. U. WENNING, Phys. Letters **23**, 537 [1966]. — A. ELZER, Dissertation, Bonn 1967.

<sup>4</sup> F. J. COMES u. A. ELZER, Z. Naturforsch. **19a**, 721 [1964].

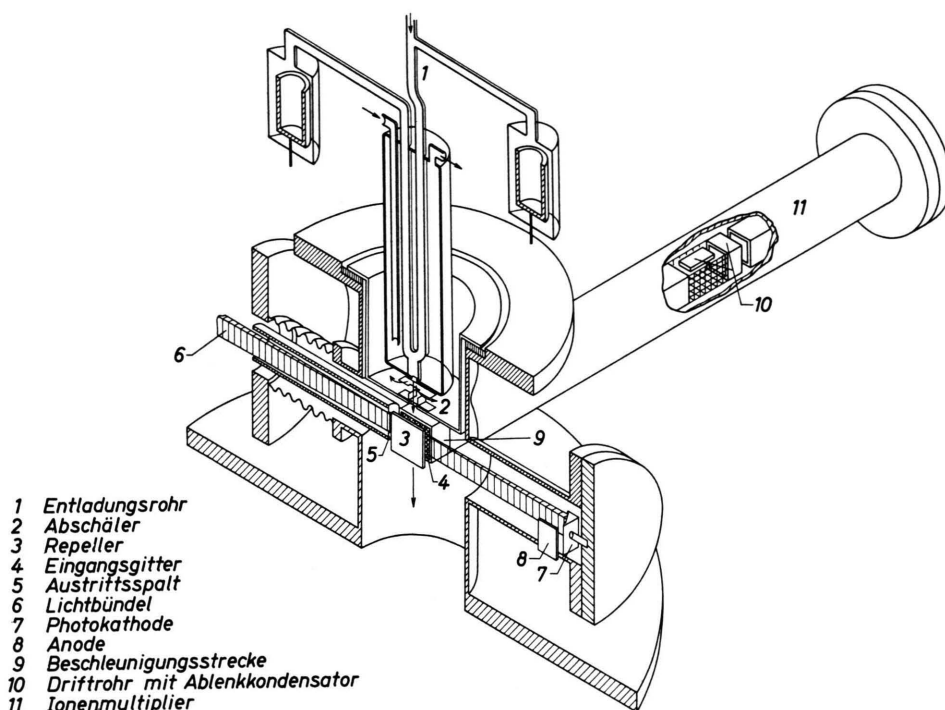


Abb. 1. Halbschematische Darstellung der Atomstrahlanordnung mit Ionenquelle und Massenspektrometer.

bar. Außerdem ist eine weitere ringförmige Photokathode um die erstere angeordnet. Hierdurch ist es möglich, sowohl die Photoausbeuten als Funktion des Lichteinfallswinkels als auch die Reflexionsverluste der Photokathode zu messen. Durch Berücksichtigung des Reflexionsverlustes gelangt man zu den wahren Photoausbeuten. Abb. 1 zeigt in halbschematischer Form die Anordnung der Ionenquelle, Photozelle und Atomstrahlvorrichtung. Der Atomstrahl fällt, nachdem er den Ionisationsraum durchsetzt hat, unmittelbar in die Diffusionspumpe ein. Die Spaltbreiten der Atomstrahleinrichtung sind jeweils 0,1 und 0,5 mm.

Die Impulselektronik, die in ihren wesentlichen Teilen im Blockdiagramm von Abb. 2 wiedergegeben ist, wird von dem Funkendurchschlag der Lichtquelle angestoßen. Nach einer Verzögerungszeit, die der Lichtimpulsdauer entspricht, wird ein Impulsgenerator angesteuert, der der Repellerplatte der Ionenquelle einen positiven Spannungsimpuls von 100 Volt zuführt und den feldfreien Zustand des Ionisationsraumes für die Ionenbeschleunigungszeit von etwa einer Mikrosekunde unterbricht. Der erwähnte Plattenkondensator im Driftrohr ist in Ruhestellung geladen, so daß keine Ionen zum Ionendetektor gelangen können. Nach einer bestimmten Verzögerungszeit, die der Flugzeit der gewünschten Ionenmasse entspricht, wird der Kondensator durch einen zweiten Impulsgenerator mit einem Hochspannungsimpuls, dessen Impulshöhe die volle Ionenbeschleunigungsspannung erreicht, entladen. Hierdurch kann die gewünschte Ionensorte oder auch ein ganzer Massenbereich den Ionendetektor erreichen. Der Ablenkondensator im Driftrohr des Massenspektrometers dient zur Unterdrückung aller Ionen, die für die jeweilige Messung unwesentlich sind. Dadurch gelangen nur kleine Ionen-

ströme in den Multiplier, wodurch eine Übersteuerung bei hohem Verstärkungsfaktor vermieden wird.

Für die Erzeugung eines Wasserstoffatomstrahls mit mindestens 50% Atomkonzentration kommen die thermische Zersetzung des molekularen Wasserstoffs oder seine Zersetzung in einer elektrischen Entladung in Frage. LAMB und RETHERFORD<sup>5</sup> haben für die thermische Zersetzung ein Diagramm angegeben, das den Zusammenhang von Ofentemperatur, Wasserstoffdruck und Dissoziationsgrad angibt.

Aus Intensitätsgründen wurde eine Gleichstromentladung zwischen zwei Aluminiumelektroden zur Erzeugung der Wasserstoffatome gewählt. Eine Spannung von 1,2 kV erzeugt in dem Entladungsrohr einen Strom von ca. 20 mA, wenn das Entladungsrohr mit Wasserstoff bis zu einem Druck von 0,4 Torr gefüllt ist. Abb. 3a und 3b zeigen das Massenspektrum des Wasserstoffs für die eingestrahnten Wellenlängen von 834 Å und 790 Å. Bei Abb. 3a konnte aus energetischen Gründen nur das Wasserstoffatom ionisiert werden. Um die Zahl der Ladungsträger im Strahl zu vermindern, und die ausströmenden Teilchen zu thermalisieren, ist zwischen Entladungsrohre und Spalt ein kleines Volumen angeschlossen, das die Wasserstoffteilchen zu durchlaufen haben. Zur Verminderung der Rekombination sind die Wände des gesamten Entladungsgefäßes mit polymerisierter Phosphorsäure vergiftet. Mit dieser Anordnung wurde eine Atomkonzentration von 65% im Strahl erreicht. Der Dichte der Wasserstoffatome entspricht ein mittlerer Druck von  $5 \cdot 10^{-6}$  Torr in der Ionisierungszone.

<sup>5</sup> W. E. LAMB u. R. C. RETHERFORD, Phys. Rev. **79**, 549 [1950].

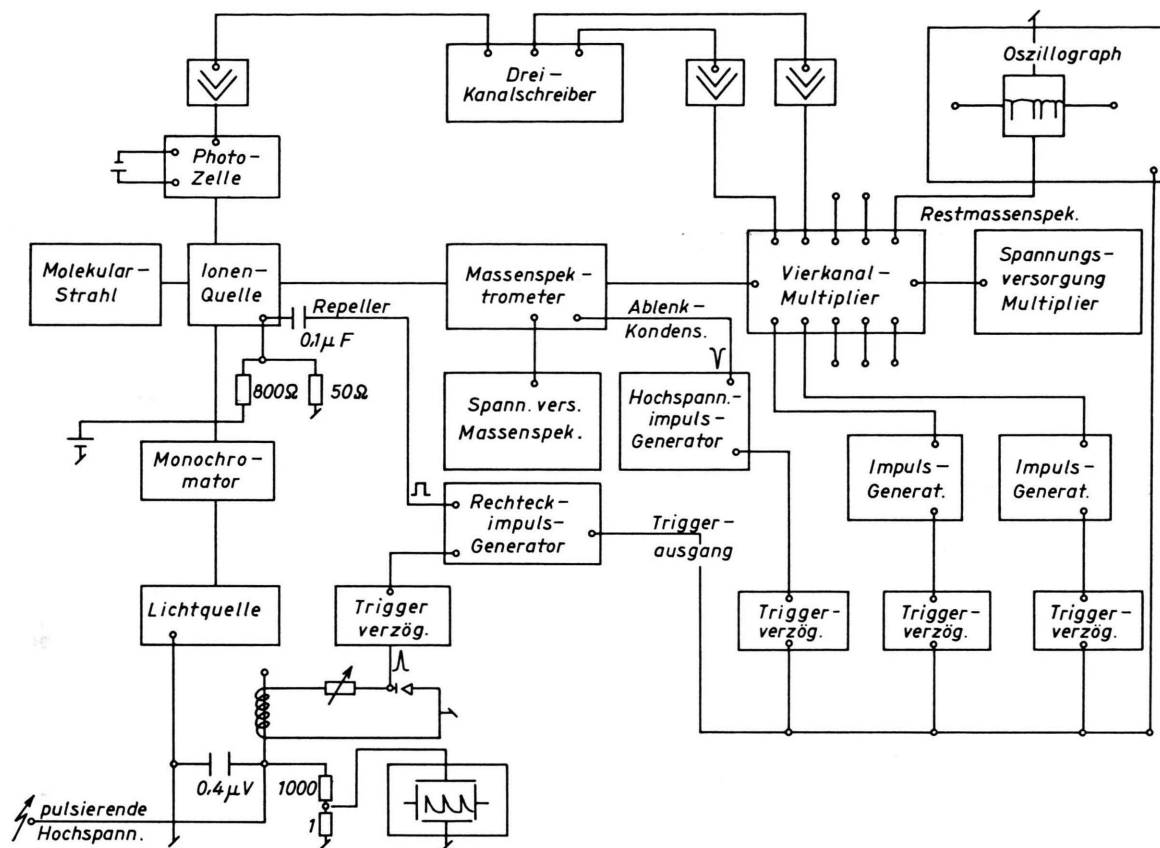
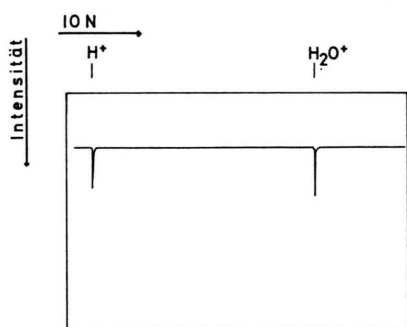
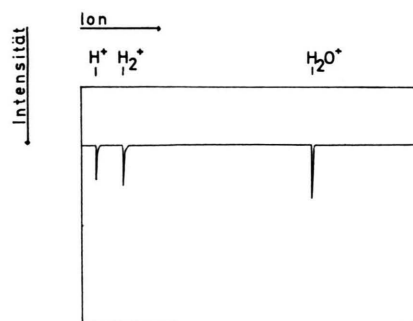


Abb. 2. Blockdiagramm der für die Messung benutzten Impulselektronik.


 Abb. 3a. Aufgenommenes Massenspektrum für die eingestrahlte Wellenlänge 834 Å. Die Photonenenergie ist kleiner als die Ionisierungsenergie des H<sub>2</sub>-Moleküls.

 Abb. 3b. Aufgenommenes Massenspektrum für die eingestrahlte Wellenlänge 790 Å. Es werden sowohl H<sup>+</sup>- als auch H<sub>2</sub><sup>+</sup>-Ionen gebildet.

### Meßverfahren

Im Gebiet schwacher Absorption ist bei konstanter Temperatur der Ionisationsquerschnitt gegeben durch

$$\sigma = \frac{I_{\text{ion}}}{I_{h\nu}} \cdot \frac{C}{p \cdot l}, \quad (3)$$

wenn  $I_{\text{ion}}$  der erzeugte Ionenstrom (Zahl der Ionen/sec),  $I_{h\nu}$  der eingestrahlte Photonenstrom (Zahl der Lichtquanten/sec),  $p$  der Probegasdruck,  $l$  die Länge des Lichtwegs und  $C$  eine Konstante sind. Da der Lichtweg  $l$  durch die Geometrie der Ionenquelle festgelegt und deshalb genau bekannt ist, müssen



die übrigen Größen durch Messung bestimmt werden. Bei der Wasserstoffatomstrahlmethode ist  $\sigma$  ebenfalls bekannt, so daß der Wert für  $I_{h\nu}$  aus einer Ionenstrom- und Druckmessung gewonnen werden kann. Die Photoelektronenausbeute  $A$  ist definiert als

$$I_{\text{phe}} = A \cdot I_{h\nu} \quad (4)$$

mit  $I_{\text{phe}}$ , dem gemessenen Photoelektronenstrom.  $A$  ist eine Funktion der Wellenlänge und keine echte Materialkonstante, da die Ausbeute durch Gl. (4) auf die Zahl der einfallenden Photonen bezogen ist. Um die gemessenen Photoelektronen auf die Materialeigenschaften der Kathode beziehen zu können, muß  $A$  für die entstehenden Reflexionsverluste korrigiert werden. Die so korrigierte Ausbeute soll die wahre Ausbeute genannt werden. Um die wahre Ausbeute  $A'$  zu erlangen, wird die Größe

$$I'_{h\nu} = I_{h\nu}(1 - R) \quad (5)$$

eingeführt. Es sind hier  $R$  der Reflexionskoeffizient und  $I_{h\nu}$  die Zahl der absorbierten Photonen. Damit geht Gl. (4) über in

$$I'_{h\nu} = \frac{(1 - R)}{A} I_{\text{phe}} = \frac{I_{\text{phe}}}{A'} \quad (6)$$

In den folgenden Messungen sind sowohl  $A$  als auch  $R$  als Funktion der eingestrahnten Wellenlänge und des Einfallswinkels der Strahlung bestimmt worden. Zusammen mit dem Photoionisationsquerschnitt des atomaren Wasserstoffs bestimmt sich die wahre Ausbeute nach der Wasserstoffatomstrahlmethode zu

$$A'(\lambda) = \left(\frac{K}{C}\right) \cdot \frac{I_{\text{phe}}}{I_{\text{ion}}} \cdot \frac{p_{\text{H}} l \lambda^3 g}{(1 - R)} \quad (7)$$

$C/K$  ist eine Konstante, in die nur universelle und Apparatekonstante eingehen. Der Gaunt-Faktor  $g$  ist in der Literatur angegeben<sup>6</sup>. Alle übrigen Größen sind Meßgrößen. Die Größen  $I_{\text{phe}}$ ,  $R$ ,  $\lambda$  und  $l$  können den Messungen bzw. der Apparatur direkt entnommen werden. Kritisch ist die Bestimmung der Größen  $I_{\text{ion}}$  und  $p_{\text{H}}$ . Sie sind deshalb kritisch, da die Transmission des Massenspektrometers kleiner als 100% ist, und der Wasserstoff nicht vollständig dissoziiert ist. Dieses letztere müssen wir durch eine Größe  $\alpha$ , die Atomkonzentration, in Gl. (7) berücksichtigen:

sichtigen:

$$\alpha = \frac{p_{\text{H}}}{p_{\text{H}} + p_{\text{H}_2}}; \quad p_{\text{H}} = \frac{\alpha}{1 - \alpha} p_{\text{H}_2}, \quad (8)$$

$$A'(\lambda) = \left(\frac{K}{C}\right) \cdot \frac{I_{\text{phe}}}{I_{\text{ion}}} \cdot \frac{p_{\text{H}_2} l \lambda^3 g}{(1 - R)} \cdot \frac{\alpha}{1 - \alpha}. \quad (9)$$

$\alpha$  kann aus einer Relativmessung gewonnen werden, indem der  $\text{H}_2^+$ -Strom im Massenspektrometer mit und ohne Entladung gemessen wird. Es ist dann der Ionenstrom mit Entladung für die veränderte Temperatur zu korrigieren. Die mittlere Temperatur des die Gasentladungsröhre füllenden Gases kann z.B. durch Zugabe einer Spur Argon am Argonstrom gemessen werden, wenn man die  $\text{A}^+$ -Ionen mit und ohne Entladung registriert. Der  $\text{H}_2$ -Druck wird aus dem Einlaßdruck der Strahlgeometrie berechnet.

Wenn der Dissoziationsgrad und damit die Größe  $\alpha$  bekannt sind, fehlt zur Bestimmung der Ausbeute  $A'$  nur noch die Angabe des Ionenstroms  $I_{\text{ion}}$ . Eine solche Messung stößt aber auf gewisse Schwierigkeiten und kann vorläufig mit den Mitteln der Photoionisation nicht erhalten werden. Dazu sind die erreichbaren  $\text{H}^+$ -Ionenströme nicht groß genug.

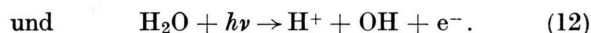
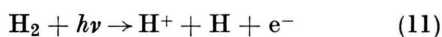
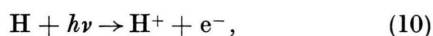
In dem hier durchgeführten Experiment wurde ein anderer Weg zur Absolutbestimmung der Ausbeute  $A$  gewählt. Sie beruht auf der schon früher von uns benutzten Heliummethode<sup>4</sup>. Da der theoretische Wert des Photoionisationsquerschnitts von Helium wie schon erwähnt sehr gut mit den experimentellen Werten übereinstimmt, kann dieser Querschnitt ebenfalls zu Eichzwecken benutzt werden. Wir haben dazu in einem unabhängigen Experiment die Ionenquelle und das angeschlossene Massenspektrometer durch eine Ionisationskammer ersetzt. Durch Messung des Ionenstroms bei der starken Wellenlänge 450 Å, des Heliumdrucks (die Messungen wurden bei zehn verschiedenen Drucken durchgeführt) und des Photozellenstroms konnte so für die Wellenlänge 450 Å die photoelektrische Ausbeute der Photokathode absolut geeicht werden. Die Photoionisation der Wasserstoffatome wird dagegen bei diesem Verfahren ausschließlich zur Bestimmung der Wellenlängenabhängigkeit der Ausbeute benutzt. Die photoelektrische Ausbeute als Funktion der Wellenlänge ergibt sich dann aus der Anpassung der so gewonnenen Relativwerte an den bei 450 Å bestimmten Absolutwert.

Nachdem sowohl die Heliummessung als auch die Wasserstoffmessungen durchgeführt waren, wurde eine der Heliummessung gleichartige Bestimmung

<sup>6</sup> D. H. MENZEL u. C. L. PEKERIS, Month. Not. Roy. Astr. Soc. **96**, 77 [1935].

der Argonionisation bei der Wellenlänge 765 Å durchgeführt. Da der Wirkungsquerschnitt des Argons in verschiedenen Arbeiten gut vermessen worden ist, galt diese zusätzliche Bestimmung der photoelektrischen Ausbeute bei der Wellenlänge 765 Å als Kontrollmessung. Der Fehler der Absolutwerte der Ausbeutemessung ist an die Genauigkeit des theoretischen Heliumquerschnitts gebunden. Wir haben hierzu den von STEWART und WEBB<sup>7</sup> angegebenen Wert benutzt, der von dem früher verwendeten Wert von HUANG<sup>8</sup> und den experimentellen Werten<sup>9</sup> nur geringfügig abweicht.

Bei der Bestimmung der Photonenströme ist auf alle diejenigen Prozesse zu achten, die zur H<sup>+</sup>-Erzeugung führen. Unter den gegebenen Bedingungen kommen hier 3 Prozesse in Frage. Es sind dies die Ionisationsprozesse



Während (10) der gewünschte Ionisationsvorgang ist, der gemessen werden soll, verfälschen (11) und (12) die Meßwerte. Bei der geforderten Atomkonzentration von  $\geq 50\%$ , bleiben die durch den Prozeß (11) erzeugten H<sup>+</sup>-Ionen, wie schon beschrieben, unter 2% der durch (10) erzeugten Ionen. Es ist die Protonenerzeugung durch (12) zu berücksichtigen. Die hierdurch gebildeten Protonen müssen vom gemessenen Gesamtstrom abgezogen werden. Dazu wurde die H<sup>+</sup>-Bildung nach (12) gemessen, die eine Schwellenenergie von 19,6 eV hat<sup>10</sup>. Daß die Entladung den Restgasdruck des Wassers im Teilchenstrom nicht verändert, konnte leicht an der Konstanz der H<sub>2</sub>O<sup>+</sup>-Bildung mit und ohne Entladung für eine feste eingestrahlte Wellenlänge erkannt werden. Nach Berücksichtigung dieser zusätzlichen H<sup>+</sup>-Bildung durch dissoziative Ionisation des H<sub>2</sub>O-Moleküls sind alle Meßgrößen, die bei der Berechnung der Ausbeute im vorliegenden Experiment berücksichtigt werden müssen, diskutiert. Die durch (12) entstehenden H<sup>+</sup>-Ionenströme können in gewissen Wellenlängenbereichen in die Größenordnung des durch (10) entstehenden Ionenstroms kommen.

## Ergebnisse und Diskussion

Mit dem beschriebenen Verfahren wurde die photoelektrische Ausbeute von Nickel und von Gold bestimmt. In den Abb. 4 und 5 sind die Ergebnisse aufgezeichnet. Die Abbildungen enthalten die photoelektrische Ausbeute bezogen auf die Zahl der einfallenden Photonen als Funktion der Wellenlänge für zwei verschiedene Einfallswinkel. Bei diesen Messungen wurde eine Genauigkeit von 5–6% erreicht, wobei dieser Fehler hauptsächlich bei der Absolutbestimmung entsteht. Um von diesen Ausbeutewerten zu den wahren Ausbeuten zu gelangen — das ist die photoelektrische Ausbeute bezogen auf die Zahl der von der Kathode absorbierten Photonen —, bedarf es einer Messung des Reflexionsvermögens der untersuchten Kathoden. Dazu wurde in der gleichen Apparatur das Reflexionsvermögen für einige Einfallswinkel gemessen. Die dann berechnete wahre Ausbeute ist für die Einfallswinkel 0°, 20°, 45° und 60° in den Abb. 6 und 7 für Nickel und für Gold angegeben. Die Meßwerte erstrecken sich über das Wellenlängengebiet von 911 Å bis 450 Å.

In zwei vorausgegangenen Arbeiten haben wir Werte für die photoelektrische Ausbeute von Nickel angegeben. In der ersten der beiden Messungen wurde die Heliummethode zur Bestimmung der Ausbeute benutzt<sup>4</sup>. Durch Vergleich des in einem Massenspektrometer gemessenen Heliumstroms und des von der Photozelle registrierten Photoelektronenstroms wurde die Wellenlängenabhängigkeit der Ausbeute bestimmt. In der zitierten Arbeit wurden jedoch nur Relativmessungen durchgeführt und der aus Apparatekonstanten und Ionenquellendruck bestehende Korrekturfaktor durch Vergleich mit dem von WEISSLER und Mitarb.<sup>11</sup> gemessenen Wert der Ausbeute bei 765 Å bestimmt. Die so angegebene photoelektrische Ausbeute liegt aber für den Einfallswinkel 45° um den Faktor 1,53 tiefer als der in Abb. 4 angegebene Wert. Nach Berücksichtigung dieses Faktors stimmen die korrigierten Ausbeutewerte mit den jetzigen innerhalb von 5% überein. Das gleiche gilt für die in der erwähnten zweiten Arbeit angegebene photoelektrische Ausbeute des Nickels<sup>3</sup>. Die Absolutwerte wurden hier ebenfalls

<sup>7</sup> A. L. STEWART u. P. G. WEBB, Proc. Phys. Soc. London **82**, 532 [1963].

<sup>8</sup> SU-SHU-HUANG, Astrophys. J. **108**, 354 [1948].

<sup>9</sup> J. A. R. SAMSON u. F. L. KELLY, G. C. A. Technical Report, No. 64-3-N [1964].

<sup>10</sup> F. H. FIELD u. I. L. FRANKLIN, Electron Impact Phenomena, Academic Press, NY, 1957.

<sup>11</sup> W. WALKER, N. WAINFAN u. G. L. WEISSLER, J. Appl. Phys. **26**, 1366 [1955].

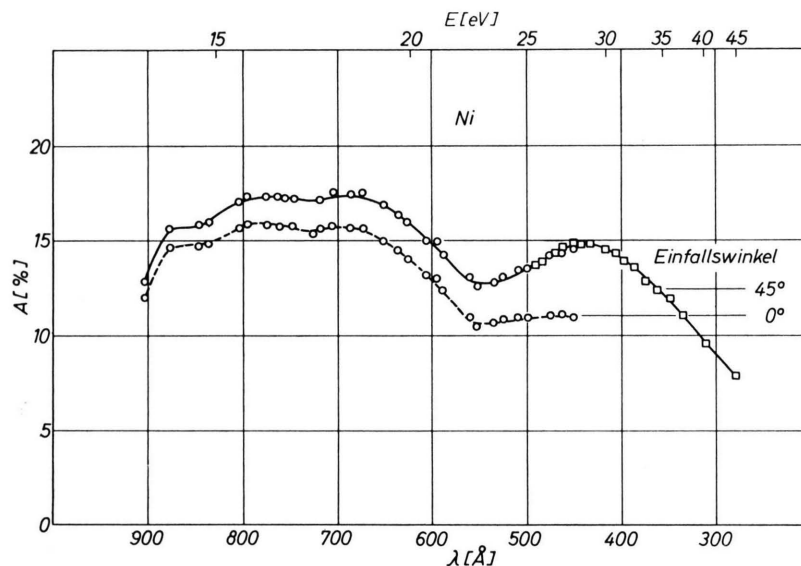


Abb. 4. Photoelektrische Ausbeute  $A$  einer Nickelkathode für die Einfallswinkel der Strahlung von  $0^\circ$  und  $45^\circ$ . Die Meßwerte unterhalb von  $450 \text{ \AA}$  sind die auf die Absolutausbeute umgerechneten Werte aus einer früheren Arbeit<sup>4</sup>.

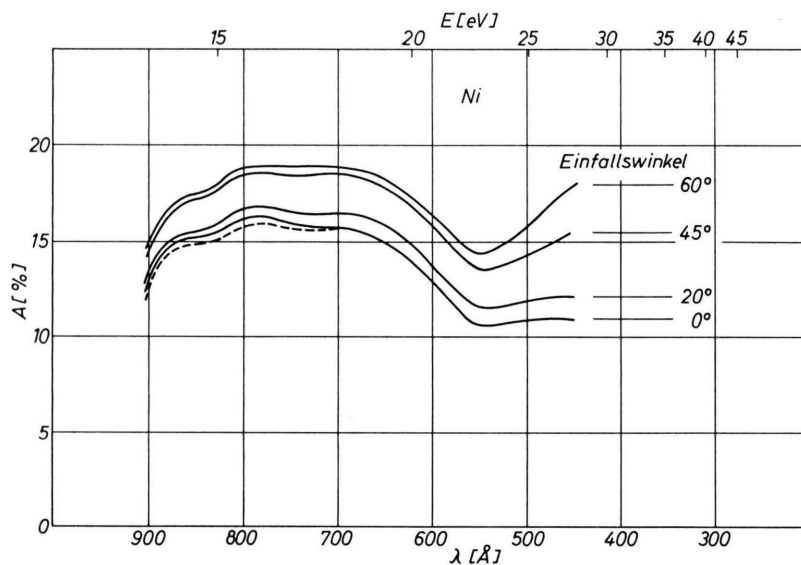


Abb. 6. Photoelektrische Ausbeute einer Nickelkathode bezogen auf die Zahl der einfallenden Photonen (gestrichelter Linienverlauf) für den Einfallswinkel  $0^\circ$  und bezogen auf die Zahl der absorbierten Photonen (durchgezogener Linienverlauf) für verschiedene Einfallswinkel.

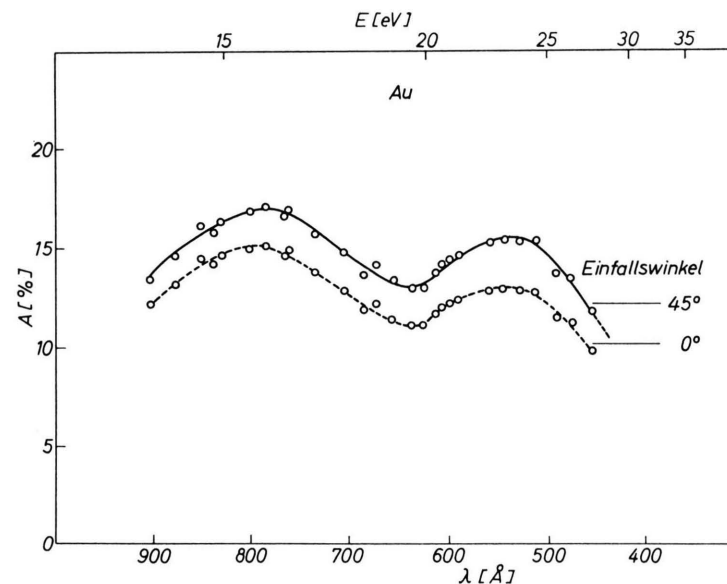


Abb. 5. Photoelektrische Ausbeute  $A$  einer Goldkathode für die Einfallswinkel der Strahlung von  $0^\circ$  und  $45^\circ$ .

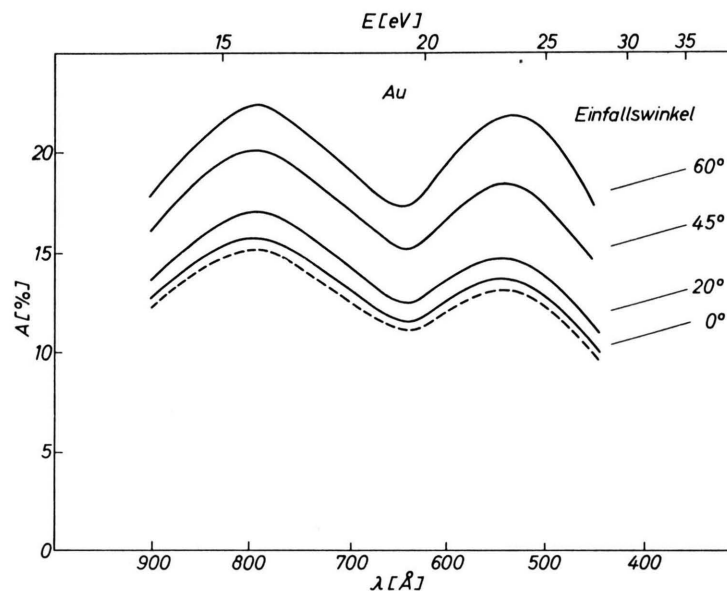


Abb. 7. Photoelektrische Ausbeute einer Goldkathode bezogen auf die Zahl der einfallenden Photonen (gestrichelter Linienverlauf) für den Einfallswinkel  $0^\circ$  und bezogen auf die Zahl der absorbierten Photonen (durchgezogener Linienverlauf) für verschiedene Einfallswinkel.

durch Vergleich mit einem Wert der schon zitierten Arbeit von WEISSLER bestimmt. Bei allen Nickelproben handelte es sich um Nickel mit einer 0,4-proz. Beimischung von Mangan.

Die Ausbeutemessungen an Nickel und an Gold wurden jeweils an nicht ausgeheizten Proben vorgenommen. Im extremen Ultraviolett können aber wegen der starken Absorption aller Substanzen makroskopischer Dicke nur offene Photozellen benutzt werden. Deshalb sind für diesen Zweck auch nur Ausbeutewerte sinnvoll verwendbar, die an unpräparierten Kathoden gemessen wurden. Für die Interpretation der Meßwerte bringt dieser Umstand aber große Schwierigkeiten mit sich, weil schlecht kontrollierbare Einflüsse von Oberflächenbelegungen her bestehen. Ein solcher Einfluß zeigte sich in besonders auffallender Weise bei der Messung an einer Goldkathode. In nicht ausgeheiztem Zustand ist die Ausbeute durchweg höher als 10%. Nach einer Ausheizzeit von 2–3 Stunden bei 200 °C wurde ein erheblich kleinerer Wert gemessen, der gegen den ursprünglichen Wert um etwa 50% niedriger lag.

In den Abb. 6 und 7 sind sowohl die auf die Zahl der auftreffenden (gestrichelter Linienverlauf) als auch die auf die Zahl der absorbierten Quanten (durchgezogene Linien) bezogenen Ausbeuten aufgetragen. Letztere sind für die entstehenden Reflexionsverluste korrigiert und stellen damit echte Materialkonstanten dar. Die wahre Ausbeute steigt mit größer werdendem Einfallswinkel des Lichts für kurze Wellenlängen stärker an als für längere Wellenlängen. Dieser Effekt tritt besonders stark beim Nickel in Erscheinung. Während bei dieser Kathode oberhalb 600 Å bereits für den Einfallswinkel von 50° ein Sättigungswert eintritt, steigt die wahre Ausbeute für Wellenlängen unterhalb 600 Å für alle gemessenen Winkel an. Dieser Anstieg ist um so ausgeprägter, je kürzer die Wellenlänge ist. In Abb. 8 ist die wahre Ausbeute für zwei repräsentative Werte der Wellenlänge des eingestrahlten Lichtes (450 Å und 765 Å) aufgetragen. Für die Goldkathode gilt dieses für Nickel gefundene Verhalten nicht. Hier steigt bei allen Wellenlängen des eingestrahlten Lichtes die wahre Ausbeute mit steigendem Einfallswinkel an (Abb. 9). Das gleiche unterschiedliche Verhalten wie bei Nickel und Gold wurde auch für die Kathoden Wolfram und Platin gefunden.

Die Ausbeutekurven für Nickel und Gold zeigen im wesentlichen zwei ausgeprägte Maxima. Im lang-

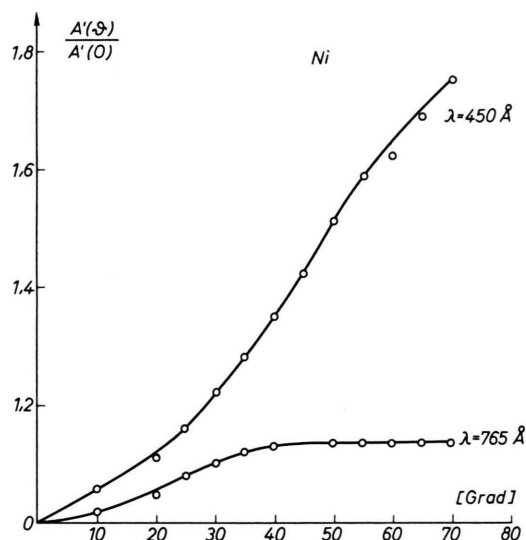


Abb. 8. Auf den Einfallswinkel 0° normierte wahre Ausbeute  $A'(\theta)/A'(0)$  einer Nickelkathode als Funktion des Einfallswinkels für zwei verschiedene Wellenlängen der einfallenden Strahlung.

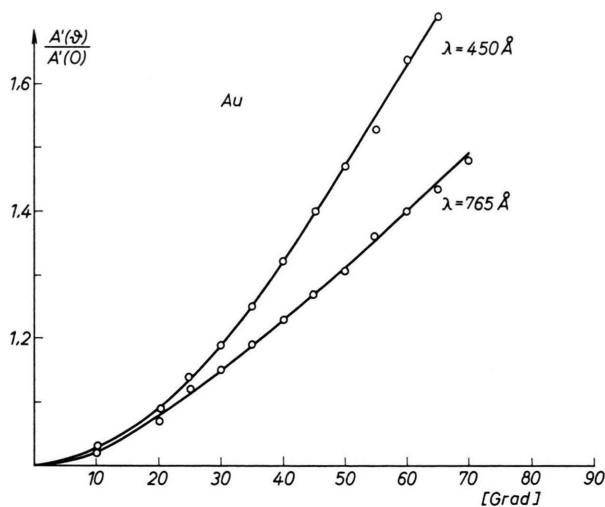


Abb. 9. Auf den Einfallswinkel 0° normierte wahre Ausbeute  $A'(\theta)/A'(0)$  einer Goldkathode als Funktion des Einfallswinkels für zwei verschiedene Wellenlängen der einfallenden Strahlung.

welligen Maximum zeigt Nickel noch zusätzlich eine feinere Struktur. Eine Diskussion der Wellenlängenabhängigkeit der Ausbeutekurve führt notwendigerweise auf die Frage nach der Herkunft der Photoelektronen. Diese Frage läßt sich jedenfalls teilweise klären, wenn die Energie der Kathode bei einer bestimmten Wellenlänge verlässlichen Elektronen bekannt ist. Nimmt man solche Elektronenenergie-



verteilungskurven als Funktion der eingestrahnten Energie auf — dazu war in einem getrennten Experiment die Photozelle mit einer Gegenfeldelektrode versehen —, so zeigen sich charakteristische Erscheinungsformen, die eine Deutung auf die Herkunft der Elektronen und ihre weitere Beeinflussung durch den Festkörper zulassen. Solche Untersuchungen sind in der Vergangenheit vor allem von SPICER und Mitarb.<sup>12</sup> durchgeführt worden. Gleiche Versuche zur Deutung der photoelektrischen Ausbeute von unpräparierten Photokathoden stellen ihrer Interpretation erhebliche Schwierigkeiten entgegen, da die Einflüsse von den in den meisten Fällen unbekannten Oberflächenbelegungen in den Meßergebnissen mit enthalten sind. Diese Belegungen können durch reine Absorptionsschichten dargestellt werden, in anderen Fällen aber auch aus Oberflächenverbindungen bestehen. Erstere können durch Ausheizen im Vakuum beseitigt werden, letztere unter Umständen dadurch verhindert werden, daß man die reinen Kathoden im Vakuum herstellt.

Einige der Gegenfeldkurven für die aus der Nickelkathode ausgelösten Photoelektronen sind in Abb. 10 für ein Auflösungsvermögen von 0,3–0,4 eV aufgezeichnet (PEGK: Photo-Elektronen-Gegenfeld-Kurven). Die PEGK sind auf eine konstante Ausbeute normiert, wodurch die von ihnen eingeschlossenen Flächen gleich groß werden. Die Ordinate gibt in willkürlichen Einheiten die Zahl  $N$  der vom Licht der Energie  $h\nu$  ausgelösten Photoelektronen der Bindungsenergie  $E$  als Funktion von  $(E - h\nu)$  an. Die kinetische Energie eines abgelösten Photoelektrons ist also  $(h\nu - E)$  vermindert um die Austrittsarbeit  $W$ . Bei der Anregung der Festkörperelektronen sind direkte und nicht direkte Übergänge möglich, je nach dem ob die Erhaltung des Wellenvektors  $k$  eine wichtige Auswahlregel für den Übergang ist oder nicht. Letztere Übergänge werden als Knimp-Übergänge bezeichnet ( $k$  not important). SPICER konnte zeigen, daß im Nickel und in anderen Metallen Knimp-Übergänge eine wichtige Rolle spielen<sup>13</sup>. Für diese Übergänge sind die Matrixelemente in erster Näherung konstant, und die Übergangswahrscheinlichkeit wird durch die Zustandsdichten im Anfangs- und Endzustand bestimmt. Wenn alle oberhalb der Schwellenenergie optisch angeregten Elektronen unabhängig von ihrer Energie und ohne Energieverlust den Fest-

körper verlassen könnten, wäre die optische Anregungswahrscheinlichkeit ein direktes Maß für die Zahl der bei einer bestimmten kinetischen Energie gemessenen Photoelektronen. Es ist im allgemeinen möglich, den Einfluß der Energieänderung durch unelastische Streuung und die Energieabhängigkeit der Austrittswahrscheinlichkeit aus dem Festkörper einzeln zu bestimmen, so daß das Ausmaß der optischen Anregung auf die Elektronenenergieverteilungskurven angegeben werden kann.

Der Einfluß nicht direkter Übergänge (Knimp-Übergänge) auf die Elektronenverteilungskurve (PEGK) ist zweifach. Es gibt Maxima in den PEGK, die unabhängig von der eingestrahnten Photonenenergie für einen konstanten Wert der kinetischen Energie der Photoelektronen auftreten und solche, die sich genau um den Zuwachs an eingestrahelter Quantenenergie  $\Delta h\nu$  im Elektronenspektrum verschieben. Erstere entsprechen einem Maximum in der Zustandsdichte der Endzustände, letztere einem solchen der Anfangszustände. In der Darstellung der Abb. 10 treten die letzteren unabhängig von der Quantenenergie an gleichen Stellen der Abszissenwerte  $(E - h\nu)$  auf. Sie sind durch senkrechte Pfeile gekennzeichnet. Eine Darstellung dieser Art macht es besonders leicht, diese Zustände aufzufinden.

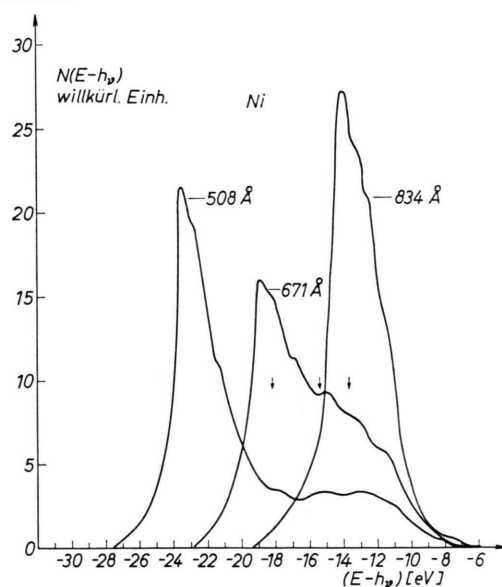


Abb. 10. Photoelektronengegenfeldkurve (PEGK) einer Nickelkathode für drei verschiedene Wellenlängen des eingestrahnten Lichts.

<sup>12</sup> C. N. BERGLUND u. W. E. SPICER, Phys. Rev. **136** A; 1030 [1964].

<sup>13</sup> A. J. BLODGETT u. W. E. SPICER, Phys. Rev. **146**, 390 [1966].

Die PEGK lassen im wesentlichen zwei Gruppen von Photoelektronen erkennen: optisch angeregte Elektronen aus nicht direkten Übergängen, die ohne Energieverlust den Festkörper verlassen haben, und gestreute Elektronen. Die Elektron-Elektron-Streuung bewirkt eine zunehmende Verbreiterung und Intensitätsabnahme in der Verteilung der ersten Elektronengruppe. Gleichzeitig entsteht in der Verteilungskurve ein anwachsender Peak in der Umgebung verschwindender kinetischer Energie der Elektronen. Bei niedriger Energie des eingestrahnten Lichts ( $h\nu = 14,9$  eV) verlassen die optisch angeregten Elektronen den Festkörper noch vorwiegend ohne Energieverlust. Steigt die Energie der UV-Strahlung ( $h\nu = 18,5$  eV), so erhalten diese Elektronen eine entsprechend höhere Überschußenergie ( $h\nu - E$ ). Das Maximum der Verteilung von  $N(E - h\nu)$  wird nach kleineren Werten von  $(E - h\nu)$  verschoben. Gleichzeitig wird die Verteilung über einen größeren Bereich von  $(E - h\nu)$  ausgedehnt. Wegen der Flächennormierung der PEGK sinkt dadurch die Verteilungskurve ab. Auf der anderen Seite wird der Einfluß der Elektronenstreuung mit zunehmender Quantenenergie größer. Für hohe Quantenenergien ( $h\nu = 24,4$  eV) sind die durch optische Anregung ohne Energieverlust erzeugten Elektronen weitgehend von den übrigen getrennt. Die gestreuten Elektronen treten im wesentlichen in einem starken Peak bei niedrigen kinetischen Energien in der Verteilung auf. Sie erstellen den größten Anteil der bei hohen Photonenenergien ausgelösten Elektronen.

Diese aus der Diskussion der PEGK gewonnenen Ergebnisse erlauben eine Deutung der spektralen Verteilung der photoelektrischen Ausbeute. Im Bereich des ersten Maximums liefert die unelastische Streuung zunächst noch einen kleineren Beitrag. Die Energie der ausgelösten Elektronen entspricht noch deutlich der optischen Anregungsenergie. Unterhalb 911 Å steigt die Ausbeute an. Die Zahl der anregbaren Valenzelektronen wächst. Für die Wellenlängenbereiche um 890 Å, 800 Å und 680 Å zeigt die Ausbeutekurve in Abb. 4 eine schwache Struktur. Die Auftrittsenergien dieser Strukturen stimmen überein mit denjenigen dreier Maxima in den PEGK des Nickels, die in Abb. 10 durch senkrechte Pfeile markiert sind. Der Einfluß des vierten Maximums auf die Ausbeutekurve ist aus energetischen Gründen nicht feststellbar. Sein Beitrag liegt oberhalb 911 Å. Für Wellenlängen kürzer als 650 Å

ist offenbar das Valenzband ausgeschöpft und die Ausbeute sinkt. Das erneute Ansteigen der Ausbeute für kürzere Wellenlängen als 550 Å ist wahrscheinlich auf die Zunahme der Streuung im Festkörper zurückzuführen. Es werden durch die unelastische Streuung bei diesen hohen Energien der Elektronen im Kristall nicht nur die optisch angeregten Elektronen in ihrer Energieverteilung geändert, sondern die streuenden Elektronen gewinnen in zunehmendem Maße Energie, so daß diese ebenso den Metallverband verlassen können. Das kann zu einem Quanteneffekt größer als 1 führen.

Die Ausbeutekurve für Gold unterscheidet sich in einigen Punkten charakteristisch von der Nickelkurve. Diese Unterschiede können an Hand der PEGK verstanden werden. In Abb. 11 können deutlich vier feststehende Maxima festgestellt werden.

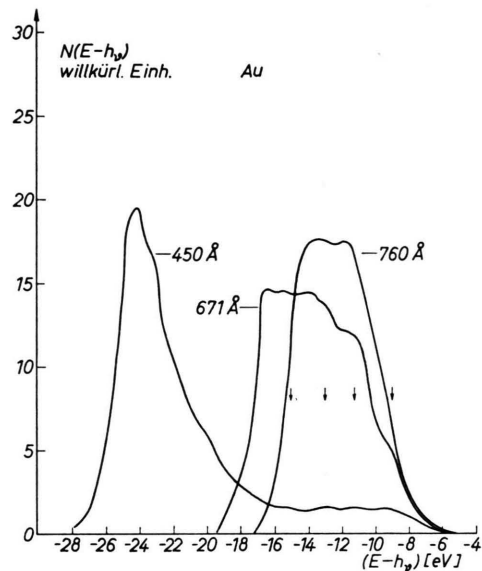


Abb. 11. Photoelektronengegenfeldkurve (PEGK) einer Goldkathode für drei verschiedene Wellenlängen des eingestrahnten Lichts.

Es treten also auch hier optisch angeregte Elektronen aus Knimp-Übergängen auf. Das Auftrittspotential dieser Maxima entspricht jeweils den Wellenlängen 1380 Å, 1100 Å, 955 Å und 820 Å der anregenden Strahlung. Die ersten drei dieser Übergänge können aus energetischen Gründen in der Ausbeutekurve der Abb. 5 nicht gefunden werden. Der Anteil der diesen Maxima zugehörigen Elektronen an der Gesamtemission ist aber gering, wie noch gezeigt wird. Der vierte Übergang wird nicht sicher in Abb. 5 angezeigt. Die leichte Streuung der

Meßpunkte bei 830 Å könnte unter Umständen diesen vierten Übergang andeuten. Eine Messung der photoelektrischen Ausbeute von Gold durch SAMSON<sup>14</sup> zeigt bei 950 Å eine leichte Struktur, die von dem dritten Übergang verursacht sein kann. Der Abfall der Ausbeute im Bereich des ersten Maximums erfolgt im Vergleich zum Nickel früher, da die Anregungsenergien niedriger liegen. Das kurzwellige Maximum ist deshalb gegen längere Wellenlängen verschoben. Im Ganzen zeigen jedoch die PEGK für Gold einen wesentlich größeren Einfluß der unelastischen Streuung auf die Energienverteilung der Photoelektronen als für die entsprechenden Nickelkurven. Der Anteil des Peaks bei kleiner kinetischer Energie der Photoelektronen an der Gesamtverteilung ist größer. Da die Streuung einen wesentlichen Einfluß auf die Ausbildung des kurzwelligen Maximums hat, muß hier dieser Unterschied besonders deutlich werden. Darum ist bei der Goldkathode das zweite Maximum stärker ausgeprägt. Der Hinweis auf den vermehrten Anteil der Streuung bei den Goldmessungen zeigt sich auch in der

Winkelabhängigkeit der Ausbeute (Abb. 8 und 9). Es sind die auf den Einfallswinkel 0° bezogene Ausbeute von Gold und Nickel für verschiedene Einfallswinkel und zwei charakteristische Wellenlängen der einfallenden Strahlung aufgetragen. Die einfallende Strahlung (765 Å und 450 Å) liegt energetisch im Bereich des ersten und des zweiten Maximums. Während bei Gold für größer werdende Einfallswinkel die Ausbeute für alle Wellenlängen stark ansteigt, gilt dieses letztere für Nickel nur im Bereich der kurzwelligen Strahlung. Wenn man den Anstieg der Ausbeute auf den Einfluß des Geometriefaktors bei schiefem Einfall (Sekansgesetz) zurückführt, so wirkt sich dieser Einfluß im wesentlichen für die gestreuten Elektronen aus. Deshalb zeigen auch die im Wellenlängengebiet des zweiten Maximums aufgenommenen Gegenfeldkurven für Nickel und Gold für die Einfallswinkel 0° und 55° praktisch keine Unterschiede in der Elektronenverteilung. Es wird in diesem Spektralbereich im wesentlichen nur die Gruppe der unelastisch gestreuten Elektronen aus dem Festkörper abgelöst.

<sup>14</sup> J. A. R. SAMSON, J. Opt. Soc. Am. **56**, 1568 [1966].

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für ihre großzügige Unterstützung dieser Arbeit.