

Massenspektrometrie am negativen Glimmlicht einer zylindrischen Hohlkathode

M. PAHL, W. LINDINGER und F. HOWORKA

Institut für Atomphysik der Universität Innsbruck, Austria

(Z. Naturforsch. 27 a, 678–692 [1972]; eingegangen am 29. November 1971)

Mass Spectrometric Studies of the Negative Glow of a Cylindrical Hollow Cathode Discharge

Positive ions were extracted from the negative glow (NG) of a cylindrical hollow cathode discharge (h.c.d.) through a plane sampling probe (diameter 1 mm, orifice dia. 50 μ m, Molybdenum) and analyzed in a 60° mass spectrometer. The discharge was operated in pure Argon with an admixture of about 0.1% of H₂O. The principal ions were Ar⁺, Ar⁺⁺, Ar₂⁺, ArH⁺, H₂O⁺ and H₃O⁺. The individual ion currents were measured as functions of the probe potential U_b , at different discharge currents (2–7 mA) and of the gas pressure (0,05–0,5 torr).

The reaction scheme for the production and conversion of these ions in the NG could be established.

In general, the ions were extracted from the axis of the h.c.d. When the sampling probe was mounted excentrically (3 mm out of the axis), the ratio of secondary to primary ions was higher in the axis.

At probe potentials above +15 v referred to anode no ions from the NG reached the probe, but electrons were accelerated so that ionization of the neutral gas could arise in and behind the orifice. The Ar⁺⁺ current as a function of U_b together with other results suggested the presence of very fast electrons (energy > 100 v) in the sampling orifice. They could be identified as electrons from the cathode fall region which were scattered into the orifice.

Studies of the ion currents from Ar–H₂ mixture proved the sampling probe suitable as an electron impact ion source.

Einleitung

Das Hohlkathodenphänomen bei Niederdruckentladungen ist altbekannt^{1–5}, und zylindrische Hohlkathoden (ZHKn) werden seither in der Atom-spektroskopie als besonders leistungsfähige Lichtquellen verwendet. Über den Mechanismus dieser eigenartigen Entladungsform liegen verschiedene Spezialuntersuchungen vor, insbesondere an HKn aus ebenen parallelen Platten^{6–9}, weil für diese Geometrie einfachere theoretische Ansätze ausreichen als bei Zylindergeometrie^{10–13}. Für eine *zylindrische* HK existiert noch keine Theorie, die in ähnlichem Umfang „befriedigen“ kann wie die der stationären positiven Niederdruck-Säule^{14–17}.

Im Inneren einer zylindrischen Hohlkathode (ZHK) bestehen praktisch nur der Kathodenfall (KF) und das negative Glimmlicht (NG). Weitere Entladungsteile sind bis auf einen schwachen Anodenfall unterdrückt, wenn der Abstand zwischen Kathode und Anode kleiner ist als die mittlere freie Weglänge für ionisierende Stöße. Das NG bildet angenähert einen leuchtenden Zylinder mit ziemlich scharfer Grenze r_0 gegen den KF. *Innerhalb* des NG existiert in Achsenrichtung nur ein sehr kleiner Potentialgradient $\partial V/\partial z$ (in Argon unter unseren

Versuchsbedingungen ≤ 1 Volt/cm), das Querprofil $V(r)$ weist für $r \leq r_0$ ebenfalls nur eine geringe radiale Struktur auf, bei höheren Drucken eine ausgeprägte Senke in der Achse $r = 0$ (s. Abb. 4a, b, c).

Das HK-Phänomen hängt bekanntlich mit den — im Vergleich zu linearen Entladungen — minimalen Trägerverlusten durch Diffusion zusammen, die sich nur in z -Richtung auswirken können. Man hat also hier vorwiegend nur mit Verlusten durch *Volumenrekombination* zu rechnen. In einer ZHK stellt somit das NG ein stationär *eingeschlossenes* Plasma dar, in dem sich eine Mehrzahl von Elementarprozessen (Bildung, Umwandlung und Vernichtung von Ladungsträgern) abspielt. Der Plasmaeinschluß ist dabei ohne besondere Maßnahmen, wie z. B. ein äußeres Magnetfeld, von selbst gegeben, so daß sich die ZHK auch für Untersuchungen über Plasmainstabilitäten eignet.

Im folgenden berichten wir über spezielle massenspektrometrische Versuche am stationären NG in ZHKn. Damit sollen einmal die mit dem Anschluß eines Massenspektrometers verbundenen Probleme geklärt, sodann Aussagen über Elementarprozesse in einer HK-Entladung in Ar erhalten und ferner noch experimentelle Beiträge zum ZHK-Phänomen geliefert werden.



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.

A. Extraktion von Ladungsträgern aus dem negativen Glimmlicht (NG)

1. Lochsonde (LS)

Bei älteren massenspektrometrischen Untersuchungen an der stationären positiven Niederdrucksäule¹⁸⁻²³ konnte die Methode der ambipolaren Effusion auf bekannter theoretischer Grundlage entwickelt werden¹⁴⁻¹⁶. Mangels einer ausreichend quantitativen Theorie über die ZHK war es für unsere Zwecke erforderlich, eine Reihe von Daten über die Elektronenenergie sowie die Trägerdichte- und Potentialverteilung im NG zu kennen. Hierzu wurden eigene experimentelle Untersuchungen, größtenteils mit Sonden, ausgeführt, deren Ergebnisse als Ganzes über den Rahmen der Massenspektrometrie hinausgehen und daher gesondert veröffentlicht werden²⁴.

Die Extraktion von Ladungsträgern erfolgt durch eine, vorerst achsenzentrierte, metallische Lochblende (Molybdän oder Wolfram, $\varnothing \approx 50 \mu$, Wandstärke 10μ) in der elektrisch isolierten Bodenfläche der HK, die zugleich als Vakuumabschluß dient²⁵.

(Bei Verwendung einer gläsernen Lochblende²¹ wird die Justierung sehr umständlich. Außerdem wirken sich Niederschläge aus zerstäubtem Kathodenmaterial störend aus²⁶.)

Das Molybdänplättchen ist in Abänderung zu einer früher verwendeten Anordnung²⁶ mit einer kalottenförmig angeschliffenen Glasplatte abgedeckt bis auf ein konzentrisches Kreisloch ($\varnothing \approx 1 \text{ mm}$) um die Extraktionsöffnung (Abb. 1). Diese Anordnung wird als *Lochsonde* (LS) benützt, d. h. der Strom i_{LS} auf die freie Metallfläche und die — um Größenordnungen kleineren — Ströme i_{\pm} der extrahierten Ladungsträger können getrennt gemessen werden.

Abb. 2 zeigt ein Beispiel von gemessenen Sondenkennlinien, d. h. Gesamtstrom i_{LS} auf die LS mit

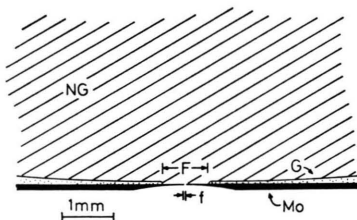


Abb. 1. Schnitt durch die Lochsonde LS. F: Durchmesser der LS = 1 mm; f: Durchmesser der Extraktionsöffnung = 50μ ; NG: negatives Glimmlicht; G = Glasabdeckung; Mo: Molybdänplättchen.

zugleich extrahierten Elektronen- bzw. Ionenströmen (i_- bzw. i_+) in Abhängigkeit vom Potential U_b der LS, bezogen auf Anodenpotential U_A . Diese Messungen sind ohne Massenspektrometer mit einer HK nebst angeschlossenem Trägerextraktionssystem (ähnlich wie in Abb. 5 schematisch angegeben) ausgeführt worden. Zur Aufnahme der LS-Kennlinien ohne Massentrennung wurden die positiven, bzw. negativen Ladungsträger in eine geerdete Kreislochblende ($\varnothing = 3 \text{ mm}$) hinter dem Zylinder L_4 in Abb. 5 fokussiert und trafen auf einen nachstehend montierten Auffänger (beides in Abb. 5 nicht enthalten).

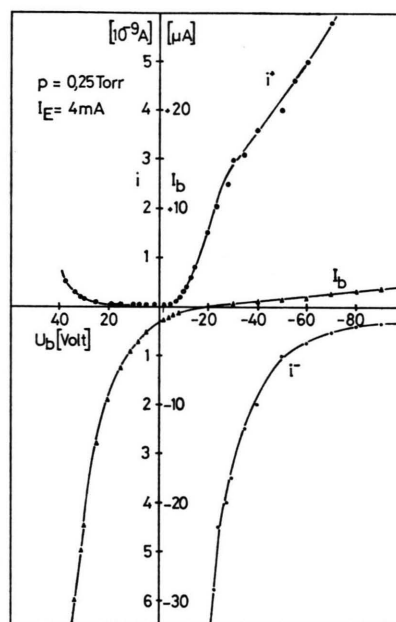


Abb. 2. Gesamtstrom I_b auf die LS sowie positiver Ionenstrom i_+ und Elektronenstrom i_- hinter der LS gemessen ($p = 0,25 \text{ Torr}$, $I_E = 4 \text{ mA}$).

Die einzelnen Strom-Spannungskurven in Abb. 2 verlaufen erwartungsgemäß, mit Ausnahme des Wiederanstieges des positiven Ionenstromes i_+ bei $U_b > U_A$ sowie des verbleibenden restlichen Elektronenstromes i_- bei stark negativem LS-Potential. Ersterer rührt — wie später gezeigt wird — von ionisierenden Stößen beschleunigter Elektronen aus dem Glimmlicht (NG) in und hinter der LS her, der Reststrom von i_- stellt den Anteil an Fallraumelektronen dar, der aus dem NG heraus in die LS hineingestreut worden ist.

Wenn die LS auf „Floating-Potential“ liegt ($U_b = U_f$), so verschwindet der Sondenstrom i_{LS}

und die Beträge von i_+ und i_- sind gleich. Bei den Untersuchungen mit Massenspektrometer erfolgte die Feststellung des Floating-Potentials stets über $i_{LS} = 0$ mit einer Meßgenauigkeit von $\pm 10^{-8}$ A.

2. Energieverteilung der extrahierten Ladungsträger

Mittels eines zusätzlich vor dem Auffänger angebrachten Kreuzgitters²¹ konnte noch ein variables Gegenfeld erzeugt und damit die Energieverteilung der extrahierten Ionen, bzw. Elektronen ausgemessen werden. Die Energiebreite (90%) für den Ionenstrom im untersuchten Druck- und Entladungsstrombereich ($p = 0,05$ bis $0,5$ Torr; $I_e = 2$ bis 7 mA) war mit 10 bis 15 eV am schmalsten, wenn die LS annähernd auf U_f lag.

Abb. 3 enthält zwei Meßbeispiele von reduzierten Bremskurven des totalen Ionenstromes, bei verschiedener Einstellung des LS-Potentials U_b . Man erkennt zunächst, daß — wie zu erwarten — die Verteilung mit stärkerem Ionenziehfeld im Plasma (U_b negativer) breiter und damit für massenspektrometrische Zwecke ungünstiger wird. Die Fußenden der beiden Verteilungskurven liegen um einen Gegenspannungswert von 68 Volt auseinander, der mit der Differenz ΔU_b des LS-Potentials übereinstimmt. Damit ist erwiesen, daß die extrahierten Ionen aus dem Plasma stammen, wenn $U_b \leq U_f$ eingestellt wird. Im Massenspektrometer konnte ein gleiches Bremsgitter ebenfalls vor dem Auffänger angebracht und die Energieverteilung jeder getrennten Ionensorte einzeln untersucht werden. Dabei ergab sich, daß die Energie-Verteilungskurven — wie schon früher beobachtet²¹ — von Ar^+ , Ar^{++} , Ar_2^+ , ArH^+ , H_2O^+ , H_3O^+ im Sinne der verschiedenen Ionenbeweglichkeiten gegeneinander verschoben sind. Diese Resultate wurden nach Ent-

fernen des Bremsgitters durch die Ausmessung der Flankenbreite der einzelnen Massenlinien noch zusätzlich überprüft und bestätigt. Zur Unterdrückung einer Energiediskriminierung der einzelnen Ionensorten erfolgten die Ionenstrommessungen im Massenspektrometer jeweils mit „Optimierung“ (Nachstellen der Potentiale von L_1 und L_3 im Beschleunigungssystem auf maximalen Ionenstrom).

Die Energiebreite der extrahierten Elektronen (nach entsprechender Umpolung des ionenoptischen Systems gemessen) hat unter gleichen Bedingungen denselben Betrag wie bei der Extraktion positiver Ionen (10 – 15 eV), jedoch sind mit einem kleinen Stromanteil von rd. 1% stets noch sehr schnelle Elektronen nachweisbar, deren Energie innerhalb der Größenordnung des KF (300 – 400 eV) liegt. Es handelt sich dabei zweifelsfrei um energiereiche Elektronen aus dem KF, die innerhalb des NG durch elastische Stöße in die z -Richtung auf die LS hin gestreut werden und durch die sehr kleinen Potentialgradienten keine elektrische Ablenkung aus dem NG heraus mehr erfahren. Am Auftreten und Verhalten mehrfach geladener Ionen (Ar^{++} , Ar^{+++}) läßt sich ebenfalls der Nachweis gestreuter Fallraumelektronen im NG erbringen (s. Abschnitt II.3). Im Vergleich zu Ergebnissen anderer Autoren am NG linearer Gasentladungen²⁷ ist der Anteil der Fallraumelektronen in der ZHK — entsprechend deren Geometrie — wesentlich höher. Eigene Sondennmessungen innerhalb des NG in der ZHK²⁴ zeigen, daß auch hier zwei niederenergetische Gruppen von Elektronen mit verschiedenen Temperaturen (einige $1/10$ eV und wenige eV) existieren, wie sie aus linearen Entladungen vielfach bekannt sind^{28,29}. Die Dichte dieser beiden Elektronengruppen überwiegt gegenüber den Fallraumelektronen um mehrere Größenordnungen.

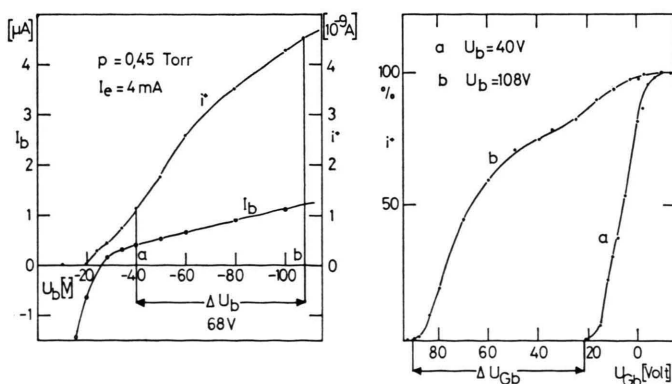


Abb. 3. Reduzierte Bremskurven des totalen Ionenstromes i^+ aufgenommen bei zwei verschiedenen Einstellungen des LS-Potentials U_b . (a) $U_b = -40$ V, (b) $U_b = -108$ V.

4. Potentialverteilung in der zylindrischen Hohlkathode (ZHK)

Für die Extraktion der Ionen aus dem NG und deren weitere Analyse mit einem Massenspektrometer ist eine gewisse Kenntnis der Potentialverteilung $V(z)$ und $V(r)$ erforderlich. Wir geben daher an dieser Stelle den Potentialverlauf über Länge und Querschnitt der ZHK an repräsentativen Beispielen aus umfangreichen eigenen Spezialuntersuchungen wieder²⁴, bei denen auch Trägerdichten und Elektronentemperaturen gemessen worden sind.

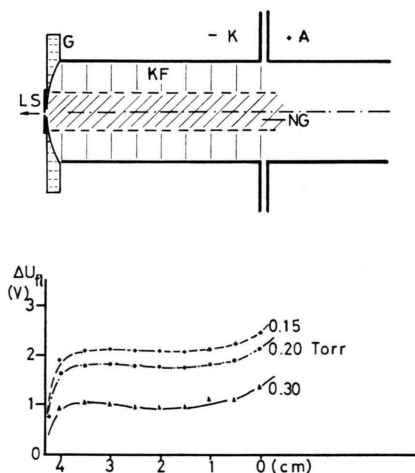


Abb. 4a. Floating-Potential-Differenz ΔU_f zwischen der LS und einer in der Achse ($r = 0$) verschiebbaren Zylindersonde.

Abbildung 4a zeigt ein Längsprofil $V(z)$, in der Achse $r = 0$, gemessen als Floating-Potentialdifferenz (ΔU_f) zwischen der LS und einer, in der z -Richtung verschiebbaren, Zylindersonde. Der schwach ausgeprägte Potentialbuckel vor der LS wird nur beobachtet, wenn beide Sonden jeweils auf U_f liegen. (Er tritt nicht auf, wenn die LS fest an die Anode angekoppelt wird. Der sehr flache Verlauf von $V(z)$ besteht jedoch auch dann allgemein bei allen verwendeten Drücken und Entladungsströmen.) Der steilere Potentialabfall unmittelbar vor der LS dürfte mit der Ausbildung einer Raumladungsschicht zusammenhängen.

Abbildung 4b enthält einige Beispiele für den radialen Potentialverlauf $V(r)$ im NG, wie er aus Sondenmessungen bestimmt worden ist. Mit steigendem Entladungsstrom I_E nimmt die Kathodenfalldicke $d = R - r_0$ ab, ebenso bei Erhöhung des

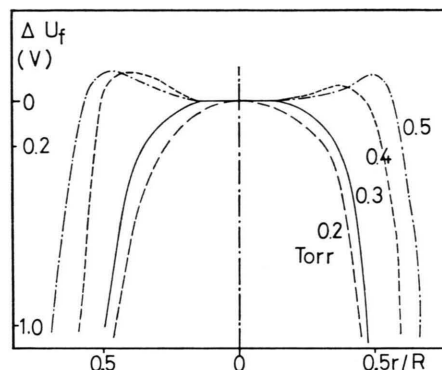


Abb. 4b. Radialer Potentialverlauf $\Delta U_f(r)$ normiert auf $U_f(0)$ aus Sondenmessungen mit p als Parameter bei $I_E = 6$ mA (Schreiberregistrierung).

Gasdruckes p . $V(r)$ besitzt in Achsennähe keinen merklichen Gradienten mehr, unter dessen Wirkung die Ionen radial zur Kathodenwand hingetrieben werden. Bei höheren Drücken (ab $p = 0,25$ torr) bildet sich zuletzt eine flache Potentialsenke um die HK-Achse aus, innerhalb derer die Dichte der Sekundärionen (ArH^+ , H_3O^+) relativ zu der von primär durch Elektronenstöße gebildeten Ionen (Ar^+) höher ist als im Bereich des Potentialmaximums (vergl. hierzu Abschnitt II.4). Die Gesamtträgerdichte $n(r)$ besitzt dann am Glühlichttrand r_0 ein sehr ausgeprägtes Maximum bis zum doppelten Betrag der Dichte $n(0)$ in der Achse (siehe Abb. 4c).

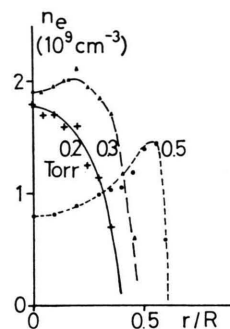


Abb. 4c. Radialer Verlauf der Dichte der Plasmaelektronen, n_e , bei $I_E = 1,6$ mA. Parameter Druck.

B. Massenspektrometrie am NG der ZHK

I. Apparatur

Das 60°-Massenspektrometer war dasselbe Instrument, das bei früheren Untersuchungen an der positiven Säule verwendet und beschrieben wurde²¹. Der Aufbau und Anschluß der ZHK an das Massenspektrometer ist in Abb. 5 schematisch wiedergegeben. Das elektrostatische Linsen-

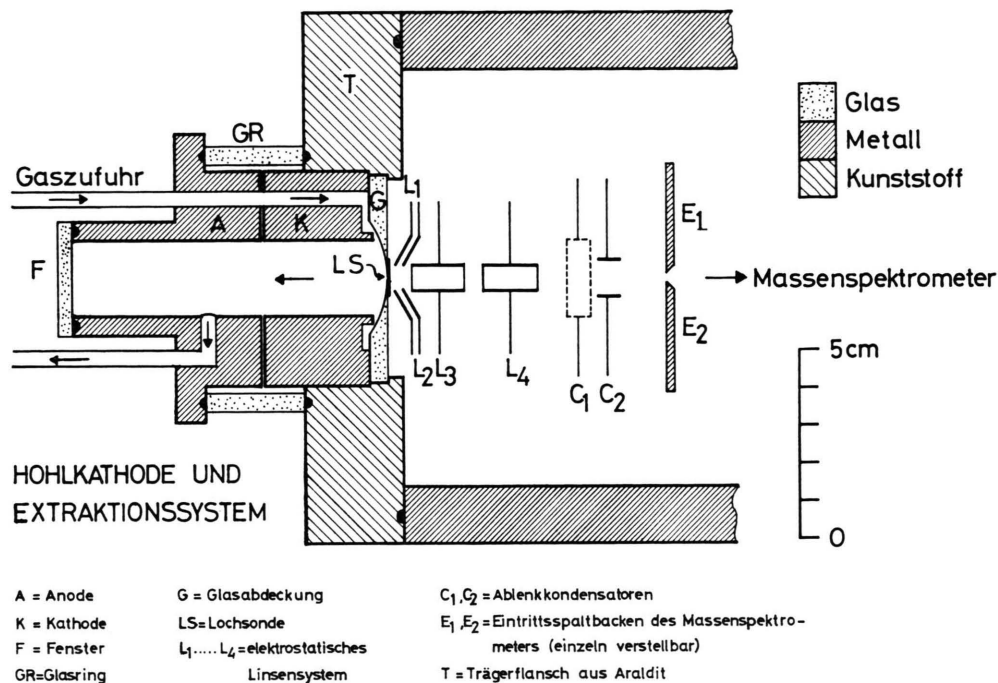


Abb. 5. Anschluß der ZHK an das 60°-Massenspektrometer.

system zur Beschleunigung und Fokussierung der Ionen entspricht in seiner Anordnung weitgehend dem früher verwendeten²¹, nur mit dem Unterschied, daß die Ionen nicht ambipolar aus einem Glasloch effundieren, sondern durch die metallische LS hindurch extrahiert werden. Die LS liegt stets auf festem Potential $V_{LS} \approx 2000$ V gegen Erde (Beschleunigungsspannung für die Ionen). Als günstige Potentialeinstellungen für das Linsensystem $L_1 \dots L_4$ haben sich bewährt:

$$V_{L1} = 1950 - 2100 \text{ V (variabel); } V_{L2} = 1830 \text{ V fest;}$$

$$V_{L3} = 1400 - 1950 \text{ V (variabel); } V_{L4} = 0 \text{ V.}$$

Die HK-Entladung wird mit einem nicht geerdeten Gleichspannungsgerät betrieben. Der Anodenkörper und die LS sind über ein Potentiometer elektrisch verbunden, mittels dessen das Potential U_b der LS (gemessen gegen Anodenpotential) und damit auch die Potentialdifferenz zwischen NG und LS in einem Regelbereich $+20 \geq U_b \geq -30$ V variiert werden kann. Bei einem LS-Potential oberhalb $+20$ V wird zu viel Elektronenstrom auf die LS gezogen, so daß die Molybdänplatte zu glühen beginnt. Die untere Grenze (~ -30 V) ist dadurch gegeben, daß sich der Ionenstrahl bei $U_b < -30$ V nicht mehr genügend scharf im Eintrittspalt des Massenspektrometers fokussieren läßt. Das Plasmapotential vor der LS lag bei fast allen durchgeführten Messungen oberhalb -30 V gegen Anode.

Die Transmission der gesamten Anordnung von der LS bis zum Auffänger des Massenspektrometers beträgt bei weiten Spalten (Eintrittspalt 2 mm, Auffängerspalt 2,5 mm) $\geq 80\%$, wenn die Ströme der einzelnen Ionensorten jeweils durch Nachstellen der Linsenpotentiale „optimiert“ werden. Mit diesen Spaltweiten wird zwar nur eine Massen-

auflösung von 55:1 erreicht²⁵, dafür sind aber quantitative Ionenstromvergleiche möglich. Mit engeren Spalten (Eintrittspalt 0,2 mm, Austrittspalt 0,5 mm) konnte andererseits die Masse 81 (Ar_2H^+) noch einwandfrei neben 80 (Ar_2^+) identifiziert werden. Bei den massenspektrometrischen Untersuchungen einer Ar-Entladung wurde die ZHK mit Stromstärken von 2–8 mA und Gasdrücken im Bereich 0,05–0,5 torr betrieben. Die Gaszufuhr erfolgte aus einer Glasapparatur. Ohne Ausheizen konnte ein stets noch vorhandener H_2O -Gehalt im Entladungsraum reduziert werden durch Einschalten von Kühlfallen (flüssiges N_2) in die Gasleitung unmittelbar vor und hinter dem HK-Raum, außerdem durch Einstellung höherer Durchströmraten. Die Gasdurchströmung war einstellbar bis zu einigen 10^{-3} torr l/sec. Die Intensitäten von OH^+ , H_2O^+ , H_3O^+ , $(\text{H}_3\text{O} \cdot \text{H}_2\text{O})^+$ sowie der übrigen Ionen, die H oder O enthalten, gingen damit in gleichem Maße auf rund 1/10 ihres Betrages zurück.

II. Argon-Entladung

Umfangreiche Meßreihen wurden an ZHK-Entladungen mit spektralreiner Argonfüllung ausgeführt. Eine merkliche Verunreinigung durch H_2O -Dampf (Partialdruck ca. 10^{-4} Torr) war dabei noch stets vorhanden, vermutlich infolge H_2O -Diffusion durch den Araldit-Flansch T in Abbildung 5. Die Massenspektren enthielten jedoch nur 6 verschiedene Ionenarten mit Relativanteilen $> 0,5\%$ des gesamten Ionenstromes. Diese sind in Tab. 1 aufgeführt.

Tab. 1. Ionenstromanteile über 0,5% am gesamten Extraktionsstrom einer Argon-Entladung mit $I_E = 4$ mA, $p = 0,13$ torr, $U_b = -14$ V.

Ionensorte	Anteil am Gesamt-Extraktionsstrom in %
Ar ⁺	57,2
Ar ⁺⁺	3,8
Ar ₂ ⁺	0,85
ArH ⁺	13,7
H ₂ O ⁺	6,4
H ₃ O ⁺	15,9
	97,85%

In Spuren waren noch die folgenden Massen vertreten: H⁺, H₂⁺, H₃⁺, C⁺, N⁺, NH⁺, O⁺, OH⁺, 28 (N₂⁺), 29 (N₂H⁺), 30, 31, 32, 33, 37 (H₃O · H₂O)⁺, 43, 44 sowie Cu⁺ aus dem Kathodenmaterial. Bei der Massenzahl 13,33 konnte ferner mit Sicherheit noch Ar⁺⁺⁺ nachgewiesen werden ($I = 84,3$ eV) als ein weiteres Indiz für die Ionenbildung durch energiereiche Elektronen aus dem KF.

Die nachstehend mitgeteilten Ergebnisse betreffen zunächst die — im Hinblick auf die gewählte Ionenextraktionsmethode wichtige — Frage nach dem Verlauf der einzelnen Ionenströme bei Änderung der Potentialdifferenz zwischen LS und NG-Plasma mit Druck p und Entladungsstrom I_E als Parametern. An Hand dieser Meßresultate werden diejenigen Werte von U_b ermittelt, die bei den weiteren Messungen der Ionenströme in Abhängigkeit von p und I_E eine definierte Extraktion sämtlicher Ionenarten gewährleisten, bzw. solche Wertbereiche von U_b , innerhalb derer signifikante Verschiebungen der Stromanteile von primären zu sekundären Ionen auftreten.

1. Abhängigkeit der Ionenströme vom Potential U_b der LS

Die Auffängerströme der Ionen Ar⁺, Ar⁺⁺, Ar₂⁺, ArH⁺, H₂O⁺ und H₃O⁺ wurden gemessen bei Variation der Spannung U_b zwischen Anode und LS in Schritten von 1–2 V und dabei die einzelnen Ionenströme mittels des Linsensystems L_1 , L_3 (Abb. 5) jeweils optimal fokussiert. Fortlaufende Meßreihen erfolgten unter vier verschiedenen, konstant gehaltenen Drucken von 0,06, 0,10, 0,20 und 0,30 Torr. Bei jedem dieser Drucke wurde ferner noch mit sechs verschiedenen Entladungsströmen von 2–7 mA gemessen. Auf diese Weise entstanden für die sechs Ionenarten 144 Meßkurven, die im Durchschnitt mit 45 Meßpunkten belegt sind. Ins-

gesamt wurden 6500 Einzelablesungen vorgenommen. Im weiteren werden repräsentative Beispiele und Ausschnitte aus dem erhaltenen Datenmaterial angegeben und diskutiert.

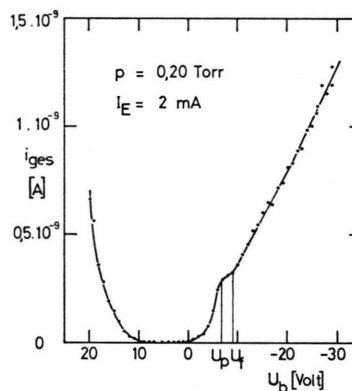


Abb. 6. Typischer Verlauf der Ionenstromsumme i_{ges} im Massenspektrometer (Absolutwert) bei Variation des LS-Potentials U_b . U : Plasmapotential; U_f : Floating-Potential; $U_b = 0 \triangleq$ Anodenpotential.

Abbildung 6 zeigt den typischen Verlauf des gesamten Extraktionsstromes (= Summe der sechs Einzelströme am Auffänger des Massenspektrometers). Es besteht ein gut ausgeprägter Knick (im gezeigten Beispiel bei $U_b = -7$ V), wo der Ionen-sättigungsstrom erreicht ist und die LS demnach auf Plasmapotential U_P liegt. Das direkt, aus $i_{LS} = 0$, ermittelte Floating-Potential U_f ist mit eingetragen. Links von U_P fällt der Ionenstrom innerhalb eines Spannungsbereiches von wenigen Volt steil ab und durchläuft ein Minimum. Der Wiederanstieg des Ionenstroms mit zunehmend positiven Werten von U_b wird durch ionisierende Stöße von genügend beschleunigten Elektronen mit neutralen Gasteilchen in und hinter der LS bewirkt.

In den Abb. 7a, b, c, d, e, f sind typische gemessene Verläufe der einzelnen Ionenströme mit U_b unter vier verschiedenen Drucken bei gleichem Entladungsstrom (5 mA) dargestellt. ArH⁺ und H₃O⁺ entstehen nur durch sekundäre oder tertiäre Ionen-Molekülreaktionen (IMR) im Plasma (siehe dazu Abschnitt II.2). Wegen des starken Druckabfalles hinter der LS können dort keine IMR stattfinden und bei $U_b > U_A$ auch keine Ionen aus dem Plasma gegen die LS anlaufen. Die Ströme von ArH⁺ und H₃O⁺ verschwinden daher in diesem Bereich, wo nur mehr Elektronen aus dem Plasma heraus beschleunigt und extrahiert werden.

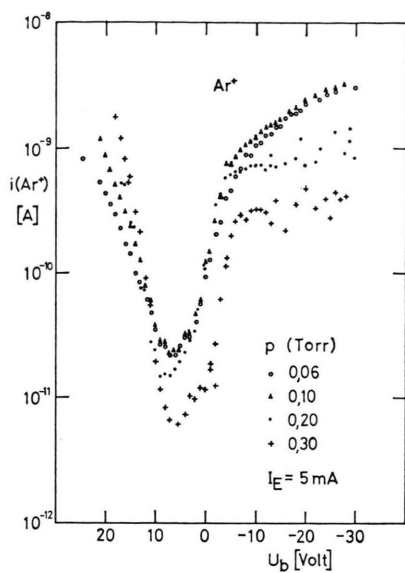


Abb. 7 a

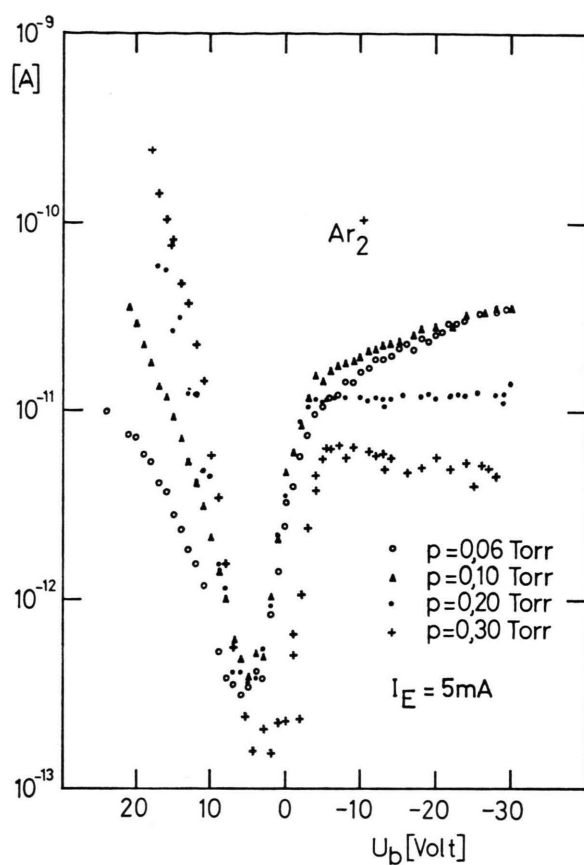


Abb. 7 c

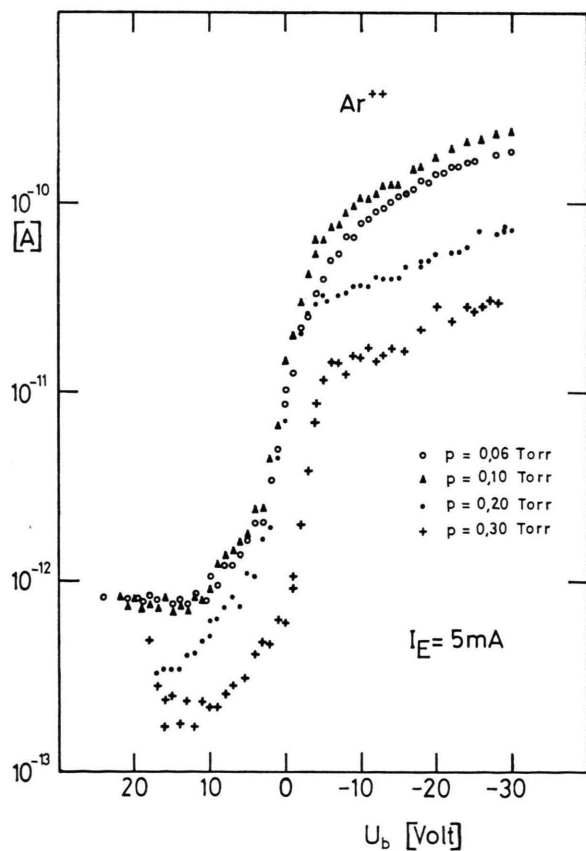


Abb. 7 b

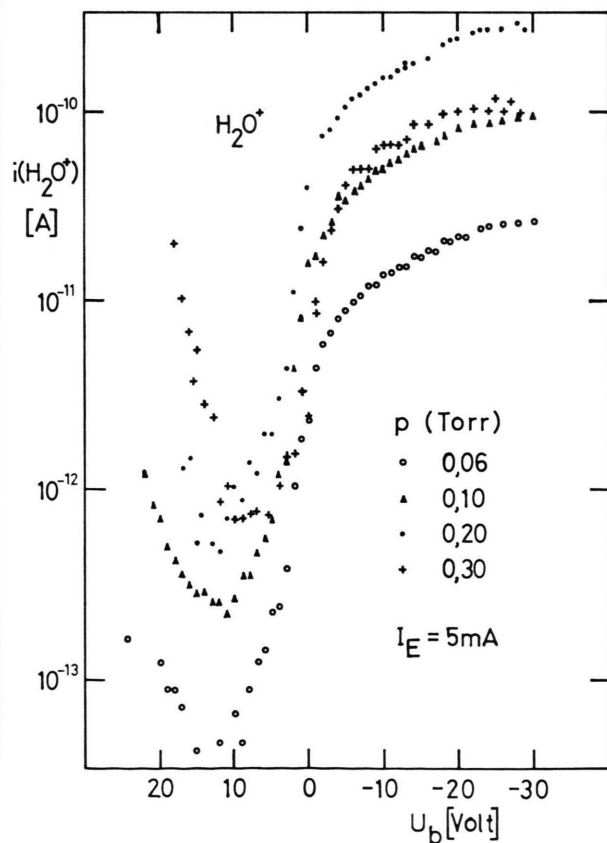


Abb. 7 d

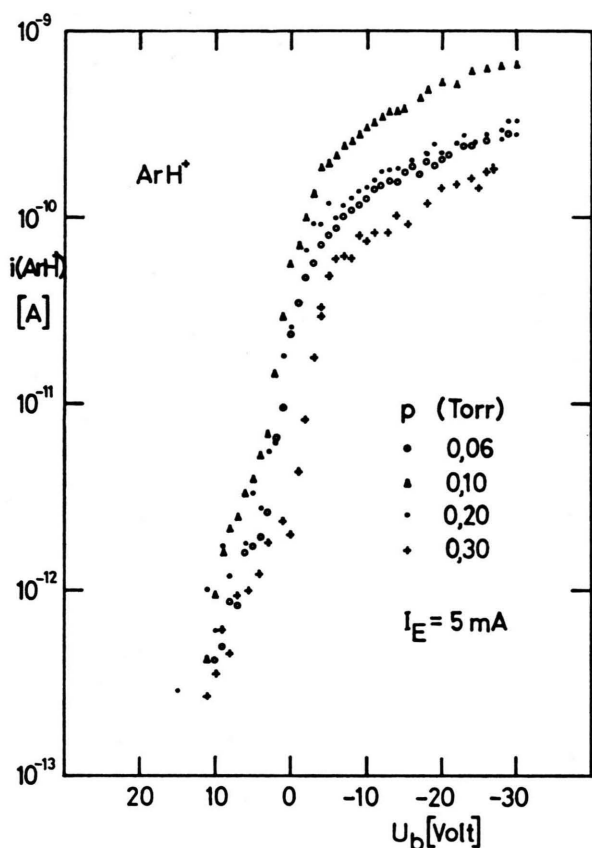


Abb. 7 e

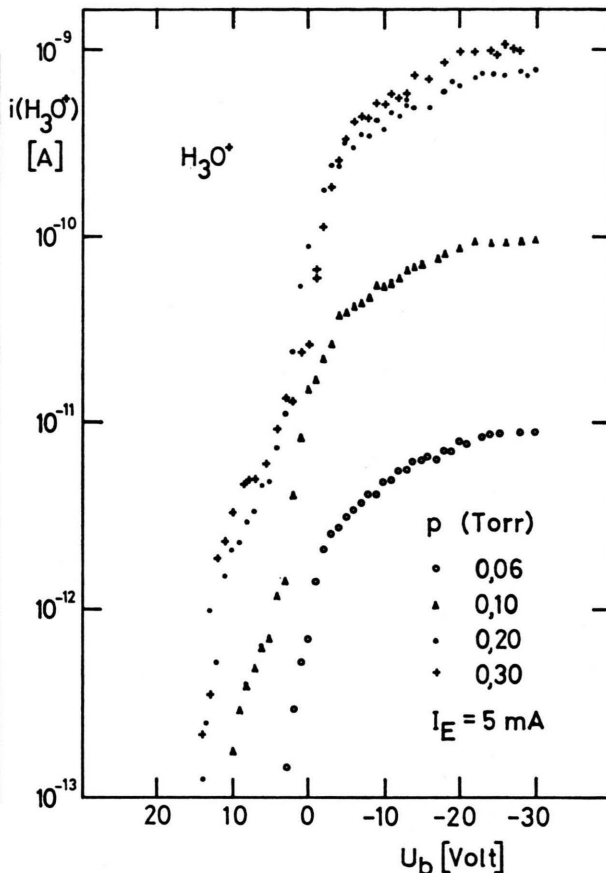
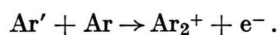


Abb. 7 f

Abb. 7 a—f. Abhängigkeit der Ionenströme (Absolutwerte $i(\text{Ar}^+)$; $i(\text{Ar}^{++})$; $i(\text{H}_2\text{O}^+)$; $i(\text{Ar}_2^+)$; $i(\text{ArH}^+)$; $i(\text{H}_3\text{O}^+)$) vom LS-Potential U_b unter verschiedenen Drücken bei gleichem Entladungsstrom $I_E = 5 \text{ mA}$.

Dementsprechend weisen Ar^+ , H_2O^+ sowie etwas überraschend auch Ar_2^+ , nach einem endlichen Minimum den besagten Wiederanstieg auf, wenn U_b als „Elektronenziehspannung“ ausreichend groß wird für die primäre Elektronenstoßionisierung von Ar und H_2O , bzw. für die Bildung angeregter Ar' und den anschließenden *Hornbeck-Molnar-Prozeß* (HMP) (siehe 18, 30–37)



Für Ar^{++} ist ebenfalls ein Wiederanstieg zu erwarten, allerdings erst ab einem positiven U_b -Wert, der um das betreffende Ionisierungspotential (43,4 V) über dem Plasmapotential liegt und damit oberhalb der positiven Grenze $\approx +20 \text{ V}$ unseres praktisch einstellbaren Bereiches für das LS-Potential U_b . Der Ionenstrom $i(\text{Ar}^{++})$ verläuft für $U_b > +10 \text{ V}$ unabhängig vom LS-Potential annähernd konstant

im Gegensatz zu den Strömen der anderen Primärionen Ar^+ , H_2O^+ und von Ar_2^+ . Dieser Befund stützt die — bereits bei den LS-Kennlinien i_- sowie bei der Energieverteilung der extrahierten Elektronen erwähnte — Beobachtung, daß *energiereiche Fallraumelektronen* durch die LS hindurch gestreut werden. Nur solche Elektronen können Ar^{++} in und hinter der LS erzeugen, während die Beschleunigung der langsamen Plasmaelektronen aus dem NG hierzu

Tab. 2. Minimum von $i(\text{Ar}^{++})$ in Abhängigkeit von Druck p und Entladungsstromstärke I_E in Einheiten von 10^{-13} A .

p (Torr)	I_E (mA) 2	3	4	5
0,06	2,0	3,4	4,0	6,9
0,10	2,2	2,9	2,4	6,0
0,20	0,35	0,7	1,0	3,1
0,30	0,2	0,3	0,5	1,6

nicht ausreicht. Der Absolutwert des Minimums von $i(\text{Ar}^{++})$ nimmt demzufolge zu mit steigendem Entladungsstrom und abnehmendem Druck, wie aus Tab. 2 ersichtlich ist.

Aus den Abbn. 6 und 7a–f geht hervor, daß man bei der Interpretation der Massenspektren folgende drei Bereiche des LS-Potentials U_b unterscheiden muß:

a) *Ionenextraktion aus dem NG-Plasma* erfolgt insoweit $U_b \leq U_P$. Die im Massenspektrometer registrierten Ionen stammen mit Sicherheit aus dem NG, bis auf einen — um 3 bis 4 Größenordnungen kleineren — Anteil, der erst in der LS durch gestreute energiereiche Elektronen (> 100 eV) aus dem KF erzeugt wird.

b) *Ein Ionenanlaufgebiet* gegen die LS existiert offenbar im Potentialintervall $U_A \geq U_b \geq U_P$, wenn das LS-Potential zwischen Anoden- und Plasmapotential eingestellt wird. Die obere positive Grenze dieses U_b -Bereichs ist nicht so scharf ausgeprägt wie das Plasmapotential, insbesondere hängen die Form und Tiefe des Minimums der Primärionenströme offenbar von mehreren Bedingungen ab, wie z.B. Energieverteilung der Elektronen, sekundäre IMRn oder Ladungsaustauschprozesse der abgebremsten Ionen u.a.m.

c) *Elektronenstoßionisierung in und hinter der LS* findet statt, wenn $U_b > U_A$ und dabei Elektronen aus dem Plasma heraus auf genügende Energie zur Ionisierung der effundierenden Neutralgasmoleküle beschleunigt werden. Die registrierten Ionen stammen in diesem U_b -Bereich sicher nicht aus dem Plasma, vielmehr entsteht eine eigene Ionenquelle in und hinter der Lochsonde, die zur massenspektrometrischen Analyse des effundierenden Neutralgases dienen kann (siehe Abschnitt III). Dem ent-

spricht im „Elektronenstoß“-Bereich eine monotone Zunahme der Ionenströme von Ar^+ , Ar_2^+ und H_2O^+ mit steigendem Gasdruck (Abb. 7a, c, d), die im Extraktionsbereich ($U_b \leq U_P$) nicht besteht (siehe auch Abb. 10).

Außer dem Fehlen von Sekundärionen (ArH^+ , H_3O^+) stellt noch der folgende experimentelle Befund einen weiteren Beweis für dieses Modell dar: Im U_b -Bereich des beginnenden Wiederanstieges von Ar_2^+ und Ar^+ ergibt sich für das Ionenstromverhältnis $i(\text{Ar}^+)/i(\text{Ar}_2^+)$ eine Gerade, deren Extrapolation auf einen U_b -Wert führt, der etwa um das Ionisierungspotential von Ar über dem Plasmapotential liegt (Abb. 8). Die Genauigkeit dieses Resultates ist infolge der — bereits im Plasma vorgegebenen — Energieverteilung der Elektronen geringer als bei der Bestimmung von Auftrittspotentialen mit monoenergetischen Elektronen.

2. Druckabhängigkeit der extrahierten Ionenströme und Reaktionsschema

Definierte Extraktionsbedingungen lassen sich am einfachsten herstellen, wenn die LS bei Variation des Gasdruckes (oder des Entladungsstromes) jeweils auf Floating-Potential U_f gelegt wird. Abbildung 9 enthält ein Beispiel für den Gang von U_f mit dem Gasdruck. Der in Abb. 10 wiedergegebene Druckverlauf der einzelnen Ionenströme ist mit der Einstellung des LS-Potentials $U_b = U_f$ gemessen. Im untersuchten Druckbereich ändert sich dabei die Differenz ($U_P - U_f$) zwischen Plasma- und Floating-Potential um weniger als 1 V.

Die Ströme der Primärionen Ar^+ und Ar^{++} nehmen mit wachsendem Gasdruck monoton ab, wobei die Stromrate $i(\text{Ar}^{++})/i(\text{Ar}^+)$ konstant bleibt. Als ein Kriterium für sekundäre Ionenbildung sind die Maxima der Ströme von Ar_2^+ , ArH^+ und H_3O^+ an-

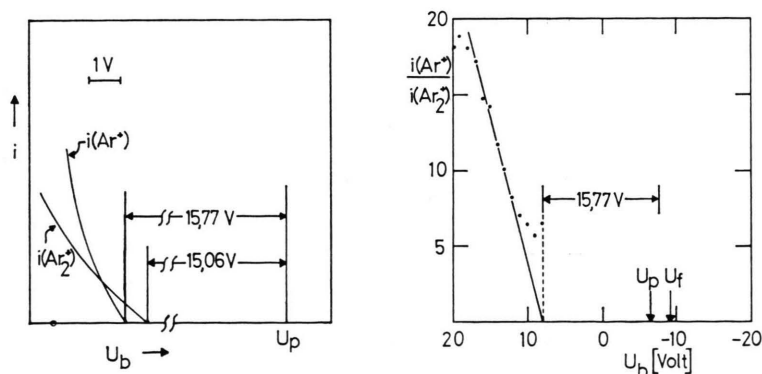
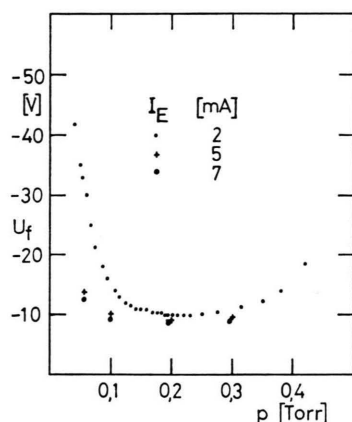
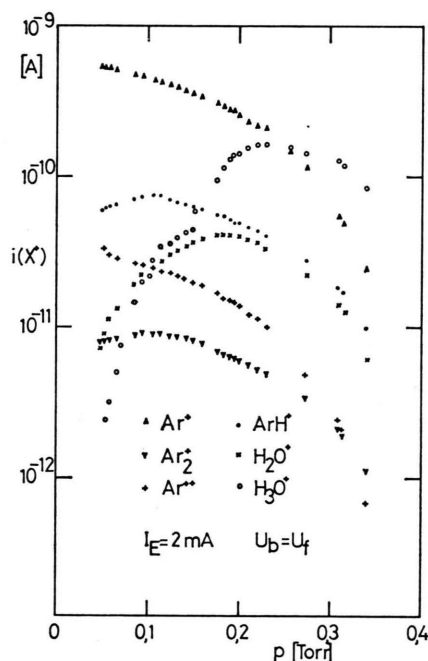


Abb. 8. Wiederanstieg der Stromrate $i(\text{Ar}^+)/i(\text{Ar}_2^+)$ im Elektronenstoßbereich ($p = 0,2$ Torr; $I_E = 2$ mA).


 Abb. 9. Druckabhängigkeit des Floating-Potentials U_f .

 Abb. 10. Extrahierte Ionenströme $i(\text{Ar}^+)$; $i(\text{Ar}_2^+)$; $i(\text{ArH}^+)$; $i(\text{H}_2\text{O}^+)$ und $i(\text{H}_3\text{O}^+)$ in Abhängigkeit vom Druck p bei $I_E = 2 \text{ mA}$ und $U_b = U_f$.

zusehen. $i(\text{H}_2\text{O}^+)$ verläuft ebenfalls über ein Maximum, jedoch bei etwas höherem Druck als die Maxima von $i(\text{Ar}_2^+)$ und $i(\text{ArH}^+)$. Der Partialdruck von H_2O lag bei rund 10^{-4} Torr (siehe Abschnitt III). Offenbar entsteht H_2O^+ nicht allein durch primäre Elektronenstöße, sondern noch in beträchtlichem Ausmaß durch Sekundärprozesse. H_3O^+ dürfte das gemeinsame Endprodukt einer Reihe von sekundären und tertiären Reaktionen sein, weil das Maxi-

mum von $i(\text{H}_3\text{O}^+)$ stets bei höheren Drücken auftritt als die Maxima der übrigen Ionenströme.

Aus unseren Meßdaten geht hervor, daß die Bildung und Umwandlung der Ionen im NG nach einer Mehrzahl von teils parallel, teils hintereinander ablaufenden Prozessen erfolgt, die bis auf die Reaktion (14) bereits bekannt sind; als wesentlichste Reaktionen dürften die in Tab. 3 aufgeführten anzusehen sein.

 Tab. 3. Reaktionsschema im NG der ZHK bei Argonfüllung mit H_2O -Beimengung

Reaktion	AP (eV)	Lit.
<i>Ionisierung (Anregung) durch Elektronenstoß</i>		
(1) $\text{Ar} + e^- \rightarrow \text{Ar}' + e^-$	12,61	38
	für Prozeß (8)	
	15,06	
	für Prozeß (7)	
(2) $\text{Ar} + e^- \rightarrow \text{Ar}^+ + 2e^-$	15,77	38
(2a) $\text{Ar} + e^- \rightarrow \text{Ar}^{+'} + 2e^-$	$\geq 29,24$	38
(3) $\text{Ar} + e^- \rightarrow \text{Ar}^{++} + 3e^-$	43,38	38
(4) $\text{Ar} + e^- \rightarrow \text{Ar}^{3+} + 4e^-$	84,28	38
(5) $\text{H}_2\text{O} + e^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}^+ + 2e^-$	(schwach) 12,61	39
(6) $\text{Ar}^+ + e^- \rightarrow \text{Ar}^{+'} + e^-$	(schwach)	38
	(Stufenprozeß)	
<i>Ionenbildung über angeregte Neutrale</i>		
(7) $\text{Ar}' + \text{Ar} \rightarrow \text{Ar}_2^+ + e^-$	15,06	39
(8) $\text{H}_2\text{O} + \text{Ar}' \rightarrow \text{H}_2\text{O}^+ + \text{Ar} + e^-$	12,61	39
<i>Ionen-Molekül-Reaktionen</i>		
	ΔH (eV)	
(9) $\text{Ar}^+ + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{ArH}^+ + \text{OH}$	+ 0,01 *	
(10) $\text{Ar}^+ + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{O}^+ + \text{Ar}$	+ 3,18 *	
(11) $\text{H}_2\text{O}^+ + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}$		
(12) $\text{Ar}_2^+ + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{O}^+ + 2\text{Ar}$	$\sim 2,47 ? *$	
(13) $\text{ArH}^+ + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{Ar}$	$\sim 4,0 ? *$	
(14) $\text{Ar}_2^+ + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ar}_2\text{H}^+ + \text{OH}$		

* Den ΔH -Angaben liegen, außer bekannten Ionisierungsenergien, folgende Werte zu Grunde:

$$\begin{aligned} D(\text{H}-\text{OH}) &= 5,20 \text{ eV}^{39}; \\ D(\text{Ar}-\text{H}^+) &= 3,03 \text{ eV}^{40}; \\ D(\text{H}_2\text{O}-\text{H}^+) &= 4,86(?) \text{ eV}^{38}. \end{aligned}$$

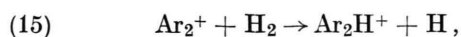
Zu den aufgeführten primären Elektronenstoßprozessen (1)–(5) sei bemerkt, daß diese nur im NG und dort auch nur von den aus dem KF stammenden Elektronen ausgelöst werden, deren Energie bis zu 400 eV betragen kann und damit größer ist als in einer konventionellen Elektronenstoß-Ionenquelle. Die langsamen Elektronen im NG vermögen höchstens zu Stufenprozessen beizutragen, für die jedoch keine deutlichen Anzeichen bestehen (siehe Abschnitt II.3). Ionen, die im KF entstehen, können

nicht in das NG gelangen, sondern werden zur Kathode hin beschleunigt.

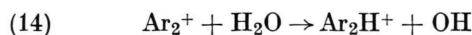
Die sekundären und tertiären Prozesse (7)–(13) sind seit längerem bekannt. Für die Bildung von ArH^+ nach (9) ist Resonanzcharakter anzunehmen. Der ΔH -Wert von $\approx 0,01$ eV errechnet sich aus den Werten der Ionisierungsenergie $I(\text{Ar}) = 15,77$ eV³⁹ sowie der Dissoziationsenergien $D(\text{H}-\text{OH}) = 5,20$ eV³⁹ und $D(\text{Ar}-\text{H}^+) = 3,03$ eV⁴⁰.

Neben der Ionenmasse 80 (Ar_2^+) wurde noch das vor kurzem in $\text{Ar}-\text{H}_2$ -Gemischen entdeckte⁴¹ Ion 81 (Ar_2H^+) beobachtet. Der Relativanteil $i(\text{Ar}_2\text{H}^+)/i(\text{Ar}_2^+)$ steigt mit wachsendem Druck annähernd linear und erreicht bei 0,3 Torr etwa 5%. Ar_2H^+ dürfte bei unseren Versuchsbedingungen nicht wie

bei ADAMS et al.⁴² aus



sondern über die bisher nicht bekannte IMR



entstehen.

3. Relativanteile der einzelnen Ionenarten

Die extrahierten Ionenströme ($U_b < U_p$) könnten — unter Einbezug der Ionenbeweglichkeiten³⁶ — als Maß für die Ionendichten im NG-Plasma gewertet werden, wenn sich die Relativanteile der einzelnen Ionenströme am gesamten Ionenstrom i_{ges} bei Änderung des LS-Potentials innerhalb des Extraktionsbereiches nicht wesentlich ändern. Wie

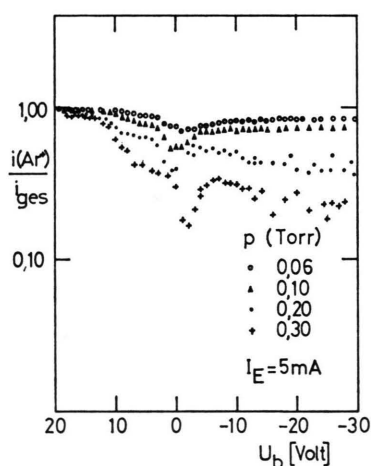


Abb. 11 a

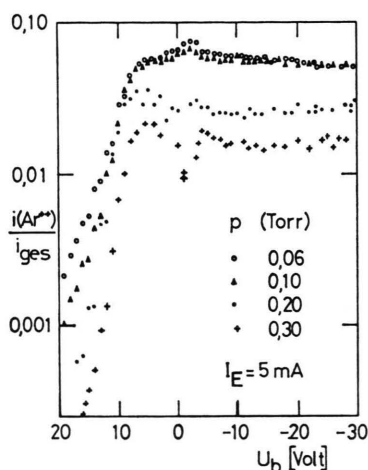


Abb. 11 b

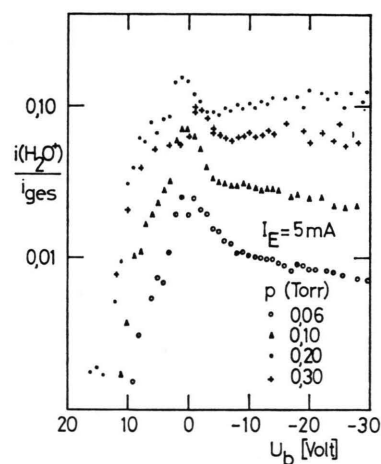


Abb. 11 c

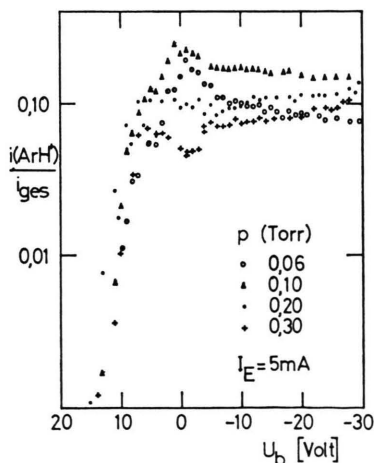


Abb. 11 d

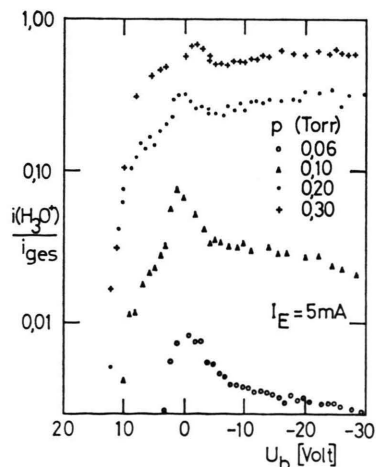


Abb. 11 e

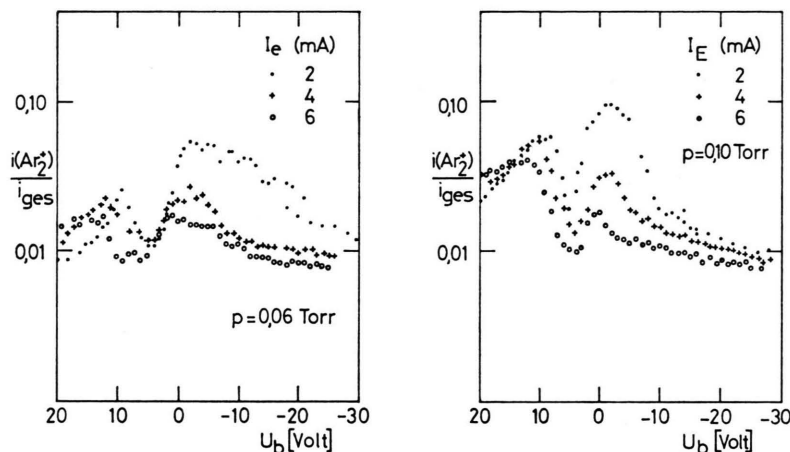


Abb. 11 f

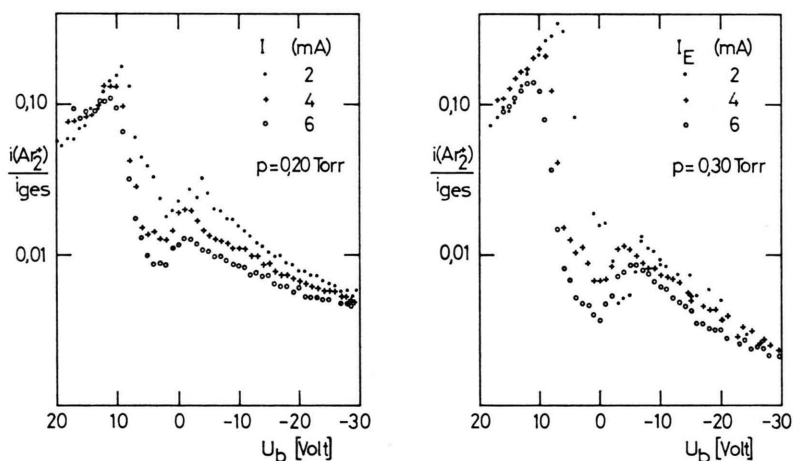
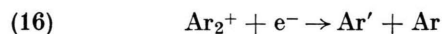


Abb. 11 g.

Abb. 11a—g. Relativanteile der Ionenströme $i(\text{Ar}^+)$; $i(\text{Ar}^{++})$; $i(\text{H}_2\text{O}^+)$; $i(\text{ArH}^+)$; $i(\text{H}_3\text{O}^+)$ in Abhängigkeit vom Lochsondenpotential U_b bei verschiedenen Drucken und $I_E = 5 \text{ mA}$. Der Relativanteil von $i(\text{Ar}_2^+)$ ist bei den Drucken 0,10 und 0,20 Torr dargestellt für verschiedene Entladungsströme.

aus den Abb. 11a—g hervorgeht, trifft dies für die Ionen Ar^+ , Ar^{++} , H_2O^+ , ArH^+ und H_3O^+ wohl zu, nicht aber für Ar_2^+ .

Im Plasma der ZHK entstehen die Trägerverluste überwiegend durch Volumenrekombination. Der Koeffizient α für den dissoziativen Rekombinationsprozeß



liegt in der Größenordnung $\alpha = 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{sec}$ ⁴³, während bekannte α -Werte für die anderen Ionenarten um rund zwei Größenordnungen kleiner sind (z. B. $\alpha(\text{Ar}^+) = 5 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3/\text{sec}$ ⁴⁴). Mit Ausnahme

von $i(\text{Ar}_2^+)$ nehmen sämtliche extrahierte Ionenströme bei allen Drucken und Entladungsströmen stetig zu mit steigendem Ionenziehfeld vor der LS (Abb. 7a—f). $i(\text{Ar}_2^+)$ verläuft bei ca. 0,2 Torr unabhängig von $-U_b$ konstant und sinkt für $p > 0,2$ Torr mit wachsender Ziehspannung (Abb. 7c) ab. Der Relativanteil $i(\text{Ar}_2^+)/i_{\text{ges}}$ nimmt ab bei Erhöhung des Entladungsstromes, des Druckes sowie der Ionenziehschspannung (Abb. 11f, g). Dieser gegenüber den anderen Ionen abweichende Verlauf von $i(\text{Ar}_2^+)$ sowie der Rate $i(\text{Ar}_2^+)/i_{\text{ges}}$ ist eindeutig auf die besonders hohe Volumenrekombination von Ar_2^+ zurückzuführen. Der Relativanteil von Ar_2^+ ist aus

diesem Grunde kein echtes Maß für die Ar_2^+ -Dichte im Plasma.

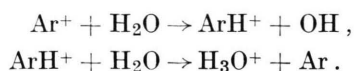
Im Unterschied zu den übrigen Ionenarten treten bei $i(\text{Ar}_2^+)/i_{\text{ges}}$ in Abhängigkeit vom LS-Potential U_b zwei Maxima auf, wovon eines (links in der Figur) im Beginn des Elektronenstoßbereiches ($U_b > U_A$) liegt und das zweite im Anlaufgebiet ($U_A \geq U_b \geq U_P$) (Abb. 11f, g). Bei höherem Druck erscheint das letztere Maximum — infolge der Volumenrekombination⁴³ — niedriger und auch weniger ausgeprägt, während das Maximum im Elektronenstoßbereich sich im entgegengesetzten Sinne ändert. Die Entstehung dieses linken Maximums und seine Zunahme bei Druckerhöhung hängt offensichtlich mit der Ar_2^+ -Bildung nach dem Hornbeck-Molnar-Prozeß⁷ zusammen, wie aus eigens durchgeführten Messungen des Quotienten $i(\text{Ar}_2^+)/i(\text{Ar}^+)$ im Elektronenstoßbereich unter verschiedenen Drucken hervorgeht (siehe Tabelle 4).

Tab. 4. Produkt $p \cdot [i(\text{Ar}^+)/i(\text{Ar}_2^+)]$ in Abhängigkeit vom Druck p ; $U_b = +15$ V (Elektronenstoßbereich).

p (Torr)	$i(\text{Ar}^+)/i(\text{Ar}_2^+)$	$p \cdot [i(\text{Ar}^+)/i(\text{Ar}_2^+)]$
0,100	28,2	2,82
0,124	23,0	2,85
0,128	23,3	2,85
0,135	20,4	2,75
0,150	17,3	2,60
0,160	17,0	2,72
0,195	12,5	2,44
0,200	12,5	2,50
0,275	10,2	2,80
0,295	9,15	2,70

Im Bereich des rechten Maximums von $i(\text{Ar}_2^+)/i_{\text{ges}}$ (Abb. 11f, g) stammen die registrierten Ionen aus dem NG-Plasma.

Im *Anlaufbereich* ($U_b > U_P$) ändern sich die Relativanteile der einzelnen Ionenströme auffallend stark (Abb. 11a—g). Die Ionen besitzen hier geringere kinetische Energie als im Extraktionsbereich ($U_b < U_P$), womit die Wahrscheinlichkeit für IMR — möglicherweise bei spezifischen Werten von U_b — zunimmt. Aus der Lage der einzelnen Maxima bzw. Minima im Anlaufbereich lassen sich (z. Tl. bereits unter konstantem Druck) Schlüsse auf beteiligte Sekundärprozesse ziehen, wie z. B. auf die Reaktionsfolge



Das angegebene Reaktionsschema (1)—(14) läßt sich z. Tl. auch aus Ionenstrommessungen im Anlaufgebiet ableiten, bzw. zusätzlich belegen an Hand des Verlaufs signifikanter Ionenstromquotienten, wie $i(\text{ArH}^+)/i(\text{Ar}^+)$; $i(\text{H}_2\text{O}^+)/i(\text{Ar}^+)$ oder $i(\text{H}_3\text{O}^+)/i(\text{Ar}^+)$ mit U_b , den wir nicht eigens darstellen, weil er sich aus den in den Abbildungen enthaltenen Daten entnehmen läßt.

Der *Relativanteil von Ar^{++}* ist in der ZHK sowohl im Extraktions- wie auch im Anlaufbereich auffallend groß, verglichen mit Ergebnissen anderer Autoren am NG einer *linearen* Gasentladung^{31,32}. Die Zylindergeometrie hat zur Folge, daß die energiereichen Fallraumelektronen bei nicht zu hohen Drucken ($p \leq 0,10$ Torr) als sogenannte „Pendelelektronen“^{44,45} im NG mehr ionisierende Stöße ausführen können als bei einer linearen Entladung^{27,46}.

Wie bereits erwähnt, (Abschnitt II) ist auch Ar^{3+} — wenn auch schwach — vertreten. Aus der Tab. 5 geht hervor, daß sich die Ionenströme von Ar^+ , Ar^{++} und Ar^{3+} etwa im Verhältnis der Wirkungsquerschnitte für jeweilige Direktionisierung aus dem neutralen Grundzustand durch Elektronen von ca. 300 eV verhalten. Dies bedeutet, daß im NG der ZHK Direktionisierung durch Fallraumelektronen vorherrscht und die Trägerbildung nur wenig in Stufenprozessen erfolgt oder daß sich die quadratischen Prozesse Stufenionisierung und Volumenrekombination weitgehend gegenseitig kompensieren.

Tab. 5. Vergleich der Verhältnisse ($Q_{\text{Ar}^+} : Q_{\text{Ar}^{++}} : Q_{\text{Ar}^{3+}}$)⁴⁷ der differentiellen Ionisierung für Ar^+ , Ar^{++} und Ar^{3+} -Bildung durch Elektronenstoß bei einer Energie der stoßenden Elektronen von ca. 300 eV mit den Verhältnissen der gemessenen Ionenströme $i(\text{Ar}^+)/i(\text{Ar}^{++})/i(\text{Ar}^{3+})$, bei $I_E = 10$ mA und $p = 0,13$ Torr.

$(Q_{\text{Ar}^+} : Q_{\text{Ar}^{++}} : Q_{\text{Ar}^{3+}})$ (normiert auf $Q_{\text{Ar}^{++}} = 1$)	9,6	1,0	0,046
$[i(\text{Ar}^+)/i(\text{Ar}^{++})/i(\text{Ar}^{3+})]$ [normiert auf $i(\text{Ar}^{++})]$	21,6	1,0	0,021

Für diese Annahme spricht weiterhin, daß die Rate $i(\text{Ar}^{++})/i(\text{Ar}^+)$ im Extraktionsbereich unabhängig vom Entladungsstrom I_E und Druck p weitgehend konstant bleibt (siehe Tab. 6 und 7).

Tab. 6. Verhältnis der Ionenströme $i(\text{Ar}^{++})/i(\text{Ar}^+)$ in Abhängigkeit von der Entladungsstromstärke I_E bei 0,2 Torr und $U_b = -20$ V $< U_f$.

I_E (mA)	2,5	3,5	4,5	5,5	6,5	7,5	8,5	9,5
$i(\text{Ar}^{++})/i(\text{Ar}^+)$ in %	4,13	4,61	4,61	4,68	4,74	4,73	4,66	4,55

Tab. 7. $i(\text{Ar}^{++})/i(\text{Ar}^+)$ in Abhängigkeit von p bei $I_E = 5 \text{ mA}$ und $U_b = -20 \text{ V}$.

p (Torr)	$i(\text{Ar}^{++})/i(\text{Ar}^+)$ in Prozent	p (Torr)	$i(\text{Ar}^{++})/i(\text{Ar}^+)$ in Prozent
0,07	4,15	0,18	5,77
0,08	4,14	0,19	5,38
0,09	4,17	0,20	5,43
0,10	4,10	0,23	4,87
0,11	3,92	0,25	5,76
0,12	4,05	0,28	6,43
0,13	4,07	0,30	5,68
0,15	4,04	0,34	5,79
0,16	4,60	0,38	5,71
0,17	5,29		

4. Exzentrische Ionenextraktion

Unsere bisher beschriebenen massenspektrometrischen Messungen sind durchwegs mit achsenzentrierter LS ausgeführt. Der Verlauf der in den Abb. 4b und 4c enthaltenen Querprofile des Potentials $V(r)$ und der Trägerdichte $n(r)$ innerhalb des NG bei verschiedenen Drucken läßt erwarten, daß Primär- und Sekundärionen nicht homogen über den NG-Querschnitt verteilt sind. Insbesondere ist bei einer Potentialsenke zur Achse hin mit einer Diffusion der am Glimmlichtrand durch Stöße der Fallraumelektronen gebildeten Primärionen zu rechnen. Diese Diffusion erfolgt aus einem exzentrischen Dichtemaximum einerseits in Richtung zum Kathodenfall und andererseits gegen die Achse der ZHK hin, die letztere auch dann, wenn noch keine deutliche Potentialsenke besteht. Da die Ionen im NG sich sehr langsam (praktisch auf Neutralgastemperatur) bewegen, ist die Wahrscheinlichkeit für Sekundärprozesse (IMR) besonders groß und daher zu erwarten, daß die Dichte der Sekundärionen vom Glimmlichtrand gegen die Achse hin zunimmt. Entsprechende Beobachtungen anderer Autoren an linearen Entladungen liegen bereits vor^{31, 32}.

Zu einer vorläufigen Prüfung und Sicherung dieser Vorstellungen dienen folgende Messungen, die wir mit exzentrischer Ionenextraktion ausgeführt haben. Dazu wurde der bisher verwendete HK-Körper (Abb. 5) durch einen — mit gleichen Innenmaßen — exzentrisch gebohrten ersetzt. Die Position der Extraktionsöffnung lag sodann 3 mm außerhalb der HK-Achse. Unter möglichst gleichen Bedingungen, wie in Abb. 10 angegeben, wurde wiederum der Druckverlauf der einzelnen Ionenströme gemessen. Als Resultat ergab sich, daß bei ex-

zentrischer Extraktion die Absolut- wie auch die Relativwerte der Sekundär-(Tertiär)ionen wesentlich kleiner sind als bei achsenzentrierter LS, während sich die Primärionen genau umgekehrt verhalten.

In Abb. 12 sind die gemessenen Verhältnisse von exzentrisch zu achsenzentratisch extrahierten Ionenströmen in Abhängigkeit vom Druck aufgetragen. Der Anstieg der Kurven hängt mit einer Änderung des Trägerdichteprofiles²⁴ bei zunehmendem Druck zusammen.

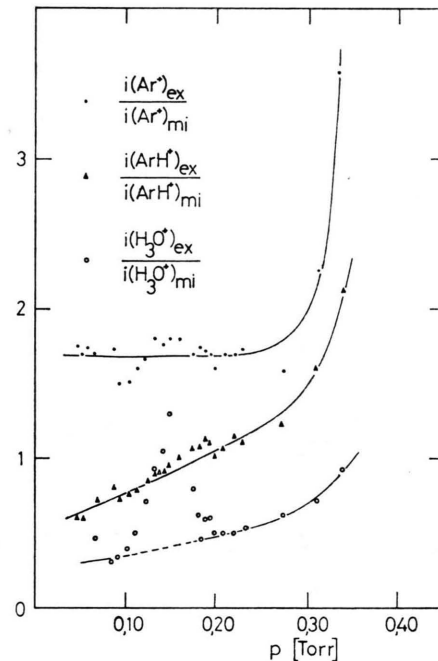


Abb. 12. Verhältnisse von exzentrisch zu achsenzentratisch extrahierten Ionenströmen in Abhängigkeit vom Druck.

III. „Gasanalyse“ im Elektronenstoßbereich des LS-Potentials U_b

Wie bereits in II.1c erwähnt, besteht die Möglichkeit, bei genügend positiv gewähltem $U_b - U_A$ die Ionisierung der effundierenden Neutralgase durch Stöße der gleichzeitig extrahierten Elektronen wenigstens für grob quantitative Analysen des Füllgases auszunützen.

Diese Frage wurde vorläufig überprüft an zwei verschiedenen Gasgemischen Ar-H_2 , mit H_2 -Anteilen von 37% bzw. 7%. Im Idealfall sollte gelten

$$\frac{i(\text{H}_2^+)}{i(\text{Ar}^+)} = \frac{[\text{H}_2]}{[\text{Ar}]} \cdot \frac{w(\text{H}_2^+)}{w(\text{Ar}^+)},$$

worin mit w die betreffenden Ionisierungswahrscheinlichkeiten bezeichnet sind. Meßwerte sind in der Tab. 8 angegeben.

Tab. 8. Experimentell ermittelte Ionisierungswahrscheinlichkeitsverhältnisse $w(\text{H}_2^+)/w(\text{Ar}^+)$ bei Elektronenstoß in Ar-H₂-Mischungen, bei $U_b = 20$ V.

Mischungsverhältnis	p (Torr)	i_E (mA)	$w(\text{H}_2^+)/w(\text{Ar}^+)$
93% Ar	0,1	2	0,175
7% H ₂	0,2	2	0,295
	0,3	2	0,283
63% Ar	0,1	4	0,193
37% H ₂			

Aus dem bekannt eingestellten Dichteverhältnis $[\text{H}_2]/[\text{Ar}]$ ergeben sich für $w(\text{H}_2^+)/w(\text{Ar}^+)$ Werte von 0,30–0,18. Die Energie der extrahierten Elektronen ist mit dem gewählten LS-Potential zwischen 20–30 eV anzusetzen. In diesem Energiebereich ergeben die aus verschiedenen Literaturangaben⁴⁷ entnommenen Verhältnisse der Ionisierungsquerschnitte von H₂ und Ar 0,36 bis 0,17, unsere Meßwerte liegen demnach im erwarteten Bereich. Weitere Untersuchungen zu dieser Methodik und deren allfälliger Verbesserung sind noch im Gang.

Wir konnten auf diese Weise auch eine Abschätzung des H₂O-Gehaltes in der Ar-Entladung vornehmen. Die gemessenen Quotienten $i(\text{Ar}^+)/i(\text{H}_2\text{O}^+)$ betrugen stets einige 10², was nach oben gesagtem einem Dichteanteil von rund 1 Promille H₂O entspricht. Dieser Wert stimmt überein mit seiner Ermittlung auf anderem Wege. Die ständige Abgasrate des Entladungsraums betrug bei wiederholten Messungen des Druckanstiegs 4 bis 8·10⁻⁶ Torr l/sec. Bei einer Ar-Durchströmung von 5·10⁻³ Torr l/sec resultiert somit ebenfalls ein H₂O-Anteil von 1–2 Promille, d.h. bei den Messungen an der Argonentladung lag der H₂O-Partialdruck bei einigen 10⁻⁴ Torr.

Die Untersuchungen werden fortgesetzt.

Für sorgfältige Werkstattarbeiten beim Wiederaufbau des Massenspektrometers und bei der Neufertigung des Hohlkathodenteils danken wir den Herren ADOLF SCHARFERER und JOSEF WALCH.

Die Messungen zur Abb. 4a hat Herr cand. phil. H. P. HELM ausgeführt. Herr cand. phil. FRANZ HANDLE hat Energieverteilungen der einzelnen Ionensorten sowie die in Tab. 7 angeführten Werte ermittelt.

- 1 F. PASCHEN, Ann. Physik **50**, 901 [1916].
- 2 H. SCHÜLER, Z. Physik **59**, 149 [1930].
- 3 H. SCHÜLER u. TH. SCHMIDT, Z. Physik **96**, 485 [1935].
- 4 H. SCHÜLER und A. MICHEL, Spectrochim. Acta **5**, 322 [1952].
- 5 H. KOPFERMANN, Kernmomente, Akad. Verlagsges. m.b.H. Frankfurt (Main) 1956.
- 6 W. WEIZEL u. G. MÜLLER, Ann. Physik **18**, 417 [1956].
- 7 D. J. STURGES u. H. J. OSKAM, J. Appl. Phys. **35**, 2887 [1964].
- 8 D. J. STURGES u. H. J. OSKAM, Physica **37**, 457 [1967].
- 9 D. J. STURGES u. H. J. OSKAM, J. Appl. Phys. **37**, 2405 [1966].
- 10 O. SCHERZER, Arch. Electrotechn. **33**, 207 [1939].
- 11 P. F. LITTLE u. A. VON ENGEL, Proc. Roy. Soc. London A **224**, 209 [1954].
- 12 W. WEIZEL, R. ROMPE u. M. SCHÖN, Z. Physik **112**, 339 [1939]; **113**, 87, 730 [1939].
- 13 A. VON ENGEL u. M. STEENBECK, Elektrische Gasentladungen, Springer-Verlag, Berlin 1932.
- 14 W. SCHOTTKY, Z. Physik **25**, 635 [1924].
- 15 E. SPENKE, Z. Physik **127**, 221 [1950].
- 16 M. PAHL, Z. Naturforsch. **12a**, 632 [1957].
- 17 J. WILHELM, Ann. Phys. **15**, 148 [1955].
- 18 M. PAHL, Z. Naturforsch. **18a**, 1276 [1963].
- 19 M. PAHL, Z. Naturforsch. **14a**, 239 [1959].
- 20 M. PAHL u. U. WEIMER, Z. Naturforsch. **12a**, 926 [1957].
- 21 M. PAHL u. U. WEIMER, Z. Naturforsch. **13a**, 745 [1958].
- 22 U. WEIMER, Z. Naturforsch. **13a**, 278 [1958].
- 23 U. WEIMER, Dissertation, Tübingen 1957.
- 24 F. HOWORKA, Herbsttagung 1971 der Österr. Phys. Ges.
- 25 W. LINDINGER, Dissertation, Innsbruck 1971.
- 26 M. PAHL u. W. KLEINMANN, Ann. Physik **13**, 165 [1953].
- 27 A. HEISEN, Habilitationsschrift, München 1969.
- 28 G. FRANCK u. E. SCHLOSSER, Z. Physik **224**, 222 (1969).
- 29 C. J. CELLARIUS, L. A. DICKS u. R. TURNER, Z. Physik **231**, 119 [1970].
- 30 J. A. HORNBECK u. J. P. MOLNAR, Phys. Rev. **84**, 621 [1951].
- 31 P. F. KNEWSTUBB u. A. W. TICKNER, J. Chem. Phys. **36**, 684 [1962].
- 32 P. F. KNEWSTUBB u. A. W. TICKNER, J. Chem. Phys. **36**, 674 [1962].
- 33 R. FUCHS u. W. KAUL, Z. Naturforsch. **15a**, 108 [1960].
- 34 J. S. DAHLER, et al., J. Chem. Phys. **36**, 3332 [1962].
- 35 J. L. GILKINSON, H. HELD u. L. M. CHANIN, J. Appl. Phys. **40**, 2350 [1969].
- 36 J. P. GAUR u. L. M. CHANIN, Phys. Rev. **182**, 167 [1969].
- 37 R. N. VARNEY, Phys. Rev. **93**, 1156 [1954].
- 38 Atomic Energy Levels, I, Circular of the National Bureau of Standards 467 [1949].
- 39 F. H. FIELD u. J. L. FRANKLIN, Electron Impact Phenomena, Acad. Press 1957.
- 40 T. F. MORAN u. L. FRIEDMAN, J. Chem. Phys. **40**, 860 [1964].
- 41 V. AQUILANTI et al., J. Chem. Phys. **43**, 1969 [1965].
- 42 N. G. ADAMS, D. K. BOHME u. E. E. FERGUSON, J. Chem. Phys. **52**, 5101 [1970].
- 43 H. J. OSKAM u. V. R. MITTELSTADT, Phys. Rev. **132**, 1445 [1963].
- 44 D. R. BATES, Atomic and Molecular Processes; Acad. Press, London 1962.
- 45 A. GÜNTHERSCHULZE, Z. Physik **19**, 313 [1923].
- 46 S. W. RAYMENT u. N. D. TWIDDY, 8th Int. Conf. Phen. Ion. Gases, Vienna 1967.
- 47 M. V. ARDENNE, Tabellen zur angewandten Physik, Bd. I; VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1962.