

Kometenkopf dort liegt, wo ein p – n-Übergang die Versetzungslinie schneidet, wird durch schichtweises Abschleifen der Kristalle widerlegt. Dieses bewirkt lediglich eine Verkürzung der Doppel-Kometen, die jedoch stets symmetrisch bleiben. Daraus folgt, daß die Helligkeitsverteilung nicht durch eine veränderliche Cu-Konzentration längs einer Versetzungslinie sondern durch die sich an ihr einstellende Feldver-

teilung bestimmt wird. Diese Annahme wird bestätigt durch das Auftreten neuer Kometen oder das Verschwinden vorhandener, wenn die Feldverteilung im Kristall durch mechanisch erzeugte Sprünge oder durch zusätzliche UV-Anregung verändert wird.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Förderung dieser Arbeit durch Gewährung einer Sachbeihilfe.

Untersuchungen zur Auftreffwinkelabhängigkeit des Emissionskoeffizienten für Sekundärelektronen und der Zerstäubungsausbeute beim Ionenbeschuß zylindrischer Proben im Plasma

H. OECHSNER und W. R. GESANG

Physikalisches Institut der Universität Würzburg

(Z. Naturforsch. **24 a**, 1908–1914 [1969]; eingegangen am 26. September 1969)

Investigation of the Angular Dependence of the Secondary Electron Emission Coefficient and the Sputtering Yield by Ion Bombardment of Cylindrical Targets in a Plasma

The influence of the angle of incidence of low energy ions on the emission of secondary particles from solid surfaces can be investigated by using cylindrical targets in a low pressure plasma. It is shown that the distribution of the angle of incidence of the impinging ions becomes independent of plasma conditions and bombarding parameters, when the diameter of the Langmuir sheath around the target is sufficiently large compared with that of the cylindrical target. Experimental results on the influence of the angle of ion incidence on the secondary electron emission coefficient and the sputtering yield are reported for polycrystalline Mo bombarded with A⁺-ions from 300 to 900 eV.

Beim Ionenbeschuß von Festkörperoberflächen kommt es zu einer Reihe von Wechselwirkungsprozessen, die zur Emission von neutralen oder elektrisch geladenen Sekundärteilchen führen. Diese Vorgänge sind in einer Anzahl von Arbeiten in Abhängigkeit von der Beschußenergie sowie von der Target- und der Beschußteilchenart untersucht worden¹. Einen weiteren, für das Verständnis der ablaufenden Wechselwirkungsprozesse aufschlußreichen Parameter bildet der Auftreffwinkel der Beschußteilchen, dessen Einfluß bis jetzt jedoch wenig geklärt ist.

Im Bereich niederer Beschußenergien bis etwa 2 keV bietet es sich an, den Ionenbeschuß nach der sogenannten Sondenmethode vorzunehmen, wobei das Target nach Art einer negativ gepolten Sonde in ein hochreines Niederdruckplasma eintaucht. Bei der Sondenmethode ist zwar ein Beschuß unter einheitlichem siefem Winkel nicht möglich, trotzdem kön-

nen bei bestimmten experimentellen Anordnungen mit ihrer Hilfe Aussagen über Auftreffwinkeleffekte erhalten werden. Dies ergibt sich aus der Tatsache, daß beim Ionenbeschuß von zylindrischen Proben je nach Beschußstrom und Probenradius unterschiedliche Zerstäubungsausbeuten gemessen werden^{2,3}. Unter Ausnutzung dieses Effektes lassen sich Angaben darüber machen, in welchem Maße die Wechselwirkungsprozesse niederenergetischer Beschußteilchen mit Festkörperoberflächen vom Auftreffwinkel abhängig sind.

I. Variation des Auftreffwinkels beim Beschuß zylindrischer Proben

In einem quasineutralen Gasentladungsplasma bildet sich um eine nicht auf Plasmapotential befindliche Probe eine Raumladungsschicht aus, die das

Sonderdruckanforderungen an Dr. H. OECHSNER, Physikalisches Institut der Universität Würzburg, D-8700 Würzburg, Röntgenring 8.

¹ Vgl. z. B. M. KAMINSKY, *Atomic and Ionic Impact Phenomena on Metal Surfaces*, Springer-Verlag, Berlin 1965;

G. CARTER u. J. S. COLLIGON, *Ion Bombardment of Solids*, Heinemann Educational Books Ltd., London 1968.

² H. FETZ, *Ann. Phys.* **41**, 590 [1942].

³ H. OECHSNER, *Z. Naturforsch.* **21 a**, 859 [1966].



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

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

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

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

Plasma gegen das Feld der Probe abschirmt. Bei genügend negativem Probenpotential werden Elektronen und andere negativ geladene Plasmateilchen an der Schicht reflektiert. Die an den Schichtrand gelangenden positiven Plasmaionen werden dagegen zur Probenoberfläche hin beschleunigt, wo sie mit einer Beschlußenergie auftreffen, die der Potentialdifferenz zwischen Plasma und Probe entspricht.

Die Ionen aus dem Plasma erreichen die Schichtgrenze mit einer im allgemeinen nicht genau bekannten Verteilung der Richtung und der Beträge ihrer Geschwindigkeiten. Die Form dieser Verteilung wird im wesentlichen bestimmt durch die im Plasma auftretenden Potentialunterschiede, die durch den Einfluß der Wände und der ionenentziehenden Elektroden bedingt sind. Die Größe des vor einer ionenentziehenden Fläche im Plasma entstehenden Potentialabfalls ΔU_{pl} ist näherungsweise durch die Beziehung⁴

$$\Delta U_{pl} \approx k T_e / 2 e$$

gegeben (T_e Elektronentemperatur, k Boltzmann-Konstante, e Elementarladung). Bei den in Niederdruckplasmen vorliegenden Elektronentemperaturen von einigen 10^4 K ergeben sich für ΔU_{pl} Werte von mehreren Volt. Für Beschlußenergien von einigen 100 eV können daher die Ionenstartgeschwindigkeiten am Schichtrand durchaus einige Prozent der Auftreffgeschwindigkeiten an der Probenoberfläche betragen.

Zur Diskussion der Möglichkeiten, die an zylindrischen Beschlußproben eine Variation des Auftreffwinkels erlauben, muß zunächst kurz auf die Bewegung der Ionen in einer zylindersymmetrischen Raumladungsschicht eingegangen werden. Bei der Beschreibung der Ionenbahnen werden die Zylinderkoordinaten z , r , φ verwendet; die Größen an der Raumladungsschichtgrenze sind durch ein hochgestelltes L, die an der Probenoberfläche durch ein hochgestelltes D gekennzeichnet.

Legt man für den Feldverlauf in der Schicht das Schottky-Langmuirsche Raumladungsgesetz für Zylindergeometrie zugrunde, so lassen sich die Gleichungen für die Ionenbewegungen in der Raumladungsschicht explizit aufstellen und durch numerische Methoden integrieren. Zur Veranschaulichung der entstehenden Ionenbahnen sind in Abb. 1 Bahnkurven für Ionen verschiedener Anfangsenergie dargestellt. Im gezeigten Beispiel beträgt die in der

Schicht abfallende Beschlußspannung 500 V, für das in die Rechnung entscheidend eingehende Verhältnis zwischen dem Schichtradius r^L und dem Probenradius r^D wurde der Wert 10 gewählt. Die Kurven stellen die Projektion der Teilchenbahnen auf eine zur Zylinderachse senkrechte Ebene dar.

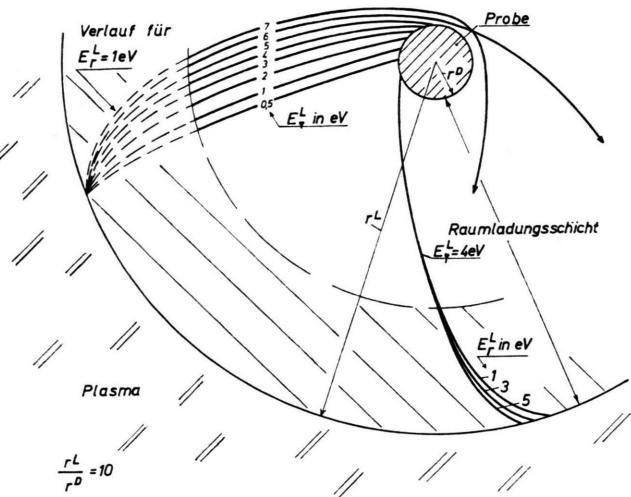


Abb. 1. Ionenbahnen in der zylindrischen Raumladungsschicht, berechnet für eine Schichtspannung von 500 V und ein Radiusverhältnis $r^L/r^D = 10$. Parameter sind die verschiedenen azimutalen Startgeschwindigkeiten entsprechenden Energiewerte E_φ^L am äußeren Schichtrand. Aus dem Verlauf der für $E_\varphi^L = 4$ eV gesondert eingezeichneten Bahnkurven für verschiedene radiale Startenergien E_r^L geht hervor, daß unterschiedliche Radialkomponenten der Startgeschwindigkeit die Form der Bahnkurven nur in der schraffierten Randzone der Raumladungsschicht merklich beeinflussen.

Die Diskussion der Bahnkurven zeigt, daß nach Durchlaufen einer in Abb. 1 angedeuteten Randzone die Größe der radial gerichteten Komponenten der Startgeschwindigkeiten keinen merklichen Einfluß mehr auf die Form der Ionenbahnen ausübt. Dagegen ist die azimutale Komponente der Startgeschwindigkeiten im gesamten Schichtbereich von entscheidendem Einfluß auf die Teilchenbahnen. Als Parameter ist daher in Abb. 1 die dieser Geschwindigkeitskomponente zugeordnete Anfangsenergie E_φ^L angegeben. Aus dem Bild kann entnommen werden, daß im betrachteten Beispiel bereits bei kleinen Werten für die azimutalen Startenergien E_φ^L die Ionen unter schiefem Winkel an der Probenoberfläche auftreffen und bei größeren Werten von E_φ^L die Raumladungsschicht wieder verlassen, ohne die Probe erreicht zu haben.

Der für die Bahnkurven entscheidende Zusammenhang zwischen der φ -Komponente der Startgeschwin-

⁴ R. L. F. BOYD, Proc. Phys. Soc. London A **201**, 329 [1950].

digkeit und dem Auftreffwinkel ergibt sich aus dem Drehimpulserhaltungssatz. Danach gilt für die φ -Komponente der Geschwindigkeiten an der Schichtgrenze und an der Probenoberfläche:

$$v_\varphi^D = \alpha v_\varphi^L \quad (1)$$

$$\text{mit } \alpha = r^L/r^D. \quad (2)$$

Bei Vernachlässigung der r - und z -Komponenten der Startgeschwindigkeit folgt bei hinreichend großen Beschußenergien aus Gl. (1) für den gegen die Oberflächennormale gemessenen Auftreffwinkel β die Beziehung

$$\sin \beta = \alpha (v_\varphi^L/v^D), \quad (3)$$

wobei v^D der durch die Beschußspannung gegebene Betrag der Auftreffgeschwindigkeit an der Probenoberfläche ist. Bei fester Beschußenergie ist der Auftreffwinkel also allein vom Radiusverhältnis α und der φ -Komponente der Ionengeschwindigkeit beim Eintritt in die Raumladungsschicht abhängig. Damit ergibt sich die Möglichkeit, durch Veränderung der Raumladungsschichtdicke oder des Proben durchmessers die Ionenauf treffwinkel zu variieren.

Für die Anwendung der dadurch gegebenen Meßmethode zur Untersuchung von Auftreffwinkeleffekten beim Ionenschuß von Festkörperoberflächen erhebt sich die Frage, welche Verteilung $f^D(v_\varphi^D)$ der φ -Komponenten der Auftreffgeschwindigkeiten sich aus der Verteilung $f^L(v_\varphi^L)$ der φ -Komponenten der Ionenstartgeschwindigkeiten ergibt. Wegen Gl. (1) hängt f^D im allgemeinen auch vom Radiusverhältnis α ab, d. h. es gilt $f^D(v_\varphi^D; \alpha)$.

Der Übergang von f^L zu f^D läßt sich in einfacher Weise veranschaulichen, wenn man als Modellverteilung die in Abb. 2 dargestellte Dreiecksverteilung benutzt. Hier nicht angeführte Überlegungen zeigen, daß diese Verteilung die charakteristischen Eigenschaften der in Niederdruckplasmen zu erwartenden Verteilung $f^L(v_\varphi^L)$ aufweist.

Der Verlauf von $f^D(v_\varphi^D; \alpha)$ für ein bestimmtes Radiusverhältnis α ergibt sich aus f^L nach Gl. (1) durch Streckung um den Faktor α . In Abb. 2 ist die aus der angenommenen Modellverteilung für den Fall $\alpha = 3$ entstehende Verteilung der azimutalen Geschwindigkeitskomponenten $f^D(v_\varphi^D; 3)$ an der Probenoberfläche dargestellt. Bei weiterer Erhöhung von α ist zu beachten, daß für v_φ^D eine obere Grenze existiert, die durch den Betrag v^D gegeben ist. Für $v_\varphi^D = v^D$ treffen die Ionen streifend auf die Zylinderfläche auf. Diesem Fall läßt sich für eine bestimmte

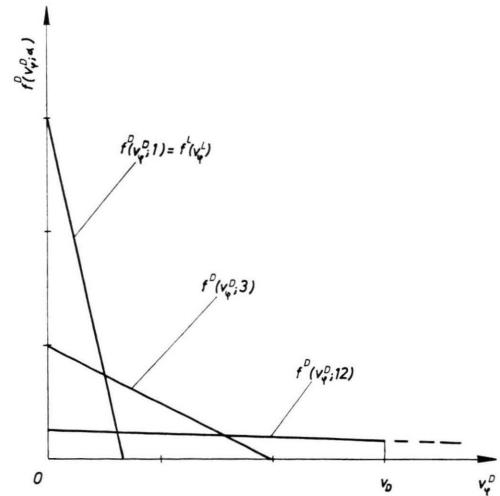


Abb. 2. Transformationsverhalten einer einfachen Modellverteilung $f^D(v_\varphi^D; \alpha)$ der azimutalen Ionengeschwindigkeiten beim Übergang von der äußeren Schichtgrenze zur Probenoberfläche. Parameter ist das Verhältnis α zwischen Schicht- und Probenradius. Bei $v_\varphi^D = v^D$ treffen die Ionen streifend auf die Probe auf.

Anfangsverteilung f^L ein α_R zuordnen, von dem ab ein immer größerer Anteil der einfallenden Ionen die Schicht wieder verläßt, ohne die Probe erreicht zu haben. Für $\alpha > \alpha_R$ wird die Verteilung f^D bei $v_\varphi^D = v^D$ abgeschnitten. Abbildung 2 zeigt, daß für einen angenommenen Wert von $\alpha = 12$ die betrachtete Modellverteilung $f^D(v_\varphi^D; 12)$ nur noch wenig von einer Rechteckverteilung abweicht. Bei weiterer Erhöhung des Radiusverhältnisses α verringert sich nur noch der Flächeninhalt, dagegen bleibt die Form der Verteilung praktisch unverändert.

Auf Grund dieser einfachen Betrachtungen ist zu erwarten, daß auch für andere Verteilungen f^L bei hinreichend großen α -Werten die Verteilung f^D und damit nach Gl. (3) die Auftreffwinkelverteilung asymptotisch eine von α unabhängige Form annimmt. Solche Endverteilungen sind durch den Produktansatz

$$f_\infty^D(v_\varphi^D; \alpha) = K(\alpha) G(v_\varphi^D) \quad (4)$$

darstellbar. Wie alle Verteilungen f^D unterliegt auch f_∞^D der sich aus Gl. (1) ergebenden Transformationsbedingung

$$f^D(v_\varphi^D; \alpha) = (1/\alpha) f^L(v_\varphi^D/\alpha). \quad (5)$$

Bildet man in Gl. (5) die partiellen Ableitungen nach v_φ^D und α , so ergibt sich eine partielle Differentialgleichung, die durch den Produktansatz von Gl. (4) separiert wird. Als allgemeine Lösung für die

Form der Endverteilung erhält man dann

$$f_\infty^D(v_\varphi^D; \alpha) = (\text{const}/\alpha) (v_\varphi^D/\alpha)^\lambda. \quad (6)$$

Dabei ist λ beliebig, lediglich negative λ scheiden wegen der dann bei $v_\varphi^D = 0$ vorhandenen Singularitäten aus. Dieses Ergebnis erlaubt es, die Anfangsverteilung f^L , die durch Streckung um einen hinreichend großen Faktor α schließlich in die Endverteilung f_∞^D übergeht und dem Spezialfall von $f^D(v_\varphi^D; \alpha)$ für $\alpha = 1$ entspricht, durch den allgemeinen Ansatz

$$f^L(v_\varphi^L) = \sum_\nu a_\nu (v_\varphi^L)^{\lambda_\nu} \quad (7)$$

zu beschreiben. Durch einen derartigen Potenzreihenansatz mit endlichen Koeffizienten a_ν und beliebigen positiven λ_ν lässt sich in der Umgebung von $v_\varphi^L = 0$ jede physikalisch sinnvolle Anfangsverteilung $f^L(v_\varphi^L)$ brauchbar annähern. Da sich der Koeffizient des ν -ten Gliedes beim Übergang von f^L zu f^D nach Gl. (5) jeweils um den Faktor $\alpha^{-(\lambda_\nu+1)}$ verkleinert, werden die Beiträge von Summengliedern mit großen Exponenten λ_ν stärker unterdrückt. Da $\lambda_\nu = 0$ als kleinster Exponent möglich ist, erhält man für große α als Endverteilung

$$f_\infty^D(v_\varphi^D; \alpha) = \text{const}/\alpha. \quad (8)$$

Glieder mit $\lambda_\nu > 0$ könnten sich nur durchsetzen, wenn f^L für $f_\varphi^L = 0$ selbst Null ist. Bei den in räumlich begrenzten Plasmen vorliegenden Bedingungen besteht jedoch keine Veranlassung, einen solchen Ausnahmefall anzunehmen.

Nach diesen Überlegungen zur Verteilung der azimutalen Komponenten der Auftreffgeschwindigkeiten ist nun die ihr zugeordnete Verteilung der Auftreffwinkel zu betrachten. Nach Gl. (3) lautet die f_∞^D entsprechende Endverteilung der Auftreffwinkel β

$$h_\infty(\beta; \alpha) = (\text{const}/\alpha) v^D \cos \beta. \quad (9)$$

Für den Mittelwert $\bar{\beta}_\infty$ der durch Gl. (9) gegebenen Auftreffwinkelverteilung bei großen Radiusverhältnissen ergibt sich

$$\bar{\beta}_\infty = \frac{1}{2} \pi - 1 \approx 33^\circ. \quad (10)$$

Berechnet man darüber hinaus für die in Abb. 2 betrachtete Modellverteilung den mittleren Auftreffwinkel $\bar{\beta}$ in Abhängigkeit von dem auf α_R normierten Radiusverhältnis α , so erhält man den in Abb. 3 dargestellten Verlauf. $\bar{\beta}$ steigt mit α/α_R zunächst sehr rasch an und hat sich bei $\alpha/\alpha_R \approx 10$ bereits stark dem Wert $\bar{\beta}_\infty$ angenähert. Ähnliche Verhältnisse

sind auch für die bei Experimenten vorliegenden Anfangsverteilungen zu erwarten.

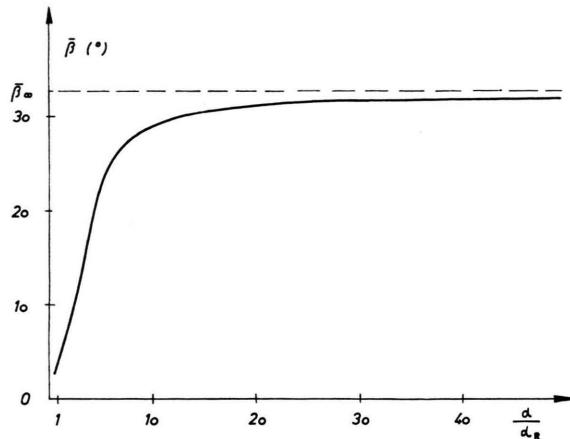


Abb. 3. Für die Modellverteilung aus Abb. 2 berechneter Verlauf des mittleren Ionenauf treffwinkels $\bar{\beta}$ in Abhängigkeit des auf α_R normierten Radiusverhältnisses α . Vom Radiusverhältnis α_R ab verläßt ein immer größer werdender Ionenanteil wieder die Schicht, ohne die Probe erreicht zu haben.

Aus den bisherigen Überlegungen lässt sich folgendes entnehmen: Die Messung eines Effektes $A(\beta)$, der durch Ionenbeschluß hervorgerufen wird und vom Ionenauf treffwinkel β abhängt, ergibt an zylindrischen Beschlußproben einen vom Radiusverhältnis abhängigen Wert $\bar{A}(\alpha)$. Bei großen Radiusverhältnissen nähert sich $\bar{A}(\alpha)$ einem Grenzwert \bar{A}_∞ , der sich aus der Endverteilung h_∞ durch Mittelwertbildung ergibt:

$$\bar{A}_\infty = \int_0^{\pi/2} h_\infty(\beta; \alpha) A(\beta) d\beta / \int_0^{\pi/2} h_\infty(\beta; \alpha) d\beta, \quad (11)$$

wobei die Integration von 0 bis $\pi/2$ geht, da die Beschlußteilchen höchstens streifend auftreffen können. Aus \bar{A}_∞ allein kann natürlich nicht auf die Winkelabhängigkeit des Effektes A geschlossen werden. Wenn aber gleichzeitig der Meßwert $A(0)$ bei senkrechtem Beschluß bekannt ist, dann gibt der Quotient $\bar{A}_\infty/A(0)$ durchaus Anhaltspunkte über die β -Abhängigkeit von A . Dies ist insbesondere der Fall, wenn der untersuchte Effekt in dem durch die Variation des Radiusverhältnisses erfaßbaren Winkelbereich starken Veränderungen unterliegt.

II. Meßanordnung

Für Ionenbeschlußexperimente nach der Sondenmethode weisen elektrodenlose Hochfrequenz-Niederdruckplasmen wegen ihres hohen Reinheitsgrades

erhebliche Vorteile auf. Experimentelle Untersuchungen zur Nachprüfung der Gültigkeit der im vorangegangenen Abschnitt enthaltenen Überlegungen wurden daher in einer durch induktive Ankopplung erzeugten Hochfrequenz-Ringentladung durchgeführt, der zur Erhöhung der Trägerdichte ein statisches Quermagnetfeld geeigneter Größe^{5, 6} überlagert war. Bei Arbeitsdrucken um 10^{-4} Torr ließen sich Trägerdichten um 10^{10} cm^{-3} erreichen; die Elektronentemperaturen lagen in der Größenordnung von 70 000 °K.

Von den beim Ionenbeschuß von Festkörperoberflächen ablaufenden Wechselwirkungsprozessen kommt der Auslösung von Sekundärelektronen und der Zerstäubung des Beschußmaterials besonderes Interesse zu.

Zur Bestimmung des Sekundärelektronenemissionskoeffizienten wurde der ins Plasma eintauchenden Beschußprobe eine Mehrgitteranordnung gegenübergesetzt, deren prinzipieller Aufbau in Abb. 4 dargestellt ist.

Das Eintrittsgitter 1 liegt gegenüber dem Plasma auf schwach negativem Potential und soll bereits die Hauptmenge der Plasmalelektronen abhalten, während das positiv vorgespannte Gitter 2 sämtliche Plasmationen zurückhält. Gitter 3 ist so stark negativ gegen das Plasma, daß die restlichen Plasmalelektronen völlig abgebremst werden, die durch das Feld in der Langmuir-Schicht an der Probe beschleunigten Sekundärelektronen jedoch zum Auffänger gelangen können.

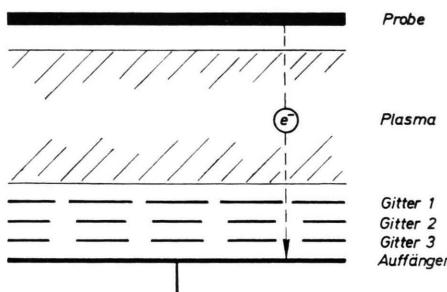


Abb. 4. Prinzipielle Anordnung zur Messung der an der Probe ausgelösten Sekundärelektronen.

Eine Abschätzung zeigt, daß bei geeigneter Auswahl der Gitterdurchlässigkeiten Störungen durch die an den Gittern ausgelösten Sekundärelektronen hinreichend klein bleiben. Mit Hilfe eines Ablenkagnetfeldes kann zwischen den an der Beschußprobe ausgelösten Sekundärelektronen und emittierten negativen Ionen unter-

⁵ B. PFEIFFER, J. Appl. Phys. **37**, 1624, 1628 [1966].

⁶ H. OECHSNER, unveröffentlichter Laborbericht, Physikalisches Institut Würzburg 1968.

schieden werden. Der Abstand zwischen der Beschußprobe und dem Eintrittsgitter der Meßanordnung betrug einige cm und war damit klein gegen die Relaxationslänge und die mittlere freie Weglänge der Sekundärelektronen im Plasma.

Zur Ermittlung der Zerstäubungsausbeute N , d. h. der Anzahl der Festkörperteilchen, die pro einfallendem Ion im Mittel die Beschußprobe verlassen, wurde eine im Vakuum arbeitende elektrische Mikrowaage benutzt, an die die Beschußproben unmittelbar angehängt werden. Die Waage arbeitet nach dem Drehspulprinzip und erreicht bei einer Belastung von ca. 3 g eine Empfindlichkeit von 10^{-5} g.

III. Meßergebnisse und Diskussion

a) Sekundärelektronenausbeute

Mit der beschriebenen Meßanordnung wurde die Sekundärelektronenausbeute an ebenen Molybdänproben, d. h. bei senkrechtem Einfall, sowie beim Ionenbeschuß von dünnen Molybdändrähten für Radiusverhältnisse $\alpha > 10$ gemessen. Als Beschußteilchen dienten einfach positiv geladene Argon- und Kryptonionen. Die Beschußenergie wurde zwischen 300 und 900 eV variiert. Die für den senkrechten Ioneneinfall erhaltenen Ergebnisse stimmen innerhalb 20% mit den von HAGSTRUM⁷ erhaltenen Werten überein. In Anbetracht des starken Einflusses von Oberflächenverunreinigungen ist diese Übereinstimmung als gut zu bezeichnen. Aus ihr ergibt sich der Hinweis, daß mit den bei der Sondenmethode erreichbaren Beschußstromdichten von mehreren mA/cm^2 eine brauchbare Oberflächenreinheit der Beschußproben erzielt wird. Wie die Meßergebnisse von Hagstrum zeigen auch unsere Messungen, daß in dem untersuchten Energiebereich der Sekundärelektronenemissionskoeffizient nur wenig von der Beschußenergie abhängt.

Bezieht man die an Drähten gemessenen Emissionskoeffizienten γ_{Dr} auf die entsprechenden Werte $\gamma(0)$ bei senkrechtem Beschuß, so ergibt sich, daß γ_{Dr} im Mittel das 1,5-fache von $\gamma(0)$ beträgt. Die Quotienten $\gamma_{Dr}/\gamma(0)$ bei Beschuß mit A^+ und Kr^+ sind in Abb. 5 als Funktion der Beschußenergie aufgetragen.

Aus den wenigen bisher vorliegenden Meßergebnissen zum Einfluß des Ionenauf treffwinkels β auf

⁷ H. D. HAGSTRUM, Phys. Rev. **104**, 672 [1956].

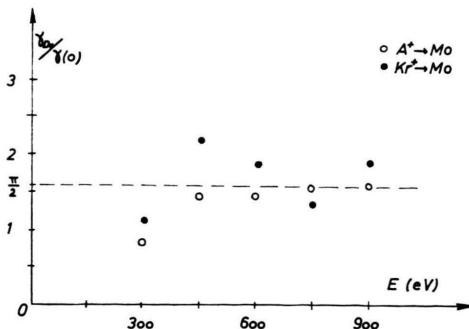


Abb. 5. Verhältnis der bei großen Radiusverhältnissen α gemessenen Sekundärelektronenausbeute γ_{Dr} für Molybdän zum entsprechenden Wert $\gamma(0)$ bei senkrechtem Ionenbeschuss als Funktion der Beschussenergie E .

den Sekundärelektronenemissionskoeffizienten γ ergibt sich für polykristalline Proben im Bereich bis zu einigen zehn Winkelgrad in erster Näherung der Zusammenhang

$$\gamma(\beta) \sim 1/\cos \beta. \quad (12)$$

Setzt man diese Beziehung für $A(\beta)$ in Gl. (11) ein, so erhält man

$$\bar{\gamma}_\infty = \gamma(0) \cdot \pi/2. \quad (13)$$

Aus Abb. 5 läßt sich entnehmen, daß sich die experimentell bestimmten Ausbeutequotienten $\gamma_{Dr}/\gamma(0)$ in Übereinstimmung mit Gl. (13) für große Radiusverhältnisse gut um den Wert $\pi/2$ anordnen. Dieses Ergebnis zeigt, daß auch bei niedrigen Beschussenergien die Auftrittswinkelabhängigkeit des Sekundärelektronenemissionskoeffizienten an polykristallinen Metalloberflächen in guter Näherung durch den in Gl. (12) dargestellten Zusammenhang beschrieben wird.

b) Zerstäubungsausbeute

Der zweite Prozeß, dessen Abhängigkeit vom Ionenauftrittswinkel mit Hilfe der in Abschnitt I diskutierten Meßmethode untersucht wurde, ist die beim Ionenbeschuss erfolgende Emission von schweren Probenteilchen, d. h. die Festkörperzerstäubung. Mißt man bei Verwendung zylindrischer Proben die Zerstäubungsausbeute N von polykristallinem Molybdän bei Beschuß mit Argonionen von 300 eV in Abhängigkeit vom Radiusverhältnis, so ergibt sich die in Abb. 6 dargestellte Kurve.

Während im Bereich kleiner Radiusverhältnisse bis etwa $\alpha = 4$ ein rascher Anstieg von N mit wachsendem α erfolgt, weisen die bei größerem α unter

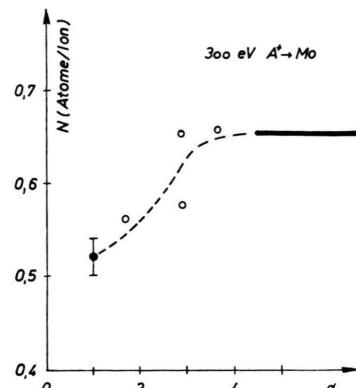


Abb. 6. Zerstäubungsausbeute N beim Beschuß von polykristallinen Molybdänproben mit A^+ -Ionen von 300 eV in Abhängigkeit vom Radiusverhältnis α . Der Wert für $\alpha=1$ und die für $\alpha > 4$ eingezeichnete Gerade stellen Mittelwerte aus zahlreichen Einzelmessungen dar.

konstanten Meßbedingungen ermittelten Ausbeuten praktisch keine Abhängigkeit vom jeweils eingestellten Wert des Radiusverhältnisses mehr auf. Die oberhalb $\alpha = 4$ eingezeichnete Gerade ergab sich durch Ausgleichsrechnung aus einer größeren Zahl von Meßpunkten. Der mittlere quadratische Fehler zwischen der eingezeichneten Geraden und den Meßpunkten liegt bei 2%.

Die Kurve aus Abb. 6 gleicht in ihrem Verlauf der in Abb. 3 aufgetragenen Abhängigkeit des mittleren Ionenauftrittswinkels $\bar{\beta}$ von dem auf den kritischen Wert α_R bezogenen Radiusverhältnis α , die sich aus der in Abb. 2 betrachteten Dreiecksverteilung ergab. Dieser Befund zeigt, daß in dem mit unserer Meßmethode erfaßbaren Auftrittswinkelbereich bis etwa 35° die Zerstäubungsausbeute N mit dem Ionenauftrittswinkel β monoton ansteigen muß.

Der Quotient aus der α -unabhängigen Zerstäubungsausbeute N_{Dr} bei großen Radiusverhältnissen und dem Wert $N(0)$ für senkrechten Ioneneinfall beim Beschuß großflächiger ebener Proben stellt ein Maß für die Auftrittswinkelabhängigkeit der Zerstäubungsausbeute N dar. Ermittelt man das Verhältnis $N_{Dr}/N(0)$ für polykristallines Molybdän bei verschiedenen Beschußenergien, so ergeben sich die in Tab. 1 zusammengestellten Werte. Zusätzlich sind die Ausbeuten $N(0)$ für senkrechten Beschuß aufgeführt.

Im Bereich von Beschußenergien unterhalb 1 keV liegen bis jetzt zur Auftrittswinkelabhängigkeit der Zerstäubung lediglich Untersuchungen von Wehner

Beschußenergie (eV)	$N(0)$ (Atome/Ion)	$N_{Dr}/N(0)$	$\bar{N}_{\infty}/N(0)$
300	0,52	1,3	
500	0,93	1,25	
700	1,23	1,1	

Tab. 1. Zerstäubungsausbeute N an ebenen und drahtförmigen Molybdänproben beim Beschuß mit A^+ -Ionen.

vor, die unter anderem eine Meßkurve für den Beschuß von Molybdän mit A^+ -Ionen von 500 eV enthalten⁸. Wertet man diese Meßkurve and Hand von Gl. (11) numerisch aus, so findet man, daß

⁸ G. K. WEHNER, Annual Report No. 2136 [1960], General Mills, Research Department.

bei dieser Beschußenergie die bei großen Radiusverhältnissen gemessene Zerstäubungsausbeute um 25% über der bei senkrechtem Beschuß liegen sollte.

An Hand der angeführten experimentellen Ergebnisse wird deutlich, daß die beschriebene Meßmethode ein einfaches Verfahren darstellt, um Auf treffwinkeleffekte beim Ionenbeschuß von Festkörperoberflächen zu untersuchen. Daß sich unsere Ergebnisse in das durch die bisher vorliegenden Meßergebnisse entstehende Bild gut einfügen, unterstreicht die Brauchbarkeit des Verfahrens.

Herrn Prof. Dr. W. HINK gilt unser Dank für sein förderndes Interesse an dieser Arbeit. Herrn Prof. Dr. H. FETZ verdanken wir manchen wertvollen Hinweis.

Diffusion von gelöstem Wasserstoff und Deuterium in flüssigem Ammoniak

R. HAUL und E. PUTTBACH

Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie der Technischen Universität Hannover

(Z. Naturforsch. 24 a, 1914—1922 [1969]; eingegangen am 24. September 1969)

Diffusion coefficients of H_2 and D_2 in liquid NH_3 were determined from rates of solution at constant partial pressure of the gases (9 atm) in the range -60 to $+10$ °C. $D_0(H_2) = 9.4 \pm 0.4$; $D_0(D_2) = 7.4 \pm 0.4$ cm^2/sec ; $\Delta E(H_2) = 2090 \pm 30$; $\Delta E(D_2) = 2030 \pm 30$ cal/mole. The mechanism of diffusion and the isotope effects are discussed on the basis of the structure of liquid NH_3 .

Der Isotopenaustausch zwischen Wasserstoff und flüssigem Ammoniak ist durch einen großen und stark temperaturabhängigen Gleichgewichtstrennfaktor ausgezeichnet¹. Durch geeignete Katalysatoren — insbesondere gelöstes Kaliumamid — kann die Austauschgeschwindigkeit so weit erhöht werden, daß diese Reaktion für die technische Deuteriumanreicherung von Interesse ist². Wie reaktionskinetische Untersuchungen zeigen, ist die katalytische Aktivität des Kaliumamids so groß, daß die Austauschgeschwindigkeit durch Transportvorgänge in der flüssigen Phase begrenzt wird³.

In diesem Zusammenhang wurde bereits in einer früheren Arbeit die Selbstdiffusion in flüssigem Ammoniak untersucht^{4, 5}. Im folgenden wird über

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. R. HAUL, Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie der Technischen Universität Hannover, D-3000 Hannover, Callinstr. 46.

¹ J. BIGELEISEN, in: Proc. Intern. Sympos. on Isotope Separation, North Holland Publ. Comp., Amsterdam 1958.

² B. LEFRANÇOIS, J. M. LERAT u. E. ROTH, in: Proc. 3. U.N. Intern. Conf. Peaceful Uses Atomic Energy, Genf 1964, 12, 382 [1965]. — S. WALTER u. U. SCHINDEWOLF, Chem. Ing. Techn. 37, 1185 [1965].

die Diffusion von gelöstem Wasserstoff und Deuterium berichtet. Dabei interessiert das untersuchte System nicht nur vom Standpunkt der Deuterium-Anreicherung, sondern auch im Zusammenhang mit allgemeineren Fragestellungen bei der Diffusion gelöster Gase in Flüssigkeiten sowie dem Auftreten von Isotopieeffekten bei Transportvorgängen in Flüssigkeiten. Hierzu liegen bisher relativ wenige Messungen mit ausreichender Genauigkeit und über einen hinreichend großen Temperaturbereich vor.

1. Meßprinzip

Diffusionskoeffizienten gelöster Gase können entweder aus der zeitlichen Änderung der Konzentra-

³ R. HAUL, H. IHLE u. H. SCHIERHOLZ, Chem. Ing. Techn. 33, 731 [1961]. — P. J. BOURKE, Trans. Inst. Chem. Eng. London 39, 280 [1961]. — K. BAR-ELI u. F. S. KLEIN, J. Chem. Soc. London 1962, 1378.

⁴ R. HAUL u. TH. DORFMÜLLER, Z. Naturforsch. 19 a, 100 [1964].

⁵ R. HAUL u. TH. DORFMÜLLER, Ber. Nr. 38 P.C. Kernforsch.-Anlage Jülich 1965.