

# Massenspektrometrische Analyse der $\text{Hg}_2^+$ -Bildung in der positiven Säule der Hg-Ar-Niederdruckentladung

G. FRANCK und H. LÜDEMANN

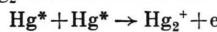
OSRAM-Studiengesellschaft München

(Z. Naturforsch. 27 a, 1278–1286 [1972]; eingegangen am 19. Mai 1972)

## Mass-spectrometric Analysis of $\text{Hg}_2^+$ Formation in the Positive Column of the Mercury-Argon Low Pressure Discharge

The ions effusing ambipolar out of the positive column of a mercury-argon low pressure discharge are analyzed in a quadrupol mass spectrometer. Besides the  $\text{Hg}^+$ -ion we find the  $\text{Hg}_2^+$ -ion molecule. The measured current ratio  $i(\text{Hg}_2^+)/i(\text{Hg}^+)$  in the mass spectrometer is proportional to the mercury vapour pressure  $p_{\text{Hg}}$  in the discharge.  $i(\text{Hg}_2^+)/i(\text{Hg}^+)$  lies between  $10^{-2}$  at  $p_{\text{Hg}}=10^{-3}$  Torr and 1 at  $p_{\text{Hg}}=0.1$  Torr. — At constant argon- and mercury pressures  $i(\text{Hg}_2^+)/i(\text{Hg}^+)$  is inversely proportional to the discharge current. — At constant discharge current and mercury vapour pressures the ratio  $i(\text{Hg}_2^+)/i(\text{Hg}^+)$  is nearly independent of the argon pressure.

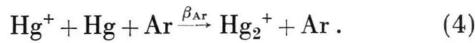
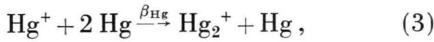
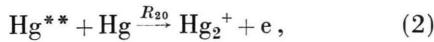
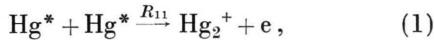
An analysis of our measurements with the help of balance equations for excited Hg-atoms in the resonance level ( ${}^3\text{P}_1$ ) and in the metastable  ${}^3\text{P}_0$  and  ${}^3\text{P}_2$  levels is carried out. It turns out that the only relevant process leading to the  $\text{Hg}_2^+$ -ion molecule is the reaction



of Hg-atoms in the levels  ${}^3\text{P}_0$ ,  ${}^3\text{P}_1$  and  ${}^3\text{P}_2$ . It can be shown that the Hornbeck-Molnar-process  $\text{Hg}^{**} + \text{Hg} \rightarrow \text{Hg}_2^+ + \text{e}$  and the reactions  $\text{Hg}^* + 2 \text{Hg} \rightarrow \text{Hg}_2^+ + \text{Hg}$ ,  $\text{Hg}^* + \text{Hg} + \text{Ar} \rightarrow \text{Hg}_2^+ + \text{Ar}$  play an unimportant role in the  $\text{Hg}_2^+$ -ion formation.

## 1. Einleitung

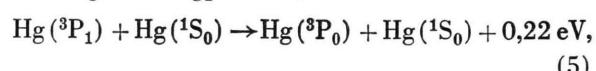
In der positiven Säule einer Quecksilber-Argon-Niederdruckentladung kann ein  $\text{Hg}_2^+$ -Molekülion prinzipiell nach den folgenden Prozessen aus den Hg-Atomen bzw. Hg-Atomionen entstehen:



$R$  (cm<sup>3</sup>/s) und  $\beta$  (cm<sup>6</sup>/s) sind die Reaktionsraten im Zweier- bzw. Dreierstoß. Prozeß (1) stellt eine Reaktion zwischen zwei angeregten Hg-Atomen dar, die der Entladung Strahlungsenergie entzieht, so lange die  $\text{Hg}_2^+$ -Verlustquote durch den Rückprozeß, die dissoziative Rekombination, klein ist gegen die  $\text{Hg}_2^+$ -Diffusionsverluste. Der Prozeß (1) kann dann stattfinden, wenn die Summe aus Anregungsenergie  $E_1(\text{Hg}^*)$  von Partner 1, Anregungsenergie  $E_2(\text{Hg}^*)$  von Partner 2, Dissoziationsenergie  $E_{\text{diss}}(\text{Hg}_2)$  des  $\text{Hg}_2$ -Moleküls und kinetischer Energie  $E_{\text{kin}}(\text{Hg})$  der Atome 1 und 2 gleich oder größer ist als die Ionisierungsenergie des  $\text{Hg}_2$ -Moleküls.

Sonderdruckanforderungen an Dr. G. FRANCK, OSRAM-Studiengesellschaft, D-8000 München 90, Hellabrunner-Straße 1.

Bereits HOUTERMANS<sup>1</sup> deutete die bei Bestrahlung von Hg-Dampf mit der 2537 Å-Resonanzlinie einer Niederdruckentladung auftretenden positiven Ladungen als  $\text{Hg}_2^+$ -Ionen, die nach dem Prozeß



entstehen. Der Übergang  ${}^3\text{P}_1 - {}^1\text{S}_0$  entspricht der 2537 Å-Resonanzlinie. Das metastabile Niveau  ${}^3\text{P}_0$  liegt um 0,22 eV tiefer als das Resonanzniveau. Dieser Energiebetrag verbleibt beim Prozeß (5) als kinetische Energie der Stoßpartner.

Der Prozeß (6) ist bereits bei Zimmertemperatur energetisch möglich:  $E({}^3\text{P}_1) = 4,88 \text{ eV}$ ,  $E({}^3\text{P}_0) = 4,66 \text{ eV}$ ,  $E_{\text{diss}}(\text{Hg}_2) = 0,078 \text{ eV}$  (vgl. <sup>2</sup>),  $\Sigma E_{\text{kin}}(\text{Hg}) \approx 0,05 \text{ eV}$ ,  $E_{\text{ion}}(\text{Hg}_2) \approx 9,5 \text{ eV}$  (vgl. <sup>3</sup>).

Neben (6) können alle weiteren Stoßkombinationen der Zustände  ${}^3\text{P}_0$ ,  ${}^3\text{P}_1$ ,  ${}^3\text{P}_2$  (5,46 eV) mit Ausnahme der Reaktion  $\text{Hg}({}^3\text{P}_0) + \text{Hg}({}^3\text{P}_0)$  energiemäßig zur  $\text{Hg}_2^+$ -Bildung führen.

TAN und v. ENGEL<sup>4</sup> bestimmen durch Messung der Sättigungsströme in einem mit Hg-Dampf gefüllten und mit der Resonanzlinie 2537 Å bestrahlten Gefäß den Wirkungsquerschnitt für die assoziative Ionisierung im Prozeß (6) zu  $5 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^2$ . — Ein massenspektrometrischer Nachweis für das Auf-



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 digitized 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.

treten des Hg<sub>2</sub><sup>+</sup>-Ions beim Bestrahlen von Hg-Dampf mit der Resonanzlinie liegt nicht vor.

Im thermionischen Konverter wird der dem Prozeß (1) entsprechende Mechanismus in der Cs-Dampf-Entladung als wichtiger Cs<sub>2</sub><sup>+</sup>-Bildungsprozeß diskutiert<sup>5-7</sup>.

Die Reaktion (2) entspricht dem bekannten, in Edelgasen erstmals bei  $p \leq 10^{-2}$  Torr gefundenen Hornbeck-Molnar-Prozeß<sup>8-11</sup>, wobei Hg<sup>\*\*</sup> ein über eine Energie von 9,5 eV angeregtes Atom sein muß. Auf diesen Prozeß ist das einzige bisher massenspektrometrisch nachgewiesene Auftreten des Hg<sub>2</sub><sup>+</sup>-Ions<sup>3</sup> zurückzuführen. Die Messung<sup>3</sup> wurde in einem Elektronenstoß-Rohr vorgenommen. — Der Hornbeck-Molnar-Prozeß scheint auch in der Cs-Dampf-Entladung bei Drucken  $< 5 \cdot 10^{-2}$  Torr die entscheidende Rolle bei der Bildung des Cs<sub>2</sub><sup>+</sup>-Ions zu spielen<sup>12</sup>.

Der Dreierstoßprozeß entsprechend (3) führt z. B. in He, Ne, Ar bei Drucken im Torrbereich zur Molekül-Ionenbildung<sup>13-16</sup>. In der Cs-Dampf-Entladung (vgl. <sup>12</sup>) wird dieser Prozeß bei Drucken oberhalb von  $5 \cdot 10^{-2}$  Torr als wirksam angenommen.

Unsere Aufgabe soll es im folgenden sein, die relative Hg<sub>2</sub><sup>+</sup>-Ionenkonzentration in der positiven Säule der Hg-Ar-Niederdruckentladung massenspektrometrisch zu bestimmen. Aus der Abhängigkeit des Konzentrationsverhältnisses  $[Hg_2^+]/[H^+]$  von den äußeren Entladungsparametern: Argondruck  $p_{Ar}$ , Hg-Partialdruck  $p_{Hg}$  und Stromdichte  $j_E$  des Entladungsstroms ist zu entscheiden, ob und gegebenenfalls welcher der oben genannten Prozesse (1) bis (4) eine Rolle an der Teilchenbilanz in der Säule der Hg-Ar-Entladung spielt.

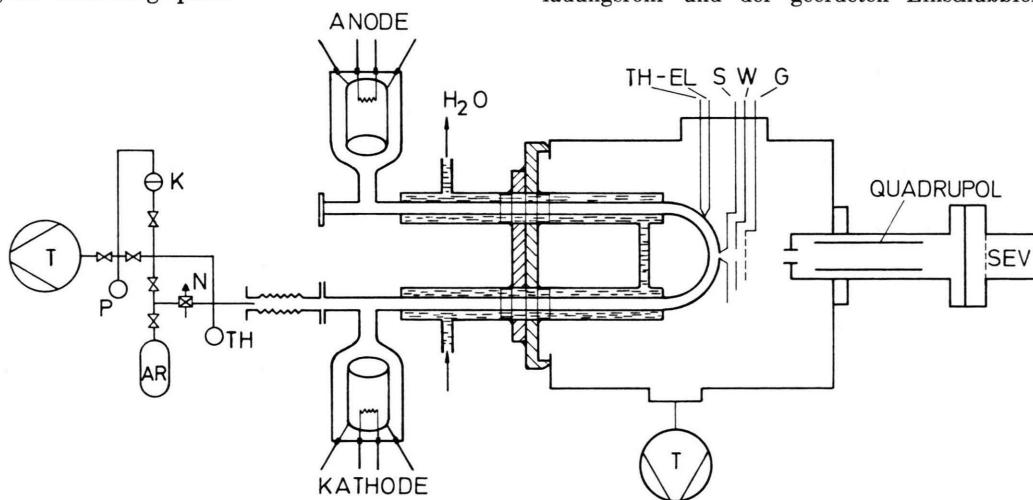


Abb. 1. Schema der Apparatur: T Turbomolekularpumpe, P Penning, K Kapazitätsmanometer, N Nadelventil, TH Thermotron, TH-EL Thermoelement, S Extraktionssonde, W Hilfsblende, G Gitter.

## 2. Experimentelles

### a) Apparatur

Die experimentelle Anordnung ist in Abb. 1 gezeigt. Analysator- und Entladungsteil sind auf 400 °C ausheizbar. Das Entladungsrohr (Pyrex,  $\phi_i = 10$  mm) ist U-förmig. In der Außenwand des Bogens vor der Einschubblende des Massenspektrometers ist ein kreisförmiges ( $\phi = 5$  mm) W-Plättchen von 200  $\mu$  Dicke so eingeschmolzen, daß eine aktive Fläche vom Durchmesser 2 mm bleibt. In die W-Folie sind 5 Löcher vom Durchmesser 25  $\mu$  mit Hilfe eines Elektronenstrahl-Schweißgerätes eingeschossen. Zur Überprüfung von Ionen-Diskriminierungseffekten an dieser relativ langen Düse (siehe Abschn. c) wurden alle Messungen an einem zweiten Entladungsrohr wiederholt. Hierzu wurde der Bogen so weit von außen angeschliffen, bis im Glas eine Öffnung von ca. 2 mm bestand. Über diese Öffnung wurde eine 27  $\mu$  dicke und mit 5 Löchern von 20  $\mu$   $\phi$  versehen Mo-Folie mit Glaslot aufgeschmolzen.

Das Entladungsrohr ist zur Regulierung des Quecksilber-Dampfdruckes teilweise mit einer Glasummantelung ( $\phi_a = 18$  mm) versehen. Der Hg-Dampfdruck in der Entladung kann so von  $5 \cdot 10^{-4}$  Torr (10 °C) bis  $1,5 \cdot 10^{-1}$  Torr (90 °C) variiert werden. Die im nicht thermostatisierten Bogen der Entladung mit einem Thermoelement gemessene Wandtemperatur ist bei brennender Entladung wegen der geringen Wärmeabgabe immer weit höher (150 – 200 °C) als im ummantelten Teil des Entladungsrohres. Die Enden des Entladungsgefäßes sind einschließlich der Ansatzstutzen für die Elektroden mit einer Heizwicklung ( $T > 200$  °C) versehen, so daß der Hg-Dampfdruck nur durch die Temperatur der Thermostatflüssigkeit bestimmt wird. — Die aktivierte W-Wendelelektroden sind mit einem Ni-Becher ( $\phi = 25$  mm) umgeben, der als Anode das Auftreten von Anodenfallschwingungen verhindert<sup>17</sup>.

Der Abstand zwischen Extraktionsöffnung im Entladungsrohr und der geerdeten Einschubblende des

Quadrupol-Massenspektrometers beträgt 27 mm. Der Druck im Analysatorsystem liegt je nach dem Argondruck in der Entladung zwischen  $10^{-6}$  und  $10^{-5}$  Torr. Der Multiplier (offener 17-stufiger Cu-Be-SEV) wird ohne SE-Vervielfachung betrieben. Die erste Konversionsdynode wird lediglich als Auffänger verwendet. Eine Ionennachbeschleunigung findet nicht statt. Hiermit sind wir frei von einer SEV-bedingten Massendiskriminierung<sup>18</sup>.

In Abb. 2 ist ein Block-Diagramm der experimentellen Anordnung wiedergegeben. Der Peak-Selektor erlaubt über einen 2-kanaligen  $x$ - $t$ -Schreiber die gleichzeitige Registrierung der  $Hg_2^+$ - und  $Hg^+$ -Peaks über einen beliebigen Zeitraum.

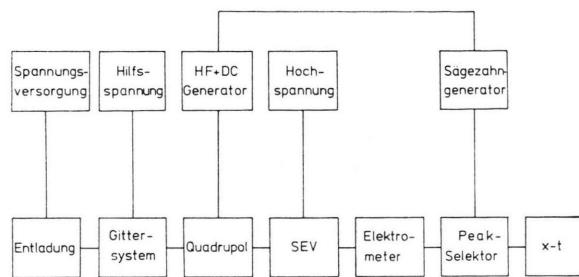


Abb. 2. Block-Schema der Anordnung.

### b) Transmission des ionenoptischen Systems

Bei konstant gehaltener Entladung und festem Potential der Hilfsblende und des Gitters ändern sich die am SEV gemessenen  $Hg^+$ - und  $Hg_2^+$ -Ionenströme proportional mit dem Ionenstrom auf die Wandsonde, so lange  $p_{Ar} < 0,5$  Torr ist. Das gemessene Ionenstromverhältnis  $\alpha = i(Hg_2^+)/i(Hg^+)$  im Massenspektrometer ändert sich also nicht mit dem gegenüber dem Floatingpotential ( $V_{fl}$ ) kleiner werdenden Potential der Extraktionssonde ( $V_S$ ), solange  $V_{fl} - V_S < 100$  V ist. Ein ähnliches Ergebnis wurde in<sup>19</sup> (vgl. <sup>19</sup>, Fig. 4) erhalten. Bei Argondrucken  $> 0,5$  Torr nimmt dagegen das Ionenstromverhältnis ab, und zwar um so stärker, je größer das Zugpotential für die Ionen wird. Dies ist um so ausgeprägter, je größer  $p_{Ar}$  ist. Nahe dem Floatingpotential ( $V_{fl} - V_S \leq 20$  V) ändert sich  $\alpha$  allerdings bei allen Drucken vernachlässigbar wenig mit der Wandsondenspannung  $V_S$ . In<sup>19</sup> scheint bei Drucken  $> 0,7$  Torr ein ähnlicher Effekt vorzuliegen. — Auf Grund dieser Ergebnisse wird das Potential der Extraktionssonde bei allen Messungen auf Floatingpotential gehalten, so daß eine ambipolare Effusion durch die Lochblende stattfindet und sichergestellt ist, daß durch die Extraktionssonde potentialmäßig keine Massendiskriminierung stattfindet.

Zur Deutung der Abnahme von  $\alpha$  mit höheren Argondrucken  $p_{Ar} > 0,5$  Torr und höherem Ionenzugpotential sind möglicherweise Sekundärprozesse (z. B.  $Hg_2^+$ -Dissoziation) in der Raumladungsschicht vor der Extraktionssonde heranzuziehen.

Bei vorgegebener Entladung und festen Potentialen  $V_K$  (Kathode der Entladung),  $V_W$  und  $V_S = V_{fl}$  sind die Auffängerströme vom Gitterpotential  $V_g$  abhängig

und zeigen grob einen Glockenkurvenverlauf.  $i(Hg_2^+)$  und  $i(Hg^+)$  bleiben bei Variation von  $V_g$  stets proportional zueinander, so daß  $i(Hg_2^+)/i(Hg^+)$  unabhängig von  $V_g$  bleibt. Solange also nur das Ionenstromverhältnis interessiert, ist es nicht notwendig, genau im Maximum der Transmission des Gitters zu messen.

### c) Düseneffekte

Grundsätzlich kann man aus dem Verhältnis der Effusionsströme nur dann auf die örtlichen Ionen-Konzentrationsverhältnisse im Plasma schließen, wenn die verschiedenen positiven Ionen angenähert gleichen radialen Dichteveerlauf zeigen.

Eine molekulare Strömung durch die Lochblende liegt dann vor, wenn die freie Weglänge  $\lambda \gg d$  ( $d$  Lochdurchmesser) ist. Aus der in<sup>22</sup> angegebenen Ionenbeweglichkeit  $b_+$  für die  $Hg^+$ -Ionen in Ar,  $b_+ \cdot p = 1,4 \cdot 10^3$  Torr cm<sup>2</sup>/Vs, berechnen wir die mittlere freie Weglänge der  $Hg^+$ -Ionen in Ar bei 300 K zu  $\lambda = 6,4 \cdot 10^{-3} \cdot (1/p)$  cm. Für unsere Lochblendendurchmesser  $d$  von 25  $\mu$  liegt demnach nur für  $p_{Ar} < 1$  Torr Molekularströmung vor, so daß nur für diese Drucke die Ionenstromdichten maximal und unabhängig vom Lochdurchmesser sind (vgl. <sup>23</sup>).

Für das Konzentrationsverhältnis  $[Hg_2^+]/[Hg^+]$  im ungestörten Plasma vor der Raumladungsschicht der Wand gilt

$$\frac{[Hg_2^+]}{[Hg^+]} = \frac{i(Hg_2^+)}{i(Hg^+)} \sqrt{\frac{M(Hg_2)}{M(Hg)}}, \quad (7)$$

$(M$  Ionenmasse),

solange man annehmen kann, daß in der Raumladungsschicht vor der Wandsonde keine Sekundäreffekte vorkommen, und in der Düse (sowie im düsennahen Bereich dahinter) keine das Verhältnis  $i(Hg_2^+)/i(Hg^+)$  verfälschenden Prozesse auftreten. Was die erste Forderung betrifft, so ist die Dicke der Raumladungsschicht bei einer abgeschätzten Debye-Länge von ca. 50  $\mu$  noch klein gegen die freie Weglänge, zumindest dann, wenn sich die Sonde auf Floatingpotential befindet. Bezüglich der Düseneffekte führen wir eine Abschätzung durch:

In<sup>24</sup> wird die Neutralteilchendichte in der Umgebung einer Öffnung, aus der ein Atomstrahl in das Vakuum austritt, berechnet zu

$$n(r, \varphi) = n_0 \cdot \Omega / 4\pi \quad (8)$$

( $n_0$  Teilchendichte im Atomstrahl-Ofen,  $\Omega$  Öffnungswinkel, unter dem die Öffnung vom Punkt  $(r, \varphi)$  aus erscheint).

Für Raumpunkte senkrecht über dem Öffnungsmittelpunkt ergibt sich für die Teilchendichte dann speziell (vgl. <sup>25</sup>)

$$n(r) = \frac{n_0}{2} \left( 1 - \frac{r}{\sqrt{R^2 + r^2}} \right) + n_A \quad (9)$$

( $r$  Abstand vom Düsenmittelpunkt am Ende der Düse.  $R$  Düsenradius,  $n_A$  Teilchendichte im Analysator).

In der Düse selbst ( $r = 0$ ,  $\Omega = 2\pi$ ) ist also die Neutralteilchendichte nur halb so groß wie in der Entladung, da alle Teilchen, die in entgegengesetzter Rich-

tung von außen nach innen laufen, fehlen. In einem Abstand  $r=R$  vom Ende der Düse hat die Teilchen-dichte schon auf 30% derjenigen in der Düse abgenommen. Solange also wie in unserem Fall die Länge  $l$  der Düse größer ist als der Radius, sind Streueffekte hinter der Düse gegen solche in der Düse stets zu vernachlässigen. Liegt die Düsenlänge  $l$  in der Größenordnung des Rohrradius, so ist bei Berücksichtigung der Streueffekte hinter der Düse für die effektive Düsenlänge  $l_{\text{eff}}$  zu setzen:

$$l_{\text{eff}} \approx l + R. \quad (10)$$

Eine Verfälschung des gemessenen Verhältnisses  $i(\text{Hg}_2^+)/i(\text{Hg}^+)$  gegenüber dem wahren Verhältnis tritt dann ein, wenn die einzelnen Ionensorten in der Düse verschieden gestreut werden. Wir nehmen dabei an, daß jedes auf die Innenwand der Düse auftreffende Ion gleichermaßen neutralisiert wird.

PAHL<sup>10</sup> hat in Untersuchungen über den Einfluß der Düsenlänge  $l$  auf das gemessene Ionenstrom-Verhältnis  $\alpha = i(\text{Ar}_2^+)/i(\text{Ar}^+)$  in einer Ar-Entladung für den Fall langer Düsen ( $l > d$ ) eine Vergrößerung von  $\alpha$  gegenüber dem Fall  $l \leq d$  gefunden, sobald  $l$  in die Größe der freien Weglänge  $\lambda$  kommt. Es wurde festgestellt, daß das Verhältnis  $\alpha_{\text{gemessen}}/\alpha_{\text{wahr}}$  exponentiell mit  $p_{\text{Ar}}$  ansteigt.

Aus den Ionenbeweglichkeiten<sup>26, 27</sup> für  $\text{Ar}^+$ :  $b_+(\text{Ar}^+) = 1,53 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  und  $\text{Ar}_2^+$ :  $b_+(\text{Ar}_2^+) = 1,83 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  bei 760 Torr und 300 K gewinnen wir für 1 Torr die mittleren freien Weglängen \*

$$\lambda_0(\text{Ar}^+) = 2,31 \cdot 10^{-3} \text{ cm}, \quad \lambda_0(\text{Ar}_2^+) = 3,9 \cdot 10^{-3} \text{ cm}.$$

Für die gemessenen und die wahren Ionenstromverhältnisse berechnen wir dann mit (10) die Beziehung

$$\frac{i(\text{Ar}_2^+)}{i(\text{Ar}^+)} \Big|_{\text{gemessen}} = \frac{i(\text{Ar}_2^+)}{i(\text{Ar}^+)} \Big|_{\text{wahr}} \cdot \exp \left\{ (l+R) \frac{p}{2} \left( \frac{1}{\lambda_0(\text{Ar}^+)} - \frac{1}{\lambda_0(\text{Ar}_2^+)} \right) \right\}. \quad (11)$$

(11) liefert quantitative Übereinstimmung mit den von PAHL<sup>10</sup> in einer langen Düse ( $l \gg d$ ) gemessenen Verfälschungen der Ionenstromverhältnisse. Der Vergleich ist in Abb. 3 gezeigt.

Auf unseren Fall übertragen ergibt sich folgendes. Wie in<sup>22</sup> zu sehen, ändert sich die Ionenbeweglichkeit in einem festen Gas bei höheren Ionenmassen nur wenig mit der Massenzahl  $M$  des Ions.  $b_+$  wird im festen Gas nach<sup>28</sup> angenähert proportional zu  $(1+M(\text{Gas})/M(\text{Ion}))$ . In Ar ist die Ionenbeweglichkeit<sup>22</sup> des Hg:  $b_+ \cdot p = 1,4 \cdot 10^3 \text{ Torr cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . Dann wird  $b_+(\text{Hg}_2^+) = 0,95 b_+(\text{Hg}^+)$ . In Hg-Dampf sind die Hg<sup>+</sup>- und Hg<sub>2</sub><sup>+</sup>-Beweglichkeiten nach KOVAR<sup>36</sup>:

$$1,82 \cdot 10^2 \text{ bzw. } 3,42 \cdot 10^2 \text{ Torr cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}.$$

Die größeren Beweglichkeitsunterschiede gegenüber Ar röhren hier von der unterschiedlichen Ionenumladung

\* Wir verwenden hierbei die im Falle einer Maxwell-Verteilung gültige Beziehung

$$\lambda = \sqrt{\frac{M}{2e}} \frac{3}{2} \sqrt{\pi} \sqrt{U} \cdot \frac{b_+ p}{p}.$$

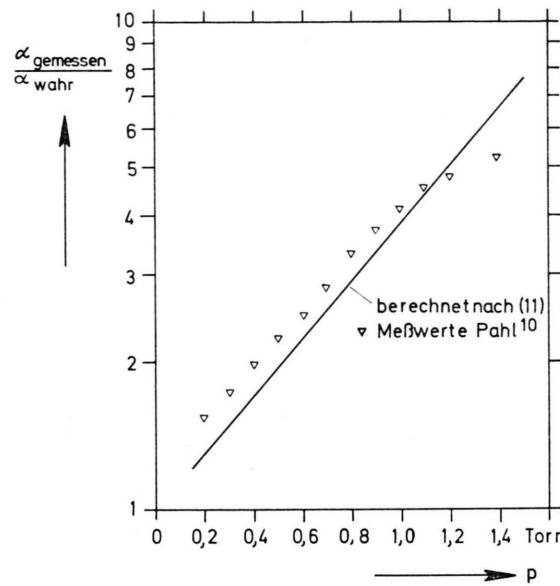


Abb. 3. Verfälschung des gemessenen Ionenstrom-Verhältnisses  $\alpha = i(\text{Ar}_2^+)/i(\text{Ar}^+)$  in einer Ar-Entladung durch eine Düse endlicher Länge. Vergleich der Meßergebnisse PAHL<sup>10</sup> mit Gl. (11).  $l/R = 130 \mu/25 \mu$ .

des Hg<sup>+</sup> bzw. Hg<sub>2</sub><sup>+</sup> her. — Mit diesen  $b_+$ -Werten in Ar bzw. Hg erhalten wir dann für unsere Anordnung ( $l = 200 \mu$ ,  $R = 12 \mu$ ) die (11) entsprechende Gleichung

$$\frac{i(\text{Hg}_2^+)}{i(\text{Hg}^+)} \Big|_{\text{gemessen}} = \frac{i(\text{Hg}_2^+)}{i(\text{Hg}^+)} \Big|_{\text{wahr}} \cdot e^{0,40(p_{\text{Ar}} + 7,6 p_{\text{Hg}})}. \quad (12)$$

Bei  $p_{\text{Ar}} = 3$  Torr und kleinem Hg-Dampfdruck wird demnach das Ionenstromverhältnis um den Faktor 3,3 zu groß gemessen. Alle mit der langen Düse gewonnenen Meßwerte werden nach (12) korrigiert. Die mit der kurzen Düse ( $l = 27 \mu$ ) wiederholten Messungen bestätigten die Richtigkeit dieser Korrektur.

### 3. Ergebnisse

Nach Abb. 4 steigt die Hg<sup>+</sup>-Ionenkonzentration bei  $p_{\text{Ar}}$ ,  $p_{\text{Hg}} = \text{const}$  linear mit  $i_E$  an, während die Hg<sub>2</sub><sup>+</sup>-Konzentration für  $i_E > 20 \text{ mA}$  sich nicht mit dem Entladungsstrom ändert. Die Teilchenströme in Abb. 4 sind einzeln für  $i_E = 5 \text{ mA}$  auf 1 normiert.

In Abb. 5 ist die Abhängigkeit des Ionenstromverhältnisses  $i(\text{Hg}_2^+)/i(\text{Hg}^+)$  als Funktion von  $p_{\text{Hg}}$  aufgetragen.  $p_{\text{Ar}}$  in der Entladung und  $i_E$  sind konstant gehalten. Das Ionenstromverhältnis ist sowohl bei  $p_{\text{Ar}} = 3$  Torr als auch bei  $p_{\text{Ar}} = 0$  direkt proportional zu  $p_{\text{Hg}}$ . Bei  $p_{\text{Hg}} \geq 0,1$  Torr liegen bereits nahezu gleich viele Molekülionen wie Atomionen in der Entladung vor. — Ein ganz ähnliches Verhalten wie das in Abb. 5 gezeigte wurde von BERGMAN und

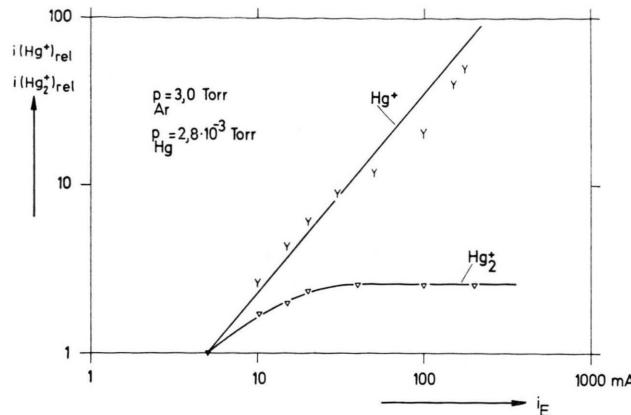


Abb. 4. Relative Änderung der Teilchenströme  $i(\text{Hg}^+)$  und  $i(\text{Hg}_2^+)$  mit dem Entladungsstrom  $i_E$ . Die Teilchenströme sind jeweils für  $i_E = 5 \text{ mA}$  auf 1 normiert.

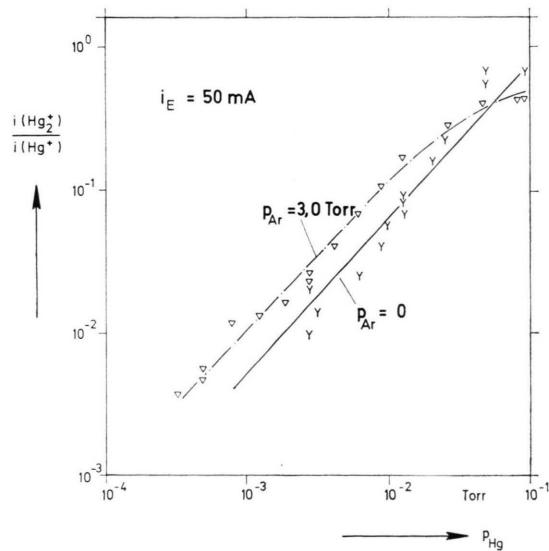


Abb. 5. Die Abhängigkeit des Ionenstromverhältnisses  $i(\text{Hg}_2^+)/i(\text{Hg}^+)$  vom Quecksilberdampfdruck in der Entladung.

CHANIN an der reinen Cs-Dampf-Entladung (vgl. <sup>12</sup>, Fig. 7) gefunden. Auch dort existiert für  $p_{\text{Cs}} < 5 \cdot 10^{-2} \text{ Torr}$  eine lineare Abhängigkeit zwischen  $i(\text{Cs}_2^+)/i(\text{Cs}^+)$  und  $p_{\text{Cs}}$ . Bei  $p_{\text{Cs}} \approx 2 \cdot 10^{-1} \text{ Torr}$  wird das Ionenstromverhältnis ebenfalls zu 1.

In Abb. 6 ist die Abhängigkeit des Ionenstromverhältnisses vom Entladungsstrom  $i_E$  wiedergegeben. Parameterwert ist der Argondruck.  $p_{\text{Hg}}$  ist konstant gehalten. Für  $p_{\text{Ar}} = 0,92; 2,0; 3,0 \text{ Torr}$  und Entladungsströme  $i_E \geq 20 \text{ mA}$  ist das Ionenstromverhältnis umgekehrt proportional zu  $i_E$  bzw. zur Plasmaelektronendichte  $n_e$ . (Bei  $p_{\text{Ar}}, p_{\text{Hg}} = \text{const}$  ist

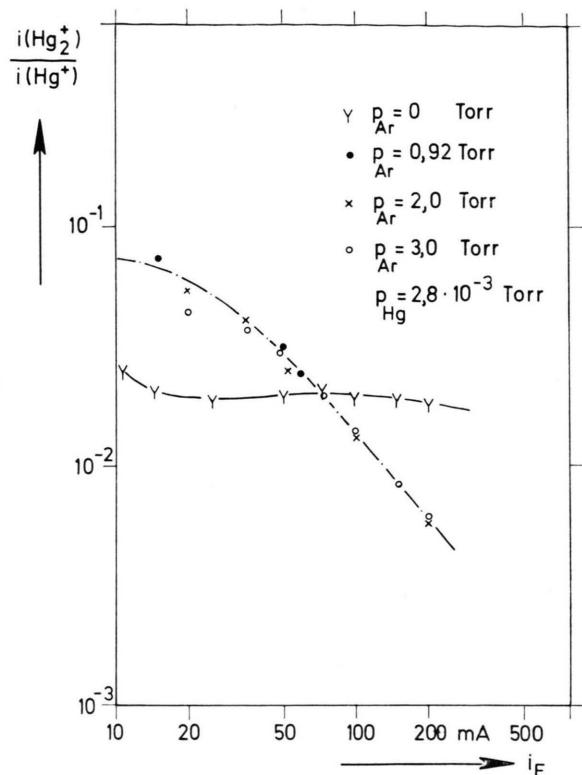


Abb. 6. Die Abhängigkeit des Ionenstromverhältnisses  $i(\text{Hg}_2^+)/i(\text{Hg}^+)$  vom Entladungsstrom  $i_E$ .

$n_e$  in der Hg-Ar-Säule proportional zu  $i_E$ <sup>29</sup>.) — Für die reine Hg-Entladung wird dagegen keine Abhängigkeit von  $i(\text{Hg}_2^+)/i(\text{Hg}^+)$  mit  $i_E$  gefunden. Die Ergebnisse in Abb. 6 entsprechen für  $p_{\text{Ar}} \neq 0$  dem in Abb. 4 gefundenen Verhalten der Einzelströme.

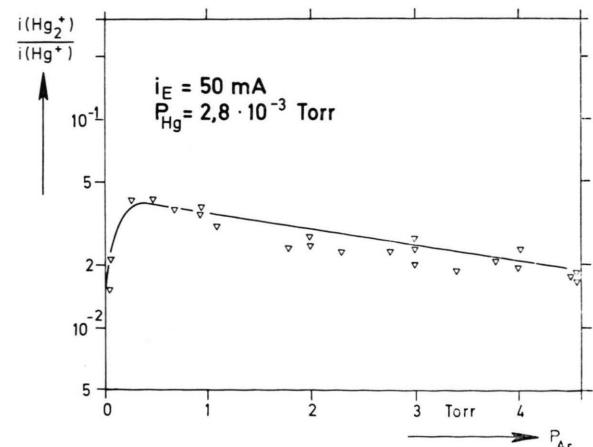


Abb. 7. Die Abhängigkeit des Ionenstromverhältnisses  $i(\text{Hg}_2^+)/i(\text{Hg}^+)$  vom Argondruck  $p_{\text{Ar}}$  in der Entladung.

In Abb. 7 ist die Abhängigkeit von  $i(\text{Hg}_2^+)/i(\text{Hg}^+)$  gegen  $p_{\text{Ar}}$  in der Entladung aufgetragen. Entladungsstrom  $i_E$  und  $p_{\text{Hg}}$  sind konstant gehalten. Für  $p_{\text{Ar}} > 0,2$  Torr ändert sich das Ionenstromverhältnis nur sehr schwach mit  $p_{\text{Ar}}$ . Der Dreierstoßprozeß (4) erscheint demnach von vornherein als Bildungsmechanismus für das Hg<sub>2</sub><sup>+</sup>-Ion unwahrscheinlich.

#### 4. Der Bildungsprozeß des Hg<sub>2</sub><sup>+</sup>-Ions; Bilanzgleichungen

Aus den Ergebnissen Abb. 4 – 7 soll auf den Bildungsprozeß des Hg<sub>2</sub><sup>+</sup>-Ions in der Entladung geschlossen werden. Wir betrachten zunächst den Prozeß (1). Hier kann das Hg-Atom die Anregungszustände  $^3\text{P}_0$ ,  $^3\text{P}_1$ ,  $^3\text{P}_2$  besitzen. Alle Atom-Atom-Stöße zwischen diesen angeregten Atomen außer dem Prozeß  $\text{Hg}(^3\text{P}_0) + \text{Hg}(^3\text{P}_0)$  können energetisch zur Ionen-Molekülbildung führen. Für die Diskussion der Hg<sub>2</sub><sup>+</sup>-Bildung nach (1) genügt es, das Tripllett  $^3\text{P}$  in ein einziges Niveau mit der Besetzungsdichte  $N_1$  zusammenzufassen. Als Prozesse, die zur Besetzung und Entleerung dieses Niveaus führen, nehmen wir an (Abb. 8) :

Elektronenstoßanregung von unten ( $S_{01}$ ),  
Stoßanregung nach oben ( $S_{12}$ ),  
Stoßionisierung ( $S_{1\infty}$ ),  
Elektronenstoß 2. Art  $\bar{S}_{10}$ ,  
Optische Übergänge ( $A_{10}^{\text{eff}}$ ),  
Atom-Atom-Stöße ( $R_{11}$ ) entsprechend (1),  
Diffusion ( $D_1$ ) der angeregten Hg\*.

Wir erhalten dann für die Dichte  $N_1$  der Hg\*-Atome die Bilanzgleichung

$$N_1 = \frac{n_e N_0 S_{01}}{n_e (S_{1\infty} + S_{12} + \bar{S}_{10}) + \left( A_{10}^{\text{eff}} - \frac{\nabla^2 N_1}{N_1} D_1 \right) + N_1 R_{11}}. \quad (13)$$

Die Besetzungsdichte  $N_1$  ist radial abhängig anzunehmen,  $N_1 = N_1(r)$ .  $n_e$  ist die Elektronendichte. Nach (13) steigt (bei konstanter Elektronentemperatur  $T_e$ ) die Besetzungsdichte  $N_1$  linear mit  $n_e$  an, solange die Entleerung des Niveaus durch Elektronen-Stöße klein ist gegen die Verlust-Rate durch optische Übergänge, Diffusion und Molekülbildung (1).

Für

$$n_e (S_{1\infty} + S_{12} + \bar{S}_{10}) \gg A_{10}^{\text{eff}} - \frac{\nabla^2 N_1}{N_1} D_1 + N_1 R_{11} \quad (14)$$

ändert sich die Besetzungsdichte nicht mehr mit  $n_e$  bzw. dem Entladungsstrom  $i_E$  (bei  $T_e = \text{const}$ ).

Für die hochangeregten Hg\*\* in Prozeß (2) nehmen wir Elektronen-Stoß-Anregung ( $S_{12}$ ) von den hochbesetzten Niveaus  $^3\text{P}_0$ ,  $^3\text{P}_1$ ,  $^3\text{P}_2$  aus an. Die Entleerung findet durch optische Übergänge ( $A_{20}$ ) statt. Dann gilt für die Dichte  $N_2$  der Hg\*\*-Atome

$$N_2 = n_e N_1 \frac{S_{12}}{A_{20}}. \quad (15)$$

Diffusionsprozesse und Stöße 2. Art können für die Hg\*\* gegenüber der optischen Entleerung vernachlässigt werden, da es sich hier weder um ein Resonanz-Niveau noch um metastabile Niveaus (wie bei den Hg\*) handelt.

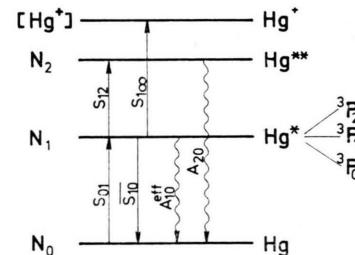


Abb. 8. Vereinfachtes Niveau-Schema zur Berechnung der Besetzungsdichten  $N_1$  und  $N_2$ .

Für die Hg<sup>+</sup>-Bildung gilt die Bilanz-Gleichung

$$[\text{Hg}^+] = \frac{n_e (N_0 S_{0\infty} + N_1 S_{1\infty})}{-\frac{\nabla^2 [\text{Hg}^+]}{[\text{Hg}^+]} D_a \text{Hg}^+ + N_0 N_{\text{Ar}} \beta_{\text{Ar}} + N_0^2 \beta_{\text{Hg}}}. \quad (16)$$

Hier ist die Dissoziation des Hg<sub>2</sub><sup>+</sup>-Moleküls als Hg<sup>+</sup>-Bildungsprozeß gegen die Ionisierungsrate vom Grundzustand ( $S_{0\infty}$ ) bzw. vom Niveau 1 aus ( $S_{1\infty}$ ) vernachlässigt.  $D_a \text{Hg}^+$  ist der ambipolare Diffusionskoeffizient der Hg<sup>+</sup>-Ionen.  $\beta_{\text{Ar}}$ ,  $\beta_{\text{Hg}}$  (cm<sup>6</sup>/s) sind die Koeffizienten für Molekülbildung im Dreierstoß nach Prozeß (3) bzw. (4).

Nach (16) steigt  $[\text{Hg}^+]$  bei  $p_{\text{Ar}}$ ,  $p_{\text{Hg}} = \text{const}$  linear mit  $n_e$  (oder  $i_E$ ) an, solange  $N_1$  sich nicht mit  $n_e$  ändert, was dann erfüllt ist, wenn (14) gilt.

Lassen wir als Hg<sub>2</sub><sup>+</sup>-Bildungsprozesse die Reaktionen (1) – (4) zu, so erhalten wir für  $[\text{Hg}_2^+]$  die Bilanzgleichung

$$[\text{Hg}_2^+] = \frac{N_1^2 R_{11} + N_0 N_2 R_{20} + [\text{Hg}^+] (N_0 N_{\text{Ar}} \beta_{\text{Ar}} + N_0^2 \beta_{\text{Hg}})}{-\frac{\nabla^2 [\text{Hg}_2^+]}{[\text{Hg}_2^+]} D_a \text{Hg}_2^+ + n_e \varrho_{\text{diss}}}. \quad (17)$$

$R_{11}$  (cm<sup>3</sup>/s) ist der Ratenkoeffizient für die assoziative Ionisierung nach (1),  $R_{20}$  der Ratenkoeffizient für den Hornbeck-Molnar-Prozeß (2),  $D_a \text{Hg}_2^+$  der

ambipolare Diffusionskoeffizient des  $\text{Hg}_2^+$ -Ions,  $\varrho_{\text{diss}}$  der Rekombinationskoeffizient des  $\text{Hg}_2^+$ -Ions für dissoziative Rekombination.

Eine einfache Abschätzung zeigt, daß die Volumenverluste durch dissoziative Rekombination in unserem engen Entladungsgefäß ( $R = 0,5 \text{ cm}$ ) sicherlich gegen die Diffusionsverluste zu vernachlässigen sind. Nehmen wir  $\varrho_{\text{diss}}$  zwischen  $10^{-8}$  und  $10^{-9} \text{ cm}^3/\text{s}$  an \*, so ist mit  $-\nabla^2[\text{Hg}_2^+]/[\text{Hg}_2^+] = 2,40^2/R^2$  im Falle eines radialen Bessel-Profilen und mit  $D_a \approx 1,4 \cdot 10^3 \frac{U_e}{p} \text{ cm}^2/\text{s}$  für  $U_e \approx 1 \text{ V}$  und  $n_e \approx 10^{11} \text{ cm}^{-3}$  die Ungleichung  $2,40^2/R^2 \cdot D_a \text{Hg}_2^+ \gg \varrho_{\text{diss}} \cdot n_e$  erfüllt.

Der Vergleich der gemessenen relativen Änderung von  $[\text{Hg}^+]$  und  $[\text{Hg}_2^+]$  mit  $i_E$  in Abb. 4 mit den Beziehungen (16) bzw. (17) zeigt, daß hier die Reaktionen (3) und (4) als  $\text{Hg}_2^+$ -Bildungsprozesse nicht in Frage kommen.  $[\text{Hg}_2^+]$  verläuft nicht pro-

portional zu  $[\text{Hg}^+]$ , wie es nach (17) der Fall sein müßte, wenn die  $\text{Hg}_2^+$ -Diffusionsverluste größer sind als die Rekombinationsverluste ( $\varrho_{\text{diss}}$ ). Auch der Hornbeck-Molnar-Prozeß (2) trifft nach Abb. 4 als  $\text{Hg}_2^+$ -Bildungsprozeß nicht zu, da dann nach (15) und (17) die  $\text{Hg}_2^+$ -Konzentration mit  $n_e$  ansteigen müßte. — Demnach kommt also nur die assoziative Ionisierung als  $\text{Hg}_2^+$ -Bildungsprozeß in Betracht.  $N_1$  wird oberhalb eines bestimmten Entladungsstromes unabhängig von  $n_e$ , sobald (14) erfüllt ist, und die Konzentration des  $\text{Hg}^+$ -Ions steigt — wie in Abb. 4 gefunden — linear mit  $n_e$  an, während  $[\text{Hg}_2^+]$  konstant bleibt.

Aus der Abhängigkeit des Ionenstromverhältnisses von  $p_{\text{Ar}}$  bzw.  $p_{\text{Hg}}$  lassen sich ähnliche Rückschlüsse wie oben auf den  $\text{Hg}_2^+$ -Bildungsprozeß ziehen:

Aus (15), (16) und (17) folgt für das Verhältnis der Ionenkonzentrationen

$$\frac{[\text{Hg}_2^+]}{[\text{Hg}^+]} = \frac{N_1^2 R_{11} + n_e N_0 N_1 \frac{S_{12}}{A_{20}} R_{20} - \frac{\nabla^2[\text{Hg}^+]}{[\text{Hg}^+]} D_a \text{Hg}^+ + N_0 N_{\text{Ar}} \beta_{\text{Ar}} + N_0^2 \beta_{\text{Hg}}}{n_e (N_0 S_{0\infty} + N_1 S_{1\infty}) - \frac{\nabla^2[\text{Hg}_2^+]}{[\text{Hg}_2^+]} D_a \text{Hg}_2^+ + n_e \varrho_{\text{diss}}} + \frac{N_0 N_{\text{Ar}} \beta_{\text{Ar}} + N_0^2 \beta_{\text{Hg}}}{\frac{\nabla^2[\text{Hg}_2^+]}{[\text{Hg}_2^+]} D_a \text{Hg}_2^+ + n_e \varrho_{\text{diss}}}. \quad (18)$$

Verwenden wir noch die Beziehung (13) und setzen — wie später begründet —

$$N_1 R_{11} \ll n_e (S_{1\infty} + S_{12} + \bar{S}_{10}), \quad (19)$$

$$N_0 S_{0\infty} \ll N_1 S_{1\infty} \quad (\text{vgl. } 31, 32), \quad (20)$$

so erhalten wir für das Ionenstromverhältnis schließlich

$$\frac{[\text{Hg}_2^+]}{[\text{Hg}^+]} = \alpha N_0 + \beta N_0^2 + \gamma N_0^3 \quad (21)$$

mit

$$\alpha = A \cdot \frac{-\frac{\nabla^2[\text{Hg}^+]}{[\text{Hg}^+]} D_a \text{Hg}^+}{-\frac{\nabla^2[\text{Hg}_2^+]}{[\text{Hg}_2^+]} D_a \text{Hg}_2^+ + n_e \varrho_{\text{diss}}} + \frac{N_{\text{Ar}} \beta_{\text{Ar}}}{-\frac{\nabla^2[\text{Hg}_2^+]}{[\text{Hg}_2^+]} D_a \text{Hg}_2^+ + n_e \varrho_{\text{diss}}}, \quad (22)$$

$$\beta = A \cdot \frac{N_{\text{Ar}} \beta_{\text{Ar}}}{-\frac{\nabla^2[\text{Hg}_2^+]}{[\text{Hg}_2^+]} D_a \text{Hg}_2^+ + n_e \varrho_{\text{diss}}} + \frac{\beta_{\text{Hg}}}{-\frac{\nabla^2[\text{Hg}_2^+]}{[\text{Hg}_2^+]} D_a \text{Hg}_2^+ + n_e \varrho_{\text{diss}}}, \quad (23)$$

$$\gamma = A \cdot \frac{\beta_{\text{Hg}}}{-\frac{\nabla^2[\text{Hg}_2^+]}{[\text{Hg}_2^+]} D_a \text{Hg}_2^+ + n_e \varrho_{\text{diss}}}, \quad (24)$$

$$A = \frac{R_{11} \frac{S_{01}}{S_{1\infty}}}{n_e (S_{1\infty} + S_{12} + \bar{S}_{10}) + \left( A_{10}^{\text{eff}} - \frac{\nabla^2 N_1}{N_1} D_1 \right)} + \frac{R_{20} \frac{S_{12}}{S_{1\infty}}}{A_{20}}. \quad (25)$$

\* Von BONDI <sup>30</sup> wurde im abklingenden Hg-He-Plasma für  $\varrho_{\text{diss}} = 5,5 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^3/\text{s}$  ( $T_e \approx 400 \text{ K}$ ) gefunden. Da  $\varrho_{\text{diss}}$  bekanntermaßen sehr stark mit steigendem  $T_e$  abnimmt, wäre dieser Wert für die stationäre Entladung um Größenordnungen zu hoch.

Die Meßergebnisse in Abb. 5 zeigen nun sowohl für  $p_{\text{Ar}} = 3 \text{ Torr}$  als auch für  $p_{\text{Ar}} = 0$  einen linearen Anstieg von  $i(\text{Hg}_2^+)/i(\text{Hg}^+)$  mit  $p_{\text{Hg}}$ . Es spielt also nur der lineare Term in (21) eine Rolle und die

Dreierstoßprozesse (3) und (4), die dem quadratischen, bzw. kubischen Term entsprechen, sind für die  $\text{Hg}_2^+$ -Bildung zu vernachlässigen ( $\beta_{\text{Ar}}, \beta_{\text{Hg}} \approx 0$ ).

Nach Abb. 6 ist das Ionenstromverhältnis für  $p_{\text{Ar}} = 0,92, 2,0$  und  $3,0$  Torr bei  $p_{\text{Hg}} = \text{const}$  umgekehrt proportional zum Entladungsstrom  $i_E$ . Das entspricht der Messung in Abb. 4 und zeigt nach (21), (22) und (25) auch hier deutlich, daß der Hornbeck-Molnar-Prozeß ( $R_{20}$ ) nicht zur  $\text{Hg}_2^+$ -Bildung beiträgt, da sonst das Ionenstromverhältnis unabhängig von  $i_E$  sein müßte [vgl. (25)]. Daß bei  $p_{\text{Ar}} = 0$  das Ionenstromverhältnis unabhängig von  $i_E$  ist, erklären wir so, daß wegen des niedrigen Druckes der Diffusionskoeffizient  $D_1$  der  $\text{Hg}^*$ -Atome einerseits relativ hoch ist, die Elektronendichte  $n_e$  andererseits so klein ist, daß (14) nicht erfüllt wird, und die Größe  $A$  in (25) und damit  $i(\text{Hg}_2^+)/i(\text{Hg}^+)$  unabhängig von  $n_e$  bleibt. In gleicher Weise läßt sich der Befund (Abb. 6), daß  $i(\text{Hg}_2^+)/i(\text{Hg}^+)$  für Entladungsströme  $i_E < 20$  mA für  $p_{\text{Ar}} = 0,92, 2$  und  $3$  Torr nahezu unabhängig von  $i_E$  bleibt, einfach dadurch erklären, daß wegen der bei kleinem  $i_E$  auch kleinen  $n_e$ -Werte die Bedingung (14) noch nicht erfüllt ist, d. h., daß z. B. die  $\text{Hg}^*$ -Verluste durch Diffusion und optische Übergänge noch groß sind gegen die Stöße 2. Art ( $S_{10}$ ).

Eine einfache Abschätzung erlaubt, die Entladungsströme anzugeben, oberhalb derer (14) erfüllt sein sollte. Wir betrachten das metastabile Niveau  ${}^3\text{P}_0$ . Nach <sup>32</sup> ist für  $T_e = 15\,500$  K die Ionisierungsrate  $S_{1\infty}$  vom  ${}^3\text{P}_0$ -Niveau  $S_{1\infty} = 5 \cdot 10^{-10}$  cm<sup>3</sup>/s. Die Rate  $\overline{S_{10}}$  für die Stöße 2. Art berechnen wir mit  $S_{01} = 3 \cdot 10^{-10}$  cm<sup>3</sup>/s (nach <sup>32</sup>) aus der Klein-Rosseland-Beziehung (vgl. z. B. <sup>33</sup>) im Falle einer Maxwell-Verteilung der Elektronen

$$\overline{S_{ki}}/S_{ik} = (g_i/g_k) \cdot \exp\{\chi_{ik}/k T_e\} \quad (26)$$

( $g_i, g_k$  stat. Gewichte der Niveaus  $i, k$ ,  $\chi_{ik}$  Anregungsenergie).

Wir erhalten  $\overline{S_{10}} = 1,1 \cdot 10^{-8}$  cm<sup>3</sup>/s. Die Beziehung  $n_e(i_E)$  übernehmen wir aus <sup>29</sup>, obwohl dort für  $R = 1,8$  cm gemessen:

$$n_e(\text{cm}^{-3}) = 6,5 \cdot 10^{11} \cdot i_E (\text{Amp}) \quad \text{für } p_{\text{Ar}} \approx 3 \text{ Torr.}$$

Mit  $D_1 = 70,8/p$  (cm<sup>2</sup>/s) nach <sup>34</sup> und mit  $-\nabla^2 N_1/N_1 = 2,40^2/R^2$  erhalten wir dann Entladungsströme von ca. 50 mA, oberhalb derer (14) erfüllt wird. Das ist in guter Übereinstimmung mit unseren Messungen (Abb. 4, Abb. 6) und mit den aus optischen Absorptionsmessungen <sup>35</sup> gewonnenen stromabhängi-

genen Besetzungsichten  $N_1(i_E)$  der Niveaus  ${}^3\text{P}_0$  und  ${}^3\text{P}_2$ .

Die Gl. (21) wurde unter der Voraussetzung (19) hergeleitet, daß die assoziative Ionisierung ( $R_{11}$ ) für die Entleerung des Niveaus 1 zu vernachlässigen ist. Mit  $R_{11} = 1,1 \cdot 10^{-9}$  cm<sup>3</sup>/s nach <sup>4</sup>, mit  $n_e/N_1 \approx 1$  (vgl. <sup>35</sup> und <sup>29</sup>) und mit  $\overline{S_{10}} \approx 10^{-8}$  cm<sup>3</sup>/s gilt für die Rate  $R_{11}$ :  $R_{11} \ll (n_e/N_1) \overline{S_{10}}$ . Sie beträgt nur etwa 1/10 der Stoßrate  $\overline{S_{10}}$  und (19) ist demnach erfüllt.

Die in Abb. 7 gefundene schwache Abhängigkeit des Ionenstromverhältnisses  $i(\text{Hg}_2^+)/i(\text{Hg}^+)$  von  $p_{\text{Ar}}$  zeigt ebenfalls deutlich, daß der zweite Term in  $\alpha$  [Gleichung (22)], der eine lineare Abhängigkeit von  $i(\text{Hg}_2^+)/i(\text{Hg}^+)$  mit  $p_{\text{Ar}}$  ergeben müßte, gegen den ersten zu vernachlässigen ist. Das ist in Übereinstimmung mit den Ergebnissen in Abbildung 5.

## 5. Schlußbemerkung

Alle bei den verschiedenen Entladungsparametern  $i_E$ ,  $p_{\text{Hg}}$  und  $p_{\text{Ar}}$  durchgeführten Messungen von  $i(\text{Hg}_2^+)/i(\text{Hg}^+)$  entsprechen einander und führen eindeutig zu dem Ergebnis, daß der einzige entscheidende  $\text{Hg}_2^+$ -Bildungsprozeß in der  $\text{Hg-Ar}$ -Entladung die assoziative Ionisierung (1) ist.

Aus (18), (19) und (20) gewinnen wir unter Vernachlässigung der Prozesse (2), (3), (4) und der dissoziativen Rekombination des  $\text{Hg}_2^+$ -Ions die Gleichung

$$\frac{[\text{Hg}_2^+]}{[\text{Hg}^+]} = \frac{R_{11} N_1}{n_e S_{1\infty}} \cdot \frac{\nabla^2 [\text{Hg}^+]/[\text{Hg}^+]}{\nabla^2 [\text{Hg}_2^+]/[\text{Hg}_2^+]} \cdot \frac{b_+(\text{Hg}^+)}{b_+(\text{Hg}_2^+)} \quad (27)$$

( $b_+$ : Hg-Ionenbeweglichkeiten in Ar).

Das Ionenverhältnis ist also nur dann über den Rohrradius konstant, wenn  $N_1(r) \sim n_e(r)$ .

Eine mit der massenspektrometrischen Analyse gekoppelte Bestimmung von  $n_e$  und  $T_e$  sowie die optische Messung der Besetzungsichten der  ${}^3\text{P}_0$ ,  ${}^3\text{P}_1$ ,  ${}^3\text{P}_2$ -Niveaus erlaubt, den Ratenkoeffizienten  $R_{11}$  für die assoziative Ionisierung nach (27) quantitativ zu bestimmen. Untersuchungen hierzu sind im Gange. Eine Abschätzung nach (27) liefert mit unseren  $[\text{Hg}_2^+]/[\text{Hg}^+]$  und mit  $n_e$  und  $N_1$  nach <sup>29</sup> und <sup>35</sup> für  $R_{11}$  Werte in der Größenordnung  $10^{-10}$  bis  $10^{-9}$  (cm<sup>3</sup>/s). Das ist in Übereinstimmung mit den Ergebnissen in <sup>4</sup>.

- <sup>1</sup> F. G. HOUTERMANS, Z. Phys. **41**, 140, 619 [1927].
- <sup>2</sup> LANDOLT-BÖRNSTEN, I. Bd., 2. Teil, Springer-Verlag, Berlin 1951.
- <sup>3</sup> F. L. ARNOT u. J. C. MILLIGAN, Proc. Roy. Soc. London A **153**, 359 [1936].
- <sup>4</sup> K. L. TAN u. A. V. ENGEL, Brit. J. Appl. Phys. (J. Phys. D) **1**, 258 [1968].
- <sup>5</sup> H. L. WITTING u. E. P. GYFTOPOULOS, J. Appl. Phys. **36**, 1328 [1965].
- <sup>6</sup> D. H. POLLOCK u. A. O. JENSEN, J. Appl. Phys. **36**, 3184 [1965].
- <sup>7</sup> L. P. HARRIS, J. Appl. Phys. **36**, 1543 [1965].
- <sup>8</sup> J. A. HORNECK u. J. P. MOLNAR, Phys. Rev. **84**, 621 [1951].
- <sup>9</sup> M. PAHL, Z. Naturforsch. **14 a**, 239 [1959].
- <sup>10</sup> M. PAHL, Z. Naturforsch. **18 a**, 1276 [1963].
- <sup>11</sup> R. FUCHS u. W. KAUL, Z. Naturforsch. **15 a**, 108 [1960].
- <sup>12</sup> R. S. BERGMAN u. L. M. CHANIN, J. Appl. Phys. **42**, 4208 [1971].
- <sup>13</sup> A. V. PHELPS u. S. C. BROWN, Phys. Rev. **86**, 102 [1952].
- <sup>14</sup> H. J. OSKAM, Philips Res. Rep. **13**, 401 [1958].
- <sup>15</sup> D. SMITH u. M. J. COPSEY, J. Phys. B **1**, 650 [1968].
- <sup>16</sup> J. P. GAUR u. L. M. CHANIN, Phys. Rev. **182**, 167 [1969].
- <sup>17</sup> K. WOJACZEK u. A. RUTSCHER, Beitr. Plasmaphys. **3**, 217 [1963].
- <sup>18</sup> A. J. ANISHIN, Sov. Phys. Uspekhi **66**, 113 [1958].
- <sup>19</sup> M. NOVÁK u. G. WAIDMANN, Z. Angew. Phys. **31**, 300 [1971].
- <sup>20</sup> M. PAHL, Z. Naturforsch. **12 a**, 632 [1957].
- <sup>21</sup> M. SCHMIDT, Beitr. Plasmaphys. **6**, 147 [1966].
- <sup>22</sup> L. M. CHANIN u. M. A. BIONDI, Phys. Rev. **107**, 1219 [1957].
- <sup>23</sup> G. HINZPETER, Ann. Phys. **17**, 343 [1966].
- <sup>24</sup> W. WALCHER, Z. Phys. **122**, 62 [1944].
- <sup>25</sup> M. SCHMIDT, Beitr. Plasmaphys. **6**, 147 [1966].
- <sup>26</sup> E. C. BEATY, Proc. V-th Int. Conf. Ioniz. Phen. in Gases, Munich 1961, North-Holland, Amsterdam 1962, Vol. I, p. 183.
- <sup>27</sup> H. J. OSKAM u. V. R. MITTELSTAEDT, Phys. Rev. **132**, 1435 [1963].
- <sup>28</sup> H. S. W. MASSEY, Electronic and Ionic Impact Phenomena, Vol. III, At the Clarendon Press, Oxford 1971, p. 1959.
- <sup>29</sup> W. VERWEY, Philips Res. Rep. Suppl. Nr. 2 [1960].
- <sup>30</sup> M. A. BIONDI, Phys. Rev. **90**, 730 [1953].
- <sup>31</sup> J. POLMAN u. P. C. DROP, J. Appl. Phys. **43**, 1577 [1972].
- <sup>32</sup> M. A. CAYLESS, Brit. J. Appl. Phys. **10**, 186 [1959].
- <sup>33</sup> G. FRÖHLICH u. K. H. SEWING, Z. Phys. **234**, 42 [1970].
- <sup>34</sup> M. A. CAYLESS, Proc. V-th Int. Conf. Ioniz. Phen. in Gases, North-Holland, Amsterdam 1961, Vol. I, p. 262.
- <sup>35</sup> M. KOEDAM u. A. A. KRUITHOF, Physica **28**, 80 [1962].
- <sup>36</sup> F. R. KOVAR, Phys. Rev. A **133**, 681 [1964].

## Untersuchungen an CdS-Dünnschicht-Solarzellen

L. KÜFE und G. SCHNEIDER

Institut für Technische Physik der Technischen Universität Braunschweig

(Z. Naturforsch. **27 a**, 1286—1294 [1972]; eingegangen am 23. Mai 1972)

### Investigations on CdS Thin Film Solar Cells

CdS thin film solar cells with a p-Cu<sub>2</sub>S—n-CdS-heterojunction were made by vacuum evaporation of CdS films on Mo substrates and dipping of these films into Cu<sup>+</sup>-ion solution. The influence of various annealing times and repeated dipping into Cu<sup>+</sup>-ion solution were investigated and discussed. Etching the CdS films with various etchants gave different results. In this way the solar cells yielded efficiencies up to 5.2%. The influence of interfaces of Ag and Zn between the Mo-substrat and the CdS film was studied.

### 1. Einleitung

Der Untersuchung von Dünnschicht-Solarzellen ist wegen der Vorteile geringer Herstellungskosten, geringen Gewichts und großer mechanischer Flexibilität in den letzten Jahren einige Aufmerksamkeit geschenkt worden. Dabei galten hier die meisten Untersuchungen der Dünnschicht-Solarzelle auf CdS-Basis mit einem p-Cu<sub>2</sub>S—n-CdS-Heteroübergang<sup>1—4</sup>. Die in dieser Anordnung im einzelnen ablaufenden Vorgänge erscheinen dabei noch nicht ganz geklärt, zumal die Herstellungsgänge der Zellen wohl z. Tl. auch unterschiedlich sind und entscheidende Einzel-

heiten der Herstellung nicht immer mitgeteilt werden. Es wird notwendig sein, neben optischen, elektrischen und analytischen Untersuchungen an fertigen Zellen auch zu versuchen, durch gezielte Variation und Vergleiche verschiedener Herstellungsgänge den Aufbau der Zellen und die ablaufenden Vorgänge weiter zu studieren.

### 2. Herstellungsgang der Solarzellen

#### 2.1. Substrate und Zwischenschichten

Als Substrate für das Aufdampfen der CdS-Schicht wurden Molybdänplättchen mit den Abmessungen (10 × 20 × 0,2) mm<sup>3</sup> verwendet. Zur Reinigung wurden die Substrate mit Salpetersäure leicht angeätzt und die sich bildenden Oxidschichten mit Salzsäure abgelöst.

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. G. SCHNEIDER, Institut für Technische Physik der Technischen Universität Braunschweig, D-3300 Braunschweig, Mendelsohnstr. 1 B.