

bis zum Reflexionszeitpunkt t_R an der Schwadenstoßfront, danach aber in der Achse des Dampfzylinders liegt. Dieses experimentell gewonnene Ergebnis steht, wie ein Vergleich mit den Dichteverteilungen in Abb. 8 zeigt, in voller Übereinstimmung mit der Theorie: Der Entladungsdurchbruch erfolgt in jedem Fall genau an der Stelle, an der nach der Detonationstheorie die geringste Dichte herrscht.

Meinem verstorbenen Lehrer, Herrn Prof. Dr. H. BARTELS, bin ich für zahlreiche Anregungen und Diskussionen dankbar. Herrn Prof. Dr. W. A. von MEYEREN und Herrn Prof. Dr. R. W. LARENZ danke ich für die Unterstützung bei der Durchführung der Aufgabe und Herrn Dr. D. MEINERS für die kritische Durchsicht des Manuskripts.

Experimentelle Untersuchungen über den Einfluß der Wand-Raumladungsschicht bei der Extraktion positiver Ionen *

H. H. BRÖMER und J. HESSE

Institut A für Physik der Technischen Universität Braunschweig

(Z. Naturforschg. 23 a, 1960—1967 [1968]; eingegangen am 23. September 1968)

The mechanism of ion extraction from a weakly ionized plasma has been investigated using a quadrupole mass spectrometer. The plasma was generated in a flow system by means of a high frequency discharge.

It could be shown that the picture given by PAHL has to be extended by considering a space charge sheath spread over several mean free ion paths in front of the plane extraction probe, used. Two effects, resulting from the space charge, have been found observing the behaviour of nitrogen ions. First, the directional distribution of the extracted ions may be different for different ions. Second, ion-molecule reactions may be caused by the field strength within the sheath varying with both ion number density and probe voltage. In the case of N_4^+ ions the Varney reaction seems already to start in the static sheath. In order to minimize influences from the space charge, it is suitable to apply a slightly positive potential with respect to the container wall.

Bei Untersuchungen an Plasmen ist es häufig notwendig, die an den Plasmaprozessen beteiligten Ionen nachzuweisen, um Aufschlüsse über die Ionenarten und ihre Konzentrationen zu bekommen. So ist zum Beispiel bei Untersuchungen der Volumenrekombination von Elektronen mit positiven Ionen in abklingenden Plasmen die Kenntnis sowohl des zeitlichen Verlaufs der Elektronen- als auch der Ionenkonzentrationen notwendig¹. Während bei der Messung von Elektronenkonzentrationen Verfahren zur Verfügung stehen², die es möglich machen, die Messungen an Plasmen in abgeschlossenen Gefäßen durchzuführen, müssen im allgemeinen die Ionen durch eine Öffnung in der Wand extrahiert werden.

Die Problematik der Ionenextraktion stellt sich in gleicher Weise bei der Untersuchung von Ion-Molekül-Reaktionen^{3, 4}. Sie tritt auch auf bei experimentellen Untersuchungen an Plasmen, bei denen die im Plasma stattfindenden Prozesse das Hauptinteresse finden⁵.

In allen diesen Fällen bildet das Plasma selbst die Ionenquelle. Gelingt es, den Prozeß der Ionenextraktion ohne Beeinflussung der wahren Plasmaverhältnisse durchzuführen, kann der weitere Ionen-nachweis mit den üblichen massenspektrometrischen Methoden erfolgen.

Aus den gemessenen Ionenströmen sollen Rück-schlüsse auf die Ionenkonzentrationen im Volumen

* Die vorliegende Arbeit enthält einen Teil der Ergebnisse der Dissertation von J. HESSE, Technische Universität Braunschweig, 7. 2. 1968. Teile der Arbeit wurden in Stuttgart auf der Frühjahrstagung des Fachausschusses für Plasma- und Gasentladungsphysik der Deutschen Physikalischen Gesellschaft am 5. 4. 1968 vorgetragen [J. HESSE und H. H. BRÖMER, Verhandl. DPG (VI) 3, 456 (1968)].

¹ H. H. BRÖMER, Abhandl. der Braunschweigischen Wiss. Ges. 20, 1 [1968].

² H. H. BRÖMER u. G. v. HÄFEN, Meßtechnik, im Druck.

³ F. C. FEHSENFELD, A. C. SCHMELTEKOPF, P. D. GOLDAN, H. I. SCHIFF u. E. E. FERGUSON, J. Chem. Phys. 44, 4087 [1966].

⁴ E. E. FERGUSON, Advances in Electronics and Electron Physics, Vol. 18, Academic Press, New York 1968.

⁵ D. D. BRIGLIA, Dissertation, Dept. of Physics, Univ. of Calif., Los Angeles 1964.



des Plasmas möglich sein. Durch die Anwesenheit der Gefäßwand verursacht, treten hierbei zwei Probleme auf:

1. Die Ionenkonzentrationen vor der Wand sind anders, als im Volumen, als Folge der Diffusion zur Wand und der im Plasma stattfindenden Rekombinationsprozesse⁶.
2. Vor der Wand bildet sich eine Raumladungsschicht, im wesentlichen positiver Ionen, aus^{7, 8}. Hier soll der Einfluß dieser Raumladungsschicht bei der Extraktion positiver Ionen diskutiert werden.

Experimentelle Anordnung

Abb. 1 stellt die benutzte Apparatur schematisch dar. In einem langen Quarzrohr (Durchmesser 19 mm) strömte Stickstoff. Das Rohr mündete in eine Kammer. An diese war die den Stickstoff absaugende Pumpe angeschlossen. Entlang des Rohres konnte eine, das ab-

plingende Plasma produzierende, HF-Entladung verschoben werden. Dadurch konnten in der Kammer Plasmen unterschiedlicher Ionenkonzentrationen bei konstantem Druck erzeugt werden.

Die Extraktionsöffnung war in der Wand dieser Kammer angebracht. Dabei war das Wandelement, welches die Extraktionsöffnung (genauer Öffnungen) trug, als ebene Sonde ausgebildet. In Abb. 2 ist der Aufbau der Extraktionssonde zusammen mit der als Bezugssonde dienenden Trägerplatte aus Messing, die mit dem Kammergehäuse leitend verbunden war, dargestellt.

Auf einen Messingträger wurde eine Pt-Folie (Dicke $< 10 \mu\text{m}$) aufgelötet. Die wirksame Sondenfläche wurde durch eine kreisrunde Öffnung (Durchmesser 2 mm) in einer darüber liegenden Glasfolie vorgegeben (Dicke der Glasfolie ebenfalls $< 10 \mu\text{m}$). Die benutzte Extraktionssonde hatte 31 Extraktionsöffnungen, deren Durchmesser kleiner oder gleich $10 \mu\text{m}$ war. Damit die am Rand der ebenen Sonde auftretenden Störungen der Feldhomogenität den Extraktionsvorgang nicht beeinflussen, wurden die Extraktionsöffnungen in der Mitte der Sonde platziert, wo die Schichtgrenze über der Sonde als nahezu eben betrachtet werden kann.

Die große Zahl von Extraktionsöffnungen mit einem Durchmesser, der kleiner oder vergleichbar mit der mittleren freien Weglänge der Ionen ist, weist mehrere Vorteile auf:

Die Gasströmung durch die Extraktionsöffnungen ist molekular, d. h. die Extraktionsöffnungen bewirken keine Massendiskriminierung. Darüber hinaus zeigten Versuche von HINZPETER⁹, daß die Stromdichte der effundierenden Ionen mit wachsendem Durchmesser der Öffnung abnimmt, und daß es genügt, den Durchmesser kleiner oder gleich der freien Weglänge zu machen, um eine maximale, vom Durchmesser unabhängige Stromdichte zu bekommen. Ferner spielen Ionenoptische Effekte, wie FETTE zeigen konnte¹⁰, in diesem Falle eine vernachlässigbare Rolle, im Gegensatz zu den Effekten, die bei nur einer, entsprechend größeren Extraktionsöffnung, auftreten. Ebenso ist die Ionenstromausbeute bei gleicher Leckrate bei dieser Anordnung optimal.

Das Potential der Extraktionssonde relativ zum Potential des Plasmas konnte variiert werden. Betrachten wir den Fall von Ionen-Saugspannungen (Sonde nega-

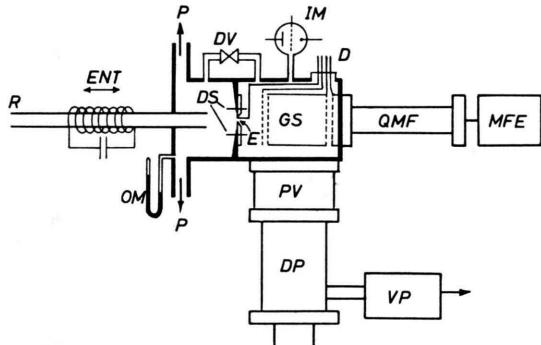


Abb. 1. Schematische Darstellung der Apparatur. Es bedeuten: ENT = HF-Entladung, R = Strömungsrohr, OM = Ölmanometer, P = Sperrschieber-Pumpe, DV = Druckausgleich-Ventil, E = Extraktionssonde, DS = Zylindersonden, IM = Ionisationsmanometer, D = Elektrische Durchführungen, GS = Gittersystem, PV = Plattenventil, DP = Diffusionspumpe, VP = Vorpumpe, QMF = Quadrupol-Massenfilter, MFE = Massenfilter-Elektronik.

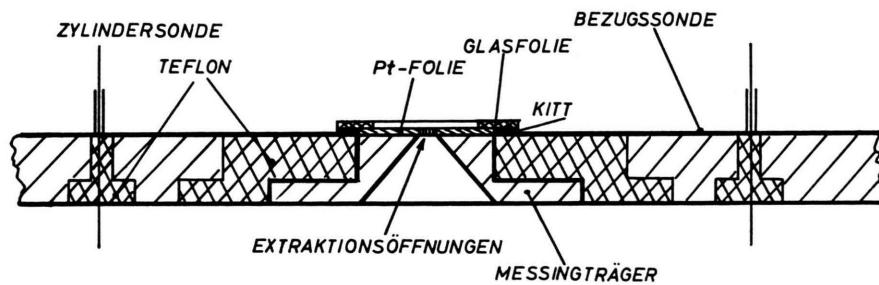


Abb. 2.
Aufbau der Extraktions-
sonde.

⁶ M. PAHL, Z. Naturforsch. **12a**, 632 [1957].

⁷ G. J. SCHULZ u. S. C. BROWN, Phys. Rev. **98**, 1642 [1955].

⁸ G. SCHULZ, Z. Phys. **170**, 196 [1962].

⁹ G. HINZPETER, Ann. Phys. **17**, 343 [1966].

¹⁰ K. FETTE, Dissertation, Technische Universität Braunschweig 1968.

tiv relativ zum Plasma). Nach Vorstellungen von LANGMUIR bildet sich vor der Sonde eine Raumladungsschicht im wesentlichen positiver Ionen, die das elektrische Feld der Sonde gegenüber dem Plasma abschirmt. Die Feldstärke in der Schicht und die Schichtdicke werden größer mit zunehmender Saugspannung. Ist die Sondenspannung fest, so ist die Feldstärke um so größer, je höher die Ionenstromdichte auf die Schicht, d. h. auch je höher die Ionenkonzentration ist.

Man kann mit der vorhandenen Anordnung die Auswirkungen der durch Vorgabe unterschiedlicher Sondenspannungen beeinflußbaren Schicht auf die Ionenextraktion untersuchen. Dies ist bei konstantem Neutralgasdruck und unterschiedlichen Ionenkonzentrationen (Änderung der Entfernung Entladung – Sonde), sowie bei vergleichbaren Ionenkonzentrationen und unterschiedlichen Drücken möglich.

Die extrahierten Ionen wurden mit einem Quadrupol-Massenfilter nach Massen getrennt und in einem Faraday-Auffänger mittels eines Elektrometerverstärkers nachgewiesen.

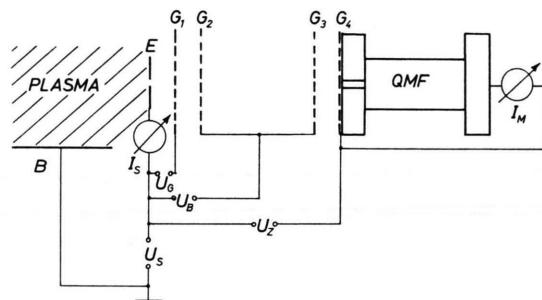


Abb. 3. Schaltung des Gittersystems mit Massenfilter. Es bedeuten: E = Extraktionssonde, B = Bezugssonde, I_s = Sondenstrom-Meßgerät, $G_1 \dots G_4$ = Gitter, U_s = Sondenspannung, U_B, U_Z = Spannungen am Gittersystem, QMF = Quadrupol-Massenfilter, I_M = Ionenstrom-Registriergerät.

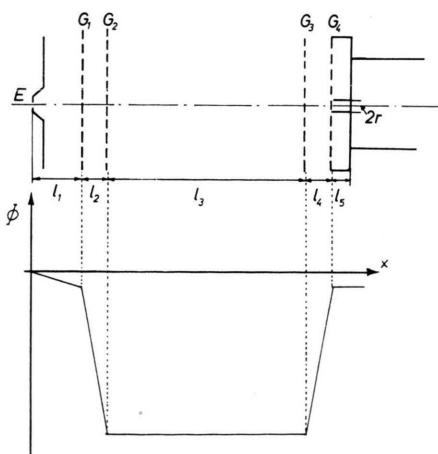


Abb. 4. Der Potentialverlauf $\Phi(x)$ im Gittersystem. E = Extraktionssonde, r = Radius der Eintrittsöffnung des QMF (0,2 cm), $G_1 \dots G_4$ = Gitter, $l_1 = 0,7$ cm; $l_2 = 0,5$ cm; $l_3 = 4,5$ cm; $l_4 = 0,5$ cm; $l_5 = 1,0$ cm.

Zur besseren Überführung der extrahierten Ionen in die Eintrittsöffnung des Massenfilters wurde zwischen Extraktionssonde und Massenfilter eine Ionenoptik einfacher Art – ein System ebener Gitter – geschaltet. Durch dieses wurden die Ionen in axialer Richtung beschleunigt. Die Schaltung ist in Abb. 3 dargestellt. Den Potentialverlauf im Gittersystem zeigt Abb. 4. Alle Spannungen des Gittersystems werden auf die Extraktionssonde bezogen. Eine Änderung der Spannung der Extraktionssonde relativ zum Plasma verändert die Ioneneintrittsenergie und damit die Wirksamkeit des Gittersystems.

Der restliche Teil der Apparatur dient zur Erzeugung des zum Betrieb des Massenspektrometers notwendigen Vakuums.

Eigenschaften des untersuchten Plasmas

Die Auswirkungen der Raumladungsschicht bei der Extraktion positiver Ionen sind vor allem für den Fall zu erwarten, in dem Stöße der Ionen mit anderen Gasteilchen unter dem Einfluß des elektrischen Feldes der Schicht zu Prozessen führen, die sich von denen, die im Plasmavolumen ablaufen, unterscheiden. Als Kriterium dafür, ob Stöße in der Schicht eine Rolle spielen werden, kann der Vergleich der Schichtdicke mit der mittleren freien Weglänge der Ionen dienen. Die Ausdehnung der Schicht liegt, wie sondentheoretische Betrachtungen^{11, 12} ergeben haben, immer in der Größenordnung einiger Debye-Längen. Es erscheint daher sinnvoll, unabhängig von speziellen Vorstellungen über den Mechanismus, der zum Aufbau der Schicht führt, die Debye-Länge mit der freien Weglänge der Ionen zu vergleichen. Da in vielen Fällen die Elektronentemperatur im Plasma die der Ionen weit übersteigt, kann für die Debye-Länge der Ausdruck

$$r_D = \sqrt{\frac{\epsilon_0 k T}{e^2 N}}$$

benutzt werden. Hierin bedeuten: e = Elementarladung, N = Elektronenkonzentration, ϵ_0 = Dielektrizitätskonstante, k = Boltzmann-Konstante, T = Elektronentemperatur.

Bei dem untersuchten Plasma nachleuchtenden Stickstoffs wurde ein Druckbereich von 3 bis 9 Torr überstrichen. Typische Werte der totalen Ionenkonzentration liegen zwischen 10^7 und 10^9 cm^{-3} . Die Elektronentemperatur ist von der Größenordnung $10^4 \text{ }^\circ\text{K}$. Damit liegt die Debye-Länge rund zwischen $2 \cdot 10^{-1} \text{ cm}$ und $2 \cdot 10^{-2} \text{ cm}$. Die Angabe der mitt-

¹¹ G. SCHULZ, Z. Physik **183**, 51 [1965].

¹² W. P. ALLIS u. D. J. ROSÉ, Phys. Rev. **93**, 84 [1954].

leren freien Weglänge für die in Stickstoff gefundenen N^+ , N_2^+ , N_3^+ und N_4^+ -Ionen stößt auf Schwierigkeiten, da, wie aus Beweglichkeitsmessungen¹³ bekannt, eine Vielzahl von Ion-Molekülreaktionen stattfindet. Ihr Ablauf wiederum hängt nicht nur vom Druck, sondern auch vom Verhältnis der elektrischen Feldstärke zum Druck ab. Wir begnügen uns hier mit der Angabe der zu erwartenden Größenordnung. Bei einem mittleren Druck von 6 Torr beträgt die mittlere freie Weglänge etwa $6 \cdot 10^{-4}$ cm. In diesem Falle sind Auswirkungen von Stößen in der Schicht zu erwarten. Wegen der sehr kleinen totalen Ionenkonzentration, im Vergleich zur Konzentration der neutralen N_2 -Moleküle, wird das N_2 -Molekül praktisch als einziger Stoßpartner der Stickstoffionen in der Schicht in Frage kommen, da auch die Konzentration der N-Atome nur etwa 0,1% der N_2 -Konzentration beträgt¹⁴.

Experimentelle Ergebnisse

Zuerst sollen Messungen beschrieben werden, die bei konstanten Plasmaparametern allein die Sondenspannung als Variable enthalten. Die Ergebnisse werden am Beispiel der N_2^+ - und N_3^+ -Ionen, der

beiden in dem verwendeten Stickstoffplasma dominierenden Ionensorten, diskutiert. Sie sind in Abb. 5 dargestellt.

Die Spannung der Extraktionssonde U_S , kurz Sondenspannung genannt, wird auf das Wandpotential bezogen. Die Sondenspannung $U_S = 0$ entspricht dem resultierenden Strom Null der Ionen und Elektronen auf die Extraktionssonde.

Der steile Abfall der Ionenströme bei positiven Sondenspannungen in Abb. 5 wird durch die abstoßende Wirkung des elektrischen Feldes in der Raumladungsschicht der Extraktionssonde auf die Ionen erklärt, die dann eintritt, wenn die Sonde das Potential des Plasmas überschreitet.

Zur Erklärung des Verlaufs des Ionenstromes bei Ionen-Saugspannungen (negative Sondenspannung) ist die Wirkungsweise des Gittersystems bezüglich der Überführung der Ionen in die begrenzte Eintrittsöffnung des Massenfilters mit in die Überlegungen einzubeziehen.

Das Gittersystem ist so eingerichtet, daß die Ionenflugzeit für eine bestimmte Ionenmasse nahezu unabhängig von der Ionen-Eintrittsenergie ist. Sie wird allein durch die Spannungen am Gittersystem

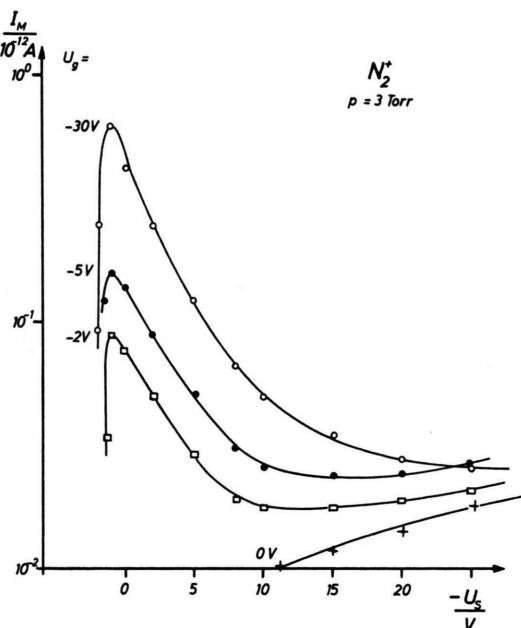
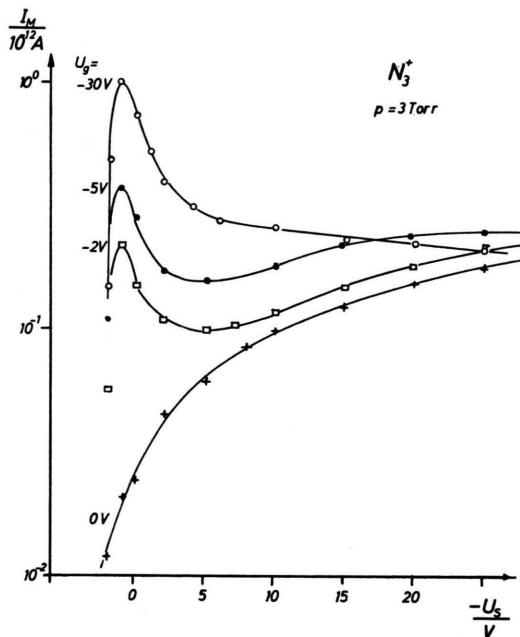


Abb. 5. Ionenströme in Abhängigkeit von der Sondenspannung U_S zur Demonstration der unterschiedlichen Richtungsverteilungen der extrahierten N_2^+ - und N_3^+ -Ionen. U_g = Spannung zwischen Extraktionssonde und Gitter 1.

¹³ SHIEN-BIAO-WOO, J. Chem. Phys. **42**, 1251 [1965].

¹⁴ H. H. BRÖMEL u. W. ZWIRNER, Z. Naturforsch., im Druck.

bestimmt. Das Gittersystem bewirkt nur eine Beschleunigung in axialer Richtung.

Auch im elektrischen Feld der Raumladungsschicht werden die Ionen beschleunigt. Ihre Energie in Richtung der Achse des Nachweissystems (Massenfilters) nimmt zu. Infolge von Stößen in der Schicht nimmt mit wachsender axialer Energie jedoch auch die radiale Energie der Ionen zu. Mit wachsender Ionen-Saugspannung, d. h. mit wachsender Radialenergie, treffen daher immer weniger Ionen in die Eintrittsöffnung des Massenfilters. Der Ionenstrom nimmt ab.

Die beschleunigende Wirkung des Gittersystems kann variiert werden. Dies wird in Abb. 5 durch Änderung der beschleunigenden Spannung U_g zwischen Extraktionssonde und dem ersten Gitter des Systems bewirkt.

In den Kurvenscharen der N_2^+ - und N_3^+ -Ionenströme fällt auf, daß bei Ionen-Saugspannungen von ca. -30 V, unabhängig von der Spannung U_g , beide Kurvenscharen gegen einen Grenzwert konvergieren. Der Verlauf der Kurvenscharen ist jedoch unterschiedlich. Er kann durch Annahme unterschiedlicher Richtungsverteilungen der beiden Ionenarten als Folge der Ionen-Saugspannungen verstanden werden.

Effundieren neutrale Gasmoleküle durch eine Wandöffnung, deren Dimensionen klein sind gegen die freie Weglänge, so besitzen die Gasmoleküle nach dem Austritt eine energieunabhängige kosinusförmige Richtungsverteilung.

Nimmt man als theoretischen Grenzfall eine solche Verteilung auch für die extrahierten Ionen an, so müßte mit wachsender Ionen-Saugspannung, d. h. Zunahme der Radialenergie, eine stetige Abnahme des Ionenstromes folgen.

Wäre dagegen die Geschwindigkeit der extrahierten Ionen in einem anderen Grenzfall parallel zur Achse des Nachweissystems gerichtet, so müßte der Ionenstrom von der Saugspannung unabhängig sein.

Die in Abb. 5 gezeigten Kurven lassen die Deutung zu, daß bei kleinen Ionen-Saugspannungen der erstgenannte Typ der Richtungsverteilung vorliegt. Erhöht man jedoch die Ionen-Saugspannung, so bildet sich zusätzlich der zweite Typ einer gerichteten Verteilung aus. Dies ist bei den N_3^+ -Ionen schon bei

ca. -10 V, bei den N_2^+ -Ionen erst bei ca. -30 V Saugspannung der Fall.

Die aufgezeigten Effekte können bei unkritischer Anwendung von Ionen-Saugspannungen bei der Extraktion zur Diskriminierung einzelner Ionensorten führen.

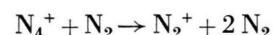
Die Verteilungen der einzelnen Ionensorten sind im Maximum der Ionenstromkurven, d. h. im Transmissionsmaximum des Nachweissystems, am ähnlichsten, wie experimentell gezeigt werden konnte¹⁵. Dieses Maximum ist daher zur Messung der Ionenströme besonders geeignet.

Außer den durch Abb. 5 demonstrierten Unterschieden im Verhalten der N_2^+ - und N_3^+ -Ionenströme treten noch weitere Effekte auf, die auf eine Ion-Molekül-Reaktion in der Schicht zu schließen erlauben.

In Abb. 6 sind Messungen der N_4^+ -Ionenströme und der N_2^+ -Ionenströme bei festen Spannungen am Gittersystem wiedergegeben. Variiert wurde der Neutralgasdruck unter Konstanthaltung der totalen Ionenanzahl dichten.

Man erkennt, daß der Abfall des N_4^+ -Ionenstromes mit zunehmendem Druck langsamer erfolgt. Dieser experimentelle Befund erklärt sich wie folgt:

Die N_4^+ -Ionen aus dem Stickstoffplasma erfahren im elektrischen Feld der Schicht der Extraktionssonde, genau wie die anderen Ionenarten, eine Zunahme an kinetischer Energie. Überschreitet die Energie einen bestimmten Betrag, so kann in einem Stoß eines N_4^+ -Ions mit einem N_2 -Molekül die von VARNEY^{16, 17} entdeckte Ion-Molekül-Reaktion



eintreten. Die Druckerhöhung bedeutet eine Verminderung der mittleren freien Weglänge. Die zwischen zwei Stößen in der Schicht aufgenommene Energie wird mit wachsendem Druck geringer, d. h. die N_4^+ -Ionen können noch bei höheren Feldstärken, d. h. bei wachsender Saugspannung, existieren. Tritt schließlich die Varney-Reaktion ein, so steigt der N_2^+ -Ionenstrom zu einem zweiten Maximum an, wie in Abb. 6 zu beobachten ist.

Gilt die obige Vorstellung, so muß auch das folgende Experiment die Auswirkungen der Varney-Reaktion zeigen:

¹⁶ R. N. VARNEY, Phys. Rev. **89**, 708 [1953].

¹⁷ F. R. KOVAR, E. C. BEATY u. R. N. VARNEY, Phys. Rev. **107**, 1490 [1957].

¹⁵ J. HESSE, Dissertation, Technische Universität Braunschweig 1968.

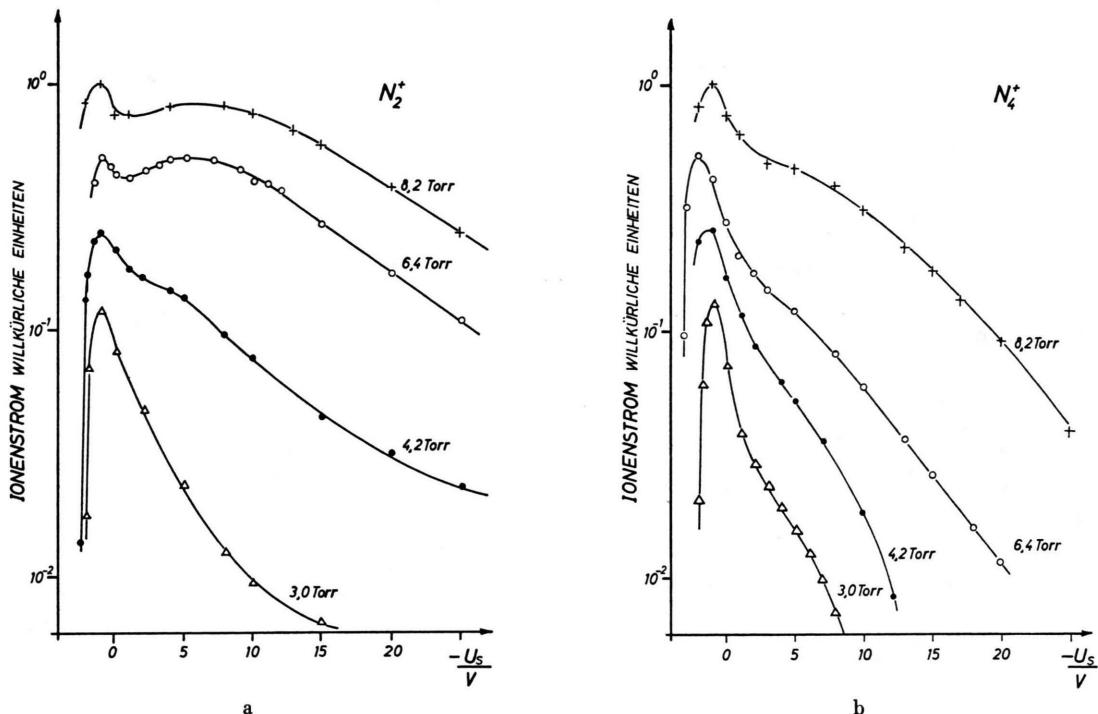


Abb. 6. Normierte Ionenströme in Abhängigkeit von der Sondenspannung U_s zum Nachweis der im elektrischen Feld der Schicht vor der Extraktionssonde stattfindenden Ion-Molekül-Reaktion $N_4^+ + N_2 \rightarrow N_2^+ + 2 N_2$. Unter Konstanthaltung der Ionenanzahl dichte wurde der Gasdruck p variiert. Die Kurven wurden, der Deutlichkeit halber, gegen die zum Druck 8,2 Torr gehörende Kurve jeweils um Faktoren 2 versetzt gezeichnet.

Hält man den Gasdruck konstant und variiert die Anzahldichte der Ionen und damit die Ionenstromdichte im Plasma, so ist zu erwarten, daß bei gleichen Ionen-Saugspannungen die elektrische Feldstärke in der Schicht kleiner ist, wenn die Ionenstromdichte gering ist, und daß sie mit wachsender Ionenstromdichte zunimmt. Anders formuliert: Die N_4^+ -Ionen sollen bei hohen Ionenstromdichten schon bei relativ geringen Saugspannungen in N_2^+ -Ionen umgewandelt werden, und bei niedrigen Ionenstromdichten noch bei hohen Ionen-Saugspannungen beständig sein.

In Abb. 7 sind Beispiele solcher Ionenstrom-Kurven gezeigt. Die Ionenstromdichte wurde durch Änderung der Entfernung zwischen Entladung und Extraktionssonde variiert.

Die Erwartungen werden bestätigt. Mit abnehmender Ionenstromdichte, die in den Messungen durch die Sondenkenmlinie verdeutlicht wird, ist der Nachweis von N_4^+ -Ionen auch noch bei hohen Saugspannungen möglich. In die Abbildungen wurde zusätzlich das aus den Meßkurven ermittelte Verhältnis der N_2^+ - und N_4^+ -Ionenströme eingetragen. Die

sich ergebenden Kurven sind nur dann sinnvoll, wenn die Richtungs- und Geschwindigkeitsverteilungen der extrahierten Ionen als ähnlich anzusehen sind, d. h. daß ihr Einfluß bei der Bildung des Stromverhältnisses eliminiert wird. Nimmt man diese Voraussetzung in 1. Näherung als gegeben an, was recht gut für kleine Saugspannungen erfüllt sein sollte, so zeigen die Kurven deutlich das erwartete Ergebnis: Der N_2^+ -Ionenstrom wächst relativ zum N_4^+ -Ionenstrom mit wachsender Ionen-Saugspannung an. Dabei ist deutlich zu erkennen, daß die relative Zunahme des N_2^+ -Ionenstromes im Falle höherer Ionenstromdichten steiler erfolgt als im Falle niedriger Stromdichten. Da die Kurven des N_2^+ - und N_4^+ -Ionenstromverhältnisses schon bei Sondenspannungen zwischen dem Plasma- und dem statischen Potential steil zugunsten der N_2^+ -Ionen ansteigen, ist, trotz aller Vorbehalte bei der Bildung des Stromverhältnisses, die Möglichkeit nicht auszuschließen, daß bereits die in der *statischen* Schicht herrschenden Feldstärken zur Varney-Reaktion führen. Das Verhältnis der Ionenkonzentrationen würde dann auch im Falle der *ambipolaren Ioneneffusion*⁶ durch

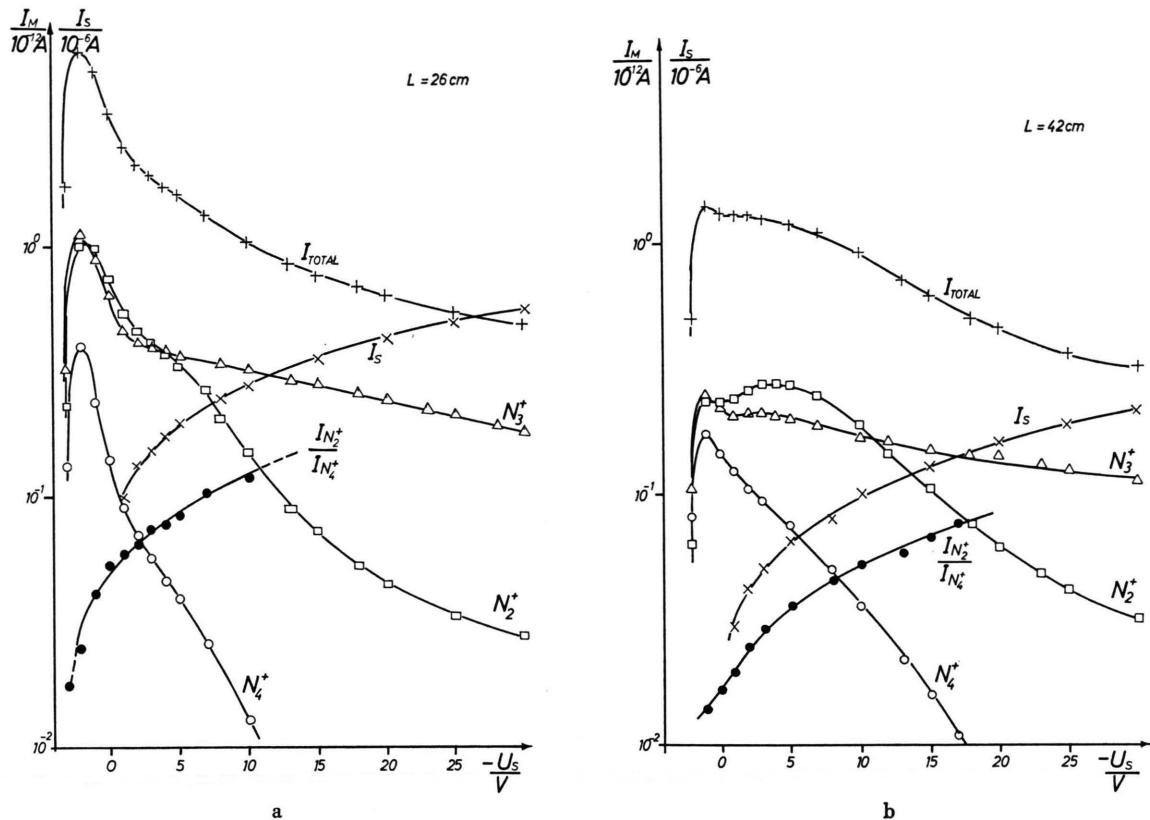


Abb. 7. Nachweis des Einflusses der Ionenanzahl dichte auf die Feldstärke in der Raumladungsschicht, und die dadurch bewirkte Änderung der Extraktionsbedingungen. I_M = Ionenstrom, I_s = Sonden-Ionenstrahlstrom, U_s = Sondenspannung, L = Entfernung der Extraktionssonde von der Entladung als relatives Maß für die Ionenanzahl dichte. Gasdruck: $p = 4,6$ Torr, Strömungsgeschwindigkeit ca. 30 m/s. Zur Demonstration des Ablaufs der Varney-Reaktion wurde das Verhältnis der N_2^+ - und N_4^+ -Ionenströme in willkürlichen Einheiten eingezeichnet.

den Einfluß der Schicht verfälscht. Betrachtungen über die elektrische Feldstärke in der Schicht¹⁵ führen zu dem Schluß, daß auch in der statischen Schicht E/p -Verhältnisse (E = elektrische Feldstärke, p = Druck) erreicht werden können, die zum Ablauf der Varney-Reaktion in der angegebenen Richtung führen. Es sei noch bemerkt, daß der Ablauf der Varney-Reaktion sowie auch ihr entsprechender Reaktionen in anderen Gasen, als grobes Maß für die in der Schicht herrschende Feldstärke dienen kann, sofern nur das E/p -Verhältnis, bei dem die Reaktion merklich abläuft, aus anderen Messungen bekannt ist.

Zusammenfassung

Die Untersuchungen hatten zum Ziel, Auswirkungen der Raumladungsschicht vor der Wand bei der Extraktion positiver Ionen genauer kennenzulernen. Die Apparatur erlaubte es, das Potential der Extraktionssonde relativ zum Potential des Plasmas zu variieren. Damit war es möglich, bei konstanten Plasmabedingungen die Raumladungsschicht zu verändern. Ebenso konnten bei konstantem Potential der Extraktionssonde Plasmen unterschiedlicher Ionenkonzentrationen erzeugt und die Auswirkungen auf die extrahierten Ionen untersucht werden.

Die Messungen wurden an einem Plasma abklingenden Stickstoffs durchgeführt. Unter den vorliegenden Bedingungen waren Stöße der Ionen mit neutralen Gasteilchen in der Raumladungsschicht nicht zu vernachlässigen, da die räumliche Ausdehnung der Schicht in der Größenordnung von 10^2 mittleren freien Weglängen der Ionen war.

Zwei Auswirkungen der Raumladungsschicht wurden beobachtet:

1. Die Ausbildung unterschiedlicher, von der Ionenart abhängiger Richtungsverteilungen. Dies wurde am Beispiel der N_2^+ - und N_3^+ -Ionen gezeigt.

2. Das Eintreten von Ion-Molekül-Reaktionen. Dies wurde am Beispiel der Umwandlung von N_4^{+} -Ionen in N_2^{+} -Ionen gezeigt.

Beide Effekte hängen von der Feldstärke in der Schicht, d. h. von der Ionenkonzentration und der Spannung der Extraktionssonde ab.

Es wurde gefunden, daß die Varney-Reaktion bereits bei statischer Raumladungsschicht, d. h. unter Bedingungen stattfinden kann, bei den die Extraktionsöffnung dasselbe Potential relativ zum Plasma hat, wie die benachbarten Wandelemente.

Die Extraktion von Ionen beim statischen Potential wird häufig vorgenommen^{18, 19}. Die Untersuchungen zeigen, daß es, je nach Ionenkonzentration im Plasma, nötig sein kann, das Potential der Ex-

traktionssonde positiver als das Wandpotential zu wählen, um Auswirkungen der Raumladungsschicht möglichst klein zu halten. Eine vollständige Beseitigung des Einflusses der Raumladungsschicht etwa durch Vorspannen der Extraktionssonde auf Plasmapotential führt nicht zu besseren Ergebnissen. Durch das Einsetzen eines starken Elektronenstromes auf die Sonde wird das Plasma selbst stark gestört.

Den Herren Professoren Dr. G. CARIO, Dr. CH. SCHWINK und Dr. U. STILLE möchten wir für die fördernde Unterstützung bei der Durchführung dieser Arbeit herzlich danken. — Besonderer Dank gebührt der Deutschen Forschungsgemeinschaft für finanzielle Unterstützung und insbesondere die Bereitstellung des Massenspektrometers.

¹⁸ G. F. SAUTER, R. A. GERBER u. H. J. OSKAM, Rev. Sci. Instrum. 37, 572 [1966].

¹⁹ W. H. KASNER u. M. A. BIONDI, Phys. Rev. 137, A 317 [1965].

Elektronen-Spin-Resonanz an $\text{SnO}_2 : \text{Fe}^{3+}$

G. SPERLICH

II. Physikalisches Institut der Technischen Hochschule Darmstadt

(Z. Naturforsch. 23 a, 1967—1970 [1968]; eingegangen am 6. September 1968)

The ESR-spectrum of $\text{SnO}_2 : \text{Fe}^{3+}$ consists of absorption lines which originate from Fe^{3+} -ions on lattice and interstitial sites. Assuming $g=2.00$ the following approximate zero-field splitting-factors are obtained: $|D|=0.681 \text{ cm}^{-1}$, $|E|=0.072 \text{ cm}^{-1}$. A further structure of these lines is due to interactions of various strength with neighbouring tin nuclei. A SHFS is also resolved in the ESR-spectrum of Fe^{3+} on interstitial sites. The origin of a few Gauss fine-structure-splitting is not yet understood.

Zinndioxid (SnO_2) gehört der Struktur nach zum Rutil-Typ (D_{4h}^{14} ; $Z=2$). Die Gitterparameter betragen $a=4,737 \text{ \AA}$, $c=3,185 \text{ \AA}$. In der Elementarzelle befinden sich zwei nichtäquivalente Zinngitterplätze¹, die durch eine 90° -Drehung um die c -Achse ineinander übergeführt werden können. Elektronen-Spin-Resonanz (ESR) wurde an Cr^{3+} , V^{4+} und Mn^{4+} in SnO_2 beobachtet¹⁻³. Dabei konnte eine starke „Super-Hyperfeinstruktur“ infolge Wechselwirkung der auf Sn-Gitterplätzen sitzenden paramagnetischen Ionen mit benachbarten Sn-Kernen festgestellt werden.

In der vorliegenden Arbeit soll über das ESR-Spektrum des Fe^{3+} -Ions in SnO_2 -Einkristallen berichtet werden. Die Kristalle wurden in einem Dampfreaktionsverfahren bei 1630°C ⁴ hergestellt.

¹ S. L. HOU, R. W. SUMMITT u. R. F. TUCKER, Phys. Rev. 154, 258 [1967].

² C. KIKUCHI, I. CHEN, W. H. FROM u. P. B. DORAIN, J. Chem. Phys. 42, 181 [1965].

Dem Ausgangsmaterial (SnO_2 -Pulver) war Fe_3O_4 beigemischt. Der Eisengehalt der dotierten Kristalle betrug etwa 10^{-4} bis 10^{-3} Atom-Proz. Das ESR-Spektrum dieser mit Fe^{3+} dotierten Kristalle zeigt die Abb. 1. Wir können zwei Arten von Spektren unterscheiden, die wir im folgenden mit A und B bezeichnen.

Eisen auf Gitterplatz

Das Spektrum A besteht aus Einzel-Linien. Dies Spektrum ist den Fe^{3+} -Ionen auf regulären Gitterplätzen zuzuschreiben. In der (001)-Ebene sind die Spektren zu $\varphi=45^\circ$ symmetrisch (Abb. 1); das ist wegen der beiden nichtäquivalenten Gitterplätze zu erwarten. In Abb. 2 sind Energie-Feldstärke-Dia-

³ W. H. FROM, P. B. DORAIN u. C. KIKUCHI, Phys. Rev. 135, A 710 [1964].

⁴ J. A. MARLEY u. T. C. MACAROY, J. Appl. Phys. 32, 2504 [1961].