

Experimenteller Nachweis des Pendel-Effektes in einer zylindrischen Niederdruck-Hohlkathoden-Entladung in Argon

H. HELM

Institut für Atomphysik der Universität Innsbruck, Österreich

(Z. Naturforsch. 27 a, 1812—1820 [1972]; eingegangen am 28. Juli 1972)

Experimental Evidence of the Existence of the Pendel Effect¹ in a Low Pressure Hollow Cathode Discharge in Argon

The energy of electrons crossing the glow boundary of a cylindrical hollow cathode discharge has been directly controlled in a small, test region by the use of a wall probe installed in the side of the cathode cylinder. Varying the potential of this probe disclosed that some electrons ejected from the probe surface and hence from all cathode walls penetrate into the dark space opposite to the surface of their origin. These electrons can reach the opposite wall if the pressure and the cathode diameter are too low, in which case they will be removed. This removal causes the hollow cathode discharge to extinguish at higher pressures than is the case for linear discharges.

Electrons that cross the cathode cavity entirely can pass through a small hole in the cathode wall into a high vacuum chamber and be analysed energetically. The same experiment also discloses the energy distribution of electrons leaving the cathode surface. A comparison with the theory recently published³ shows that pendelectrons can be responsible for the current amplification observed in the hollow cathode discharge.

I. Einleitung

Das besondere Verhalten der Strom-Spannungscharakteristik einer selbständigen Glimmentladung, bei der die Kathodenoberflächen einen Hohlraum bilden, ist seit PASCHEN⁴ als Hohlkathodeneffekt (HKE) bekannt. Die genaue Untersuchung des HKE erbrachte bis jetzt drei wichtige Zusammenhänge zwischen den äußeren Parametern Entladungsstromdichte j_c , Kathodenfallspannung U_c , Druck p und Kathodenabstand $2R$.

A) Im Gegensatz zur linearen Entladung steigt die Kathodenfallspannung in einer Hohlkathode (HK) nur schwach mit der Entladungsstromdichte an⁵.

B) Bei konstanter Kathodenfallspannung nimmt die Stromdichte mit sinkenden Werten von $2Rp$ stark zu. Diese Definition des HKE stammt von GÜNTHERSCHULZE².

C) Bei gegebenem Entladungsstrom und Druck gibt es einen optimalen Kathodenabstand, für den die Kathodenfallspannung ein Minimum hat. In dieser Weise charakterisieren STURGES und OSKAM⁶ die Hohlkathodenentladung.

A), B) und C) kennzeichnen dieselbe Charakteristik unter Konstanthaltung verschiedener Parameter.

Sonderdruckanforderungen an H. HELM, Institut für Atomphysik der Universität Innsbruck, Müllerstraße 23/I, A-6020 Innsbruck, Österreich.

Der HKE wird sowohl bei kalten Kathoden²⁻⁹ als auch bei Thermionenkathoden^{10, 11} beobachtet. Dabei werden folgende Kathodenkonfigurationen verwendet: ein zylindrisches Rohr²⁻⁵ zwei ebene, sich gegenüberstehende Platten⁶⁻⁸, eine kugelförmige Bohrung⁹.

Die Möglichkeit in der HK bei gleicher Entladungsspannung mit viel höheren Stromdichten als in der linearen Entladung zu arbeiten, gab bisher zu folgenden drei Vermutungen über den HK-Mechanismus Anlaß:

1. Infolge der günstigen Geometriebedingungen kann in einer HK die totale Sekundärelektronenausbeute durch verstärktes Mitwirken nichtgeladener Teilchen (Photonen und metastabile Neutrale) höher sein als in einer linearen Entladung mit ebener Kathode^{6, 7}.

2. Sogenannte Pendelektronen erhöhen die Zahl der Anregungen und Ionisationen im Fallraum. Dieses Modell, wonach Fallraumelektronen nach Durchqueren des negativen Glimmlichtes genügend Energie besitzen, um wiederum in den gegenüberliegenden Fallraum eindringen zu können, stammt ursprünglich von GÜNTHERSCHULZE², der dafür die Bezeichnung Pendeleffekt geprägt hat.

3. Bekanntlich treten in der HK sehr hohe Dichten angeregter Teilchen auf, so daß man auch vermutet hat, daß nichtlineare Prozesse im negativen Glimmlicht eine wichtige Rolle spielen^{6, 11}.



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.

Alle drei Hypothesen erscheinen berechtigt, jedoch fehlt zu jeder von ihnen bis jetzt die experimentelle Bestätigung. In dieser Arbeit wird erstmals eine Versuchsanordnung beschrieben, mit der Pendelelektronen direkt nachgewiesen werden können. Im gleichen Zuge damit wird die Energieverteilung der Elektronen beim Start aus der Kathode bestimmt. Es zeigt sich, daß Pendelelektronen nicht nur für die Stromverstärkung in der HK verantwortlich sind, sondern auch für die Behinderung und das Erlöschen der Entladung bei kleinen Werten $2R\rho$.

Der Beweis, daß Pendelelektronen *allein* für den HKE verantwortlich sind, kann nicht gegeben werden.

II. Experimentelle Anordnung und Meßmethode

Eine zylindrische Kathode aus Elektrolytkupfer (Länge 3,4 cm, Innendurchmesser 1 cm) liegt mit einem Schlitz in Richtung der Zylinderachse auf der Trennwand zwischen Entladungsgefäß und Hochvakuumraum auf (Abb. 1). Der nur 0,8 mm breite

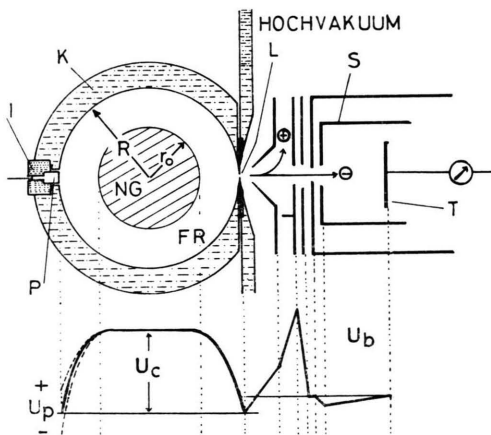


Abb. 1. Meßapparatur. Links: Entladungsraum, zylindrische Hohlkathode im Schnitt. Rechts: Hochvakuumraum zur Trägeranalyse. Darunter ist der Potentialverlauf schematisch angedeutet. — K: Kathodenkörper, I: Isolation (Teflon), P: Wandsonde, FR: Fallraum, NG: negatives Glimmlicht, R: Kathodenradius, r_0 : Glimmlichtradius, L: Lochblende, S: Sekundärelektronengitter, T: Auffänger, U_p : Wandsondenpotential, U_c : Kathodenfallspannung, U_b : Blendenpotentiale.

Schlitz stört die Zylindersymmetrie nicht wesentlich. Auf die Trennwand wird mit dem Kathodenkörper eine kreisrunde Molybdänplatte (Dicke 0,1 mm, Durchmesser 17 mm) angepreßt, die in ihrem Zentrum stark verdünnt und als Kreislochblende L (Lochdurchmesser 0,05 mm, Dicke 0,03 mm) ausgebildet ist. Die Herstellung der Lochblende erfolgte nach dem von LINDINGER¹² angegebenen Verfahren.

Auf die Kathode fallende Teilchen und Lichtquanten können den Entladungsraum durch L verlassen und im anschließenden Hochvakuumraum analysiert werden. Dieser wird durch eine Hg-Diffusionspumpe ständig auf Drucke $p < 1 \cdot 10^{-6}$ Torr ausgepumpt. Eine Kühlfalle mit flüssigem Stickstoff trennt Hochvakuumraum und Pumpe.

In Form einer Wandsonde ist — der Lochblende gegenüber, isoliert von der restlichen Kathodenoberfläche — ein Kupferstempel P zur Messung der Kathodenstromdichte j_c eingebaut. Die Breite des Ringspalts zwischen P und der Kathode beträgt ca. 0,2 mm, die für die Entladung sichtbare Oberfläche von P ca. 10 mm². Das Potential der Wandsonde, U_p , kann relativ gegen die Kathode um ± 20 Volt verändert werden.

Auf die Kathode fallende Ionen, Lichtquanten und metastabile Teilchen werden im folgenden als Primärteilchen bezeichnet, Elektronen, die durch Primärteilchen von der Kathode abgelöst werden, als Sekundärelektronen. Legt man die Wandsonde P in Abb. 1 auf Kathodenpotential ($U_p = 0$), so haben die von der Oberfläche von P mit der Startenergie ε_k abgelösten Elektronen, wenn sie im Fallraum keinen Stoß erleiden, an der Glimmlichtgrenze r_0 die Energie $\varepsilon_k + eU_c$ (U_c bedeutet die Kathodenfallspannung). Auf Grund ihrer Anfangsenergie ε_k können von P kommende Sekundärelektronen, die über die Strecke $2R$ keinen Stoß erleiden, gegen das gesamte — P gegenüberliegende — Fallraumfeld anlaufen. Für einen Teil dieser Elektronen besteht so die Möglichkeit mit der Energie ε_k durch die Lochblende in den Meßraum einzutreten.

Bringt man die Blenden im Auffängerraum auf die in Abb. 1 angegebenen Potentiale, U_b , so werden durch L hindurchfliegende Ionen abgetrennt und die am Auffänger T durch metastabile Neutrale und Photonen abgelösten Elektronen werden unterdrückt. Da auf der unausgeheizten Auffänger Oberfläche (Kupfer) Resonanzionisation von metastabilen Atomen nie zu beobachten war, ist der auf T gemessene negative Strom mit Sicherheit ein Strom von Elektronen, die von L auf T hin beschleunigt werden. Dieser negative Strom i_T setzt sich aus zwei Komponenten, i_e und i_r , zusammen:

a) Sekundärelektronen, die von P aus stoßfrei das Fallraumgebiet vor P und L und das negative Glimmlicht durchqueren;

b) in der Umgebung von L startende Sekundärelektronen, die auf die Kathode zurückgestreut werden.

Der erste Anteil, i_e , hängt in erster Linie vom Druck, der zweite, i_r , von der reduzierten Feldstärke vor der Kathode¹³ ab.

Die Messung von i_T bei $U_p = 0$ gibt allein noch keinen Aufschluß über den Anteil i_e und das Verhalten der Pendelelektronen. Die Möglichkeit das Potential der Wandsonde zu verändern erlaubt es 1. die beiden Stromanteile i_e und i_r zu trennen und 2. die Energieverteilung der Sekundärelektronen beim Start von der Oberfläche P zu bestimmen. Damit gelingt es, Energieverteilungen direkt an der Entladungskathode, ohne Fehler durch geänderte Oberflächenbedingungen oder

nicht berücksichtigbare Geometriefaktoren, zu untersuchen.

Variiert man das Potential der Wandsonde im Bereich $0 \leq U_p \leq \varepsilon_k^{\max}/e$, so stellt der mit einem X-Y-Schreiber aufgezeichnete Verlauf i_T gegen U_p die Bremskurve der von P abgelösten Elektronen dar, die die Strecke $2R$ stoßfrei durchflogen haben (Abb. 2). (ε_k^{\max} = maximale Startenergie der Sekundärelektronen, e = Elementarladung.) Als Bremsfeld wirkt hierbei der Fallraum vor L, über dem immer die konstante Spannung U_c liegt.

Für Potentiale $U_p > \varepsilon_k^{\max}/e$ verbleibt am Auffänger T ein von U_p unabhängiger Strom von rückgestreuten Elektronen i_r . Prinzipiell ist mit einer Kontaktpotentialdifferenz zwischen der Lochblende (Molybdän) und der Wandsonde P (Kupfer) zu rechnen. Setzt man atomare Reinheit voraus, so würde diese Kontaktpotentialdifferenz eine maximale Verschiebung des Nullpunktes in der U_p -Skala von Abb. 2 um 0,2 Volt nach rechts

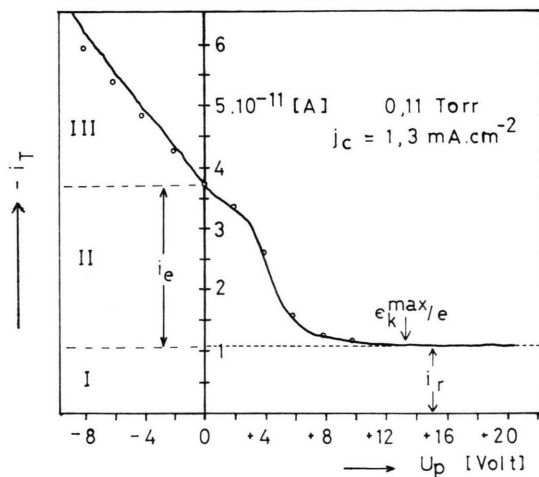


Abb. 2. Verlauf des Elektronenstromes auf T bei Variation des Potentials der Wandsonde P. I: auf die Kathode rückgestreuter Elektronenstrom i_r , II: Strom i_e von Pendelelektronen, die bis zur Kathode anlaufen können, III: Pendelelektronen kleinerer Energie, die erst nach zusätzlicher Beschleunigung auf der Kathode beobachtet werden. O: Korrektur um den bei der Variation von U_p geänderten Sekundärelektronenstrom aus P.

bewirken. Infolge der starken Sputterprozesse belegt sich das schmale Molybdänstück schon nach kurzer Betriebszeit mit einer Kupferschicht. Deshalb kann man eine Potentialdifferenz weitgehend ausschließen.

Macht man U_p negativ, so können noch zusätzlich Elektronen gegen den Kathodenfall bis L anlaufen. Diese sind:

a) Elektronen, die in einem Gebiet vor P erzeugt worden sind, in dem die Potentialdifferenz zum Glimmraum durch die negative Vorspannung von P größer ist als die Kathodenfallspannung;

b) Sekundärelektronen aus P, die bei Stößen Energieverluste erlitten haben.

In diesem Potentialbereich ($U_p < 0$) steigt i_T etwa linear mit negativem U_p an, ohne Anzeichen für eine Gruppe von Elektronen, die einen charakteristischen Energieverlust erlitten hat.

Es bleibt noch darauf hinzuweisen, daß die auf P gemessene Kathodenstromdichte j_c um etwa 5% steigt bzw. sinkt, wenn U_p 10 Volt negativ bzw. positiv gemacht wird. Dieses Verhalten ist analog zu dem einer Langmuir-Sonde im stark negativen Ionensättigungsgebiet. Die in Abb. 2 eingetragenen Punkte zeigen, daß die Korrektur um den durch die U_p -Variation geänderten Sekundärelektronenstrom aus P vernachlässigbar ist. Der rückgestreute Strom i_r und der Pendelelektronenstrom i_e bei $U_p = 0$ werden von einer Korrektur nicht betroffen.

Die HK-Entladung wurde in Argon betrieben (Linde, spektralrein), das über eine Kühlfalle mit flüssigem Stickstoff in den Entladungsraum strömte. Die Druckmessung erfolgte mit einem Wärmeleitungsmanometer, dessen Anzeige mit einem McLeod auf Argon geeicht war.

III. Druckverhalten der Pendelelektronen

Abbildung 3 zeigt den Verlauf von i_T gegen U_p für verschiedene Drücke. Der rückgestreute Anteil i_r nimmt mit fallendem Druck ab, der Pendelelektronenstrom i_e stark zu.

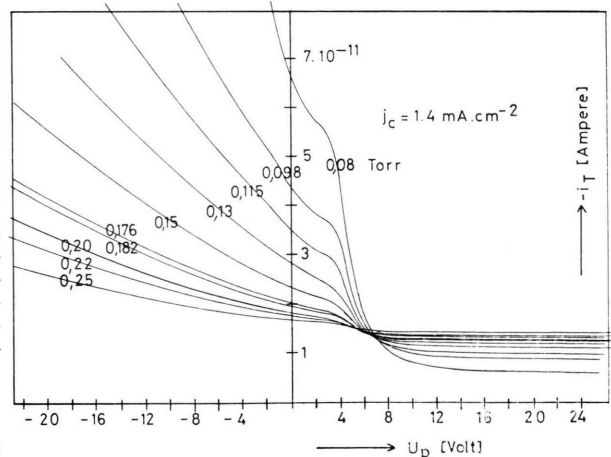


Abb. 3. Verhalten des Elektronenstromes am Auffänger bei verschiedenen Drücken für konstante Entladungsstromdichte. Erklärung wie in Abbildung 2.

Definiert man die totale Sekundärelektronenausbeute an der Kathode als das Stromdichteverhältnis von Elektronen und Ionen:

$$\gamma = j_1/j_+,$$

so kann man die Elektronenstromdichte j_1 an der Kathode durch die Kathodenstromdichte $j_c = j_1 + j_+$

ausdrücken:

$$j_1 = j_c \frac{\gamma}{(1+\gamma)}.$$

Der Bruchteil

$$f = \frac{j_e}{j_1} = \frac{j_e}{j_c} \cdot \frac{1+\gamma}{\gamma}, \quad (1)$$

der von P bei $U_p = 0$ (im ungestörten Fall also) startenden Elektronenstromdichte j_1 gelangt stoßfrei über die Strecke $2R$. Die Wahrscheinlichkeit, daß ein Elektron auf diesem Weg keinen Stoß erleidet, ist proportional einem mittleren Impulsübertragungsquerschnitt $\langle\sigma\rangle$, so daß wir für den Verlustfaktor f schreiben können:

$$f = \exp\{-2Rn\langle\sigma\rangle\}. \quad (2)$$

In Gl. (2) gibt n die Neutralteilchenzahl/cm³ an. $\langle\sigma\rangle$ stellt einen Mittelwert über das durchlaufene Energiegebiet ε_k bis $\varepsilon_k + eU_c$ dar:

$$\langle\sigma\rangle = \frac{1}{2R} \left\{ -\int_R^{r_0} \sigma(e\Phi(r) + \varepsilon_k) dr + 2r_0 \sigma(eU_c + \varepsilon_k) \right\} \quad (3)$$

[$\sigma(e\Phi)$ = energieabhängiger Wirkungsquerschnitt in cm²]. Der Klammerausdruck in Gl. (3) bedeutet, daß das von P startende Pendelelektron bei seiner Bewegung zum Glimmsaum r_0 eine dem Potential des Fallraumes $\Phi(r)$ und einer mittleren Anfangsenergie ε_k entsprechende Freifallgeschwindigkeit annimmt, mit der Energie $eU_c + \varepsilon_k$ das Glimmlicht der Dicke $2r_0$ durchfliegt und im gegenüberliegenden Fallraum wieder auf die Energie $e\Phi(r) + \varepsilon_k$ abgebremst wird.

Wenn man superelastische Stöße ausschließt, so müssen alle bei $U_p = 0$ durch L austretenden Pendelelektronen, unabhängig vom Druck, dem oben genannten Freifallschema gehorchen.

Im nächsten wird versucht, aus experimentellen Werten mit Hilfe von Gl. (2) einen Mittelwert des totalen (elastischen und inelastischen) Stoßquerschnittes $\langle\sigma\rangle$ zu bestimmen. Zwei Unsicherheitsfaktoren gehen dabei mit ein:

i) γ muß als unabhängig vom Druck und der Entladungsstromstärke vorausgesetzt werden, da nur j_c und nicht j_1 direkt gemessen werden kann.

ii) Formel (3) zeigt, daß $\langle\sigma\rangle$ nicht nur von der Absoluthöhe eU_c , sondern auch von der radialen Potentialverteilung und der Fallraumdicke abhängt. Aus optischen Betrachtungen, Potential- und Dichte-

bestimmungen^{14, 15} folgt, daß $R - r_0$ im abnormalen Bereich immer kleiner als r_0 ist. Deshalb darf man erwarten, daß der zweite Term in der Klammer auf der rechten Seite von Gl. (3) die ausschlaggebende Rolle für $\langle\sigma\rangle$ spielt.

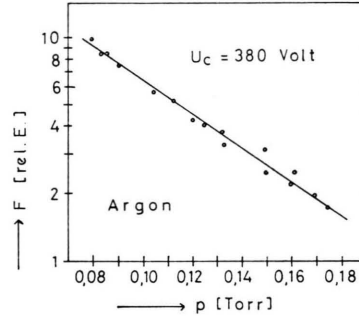


Abb. 4. Verlauf des Verhältnisses F von Pendelelektronenstrom zu Entladungsstrom mit dem Druck bei konstanter Kathodenfallspannung U_c .

In Abb. 4 sind Meßwerte des Quotienten der auf T und P bei konstanter Kathodenfallspannung gemessenen Ströme

$$F = i_e/i_c$$

halblogarithmisch gegen den Druck aufgetragen. F muß, wenn (i) erfüllt ist, streng proportional zu f sein. Aus der Steigung der Geraden ergibt sich bei Annahme einer Neutralgastemperatur von 300 °K ein mittlerer totaler Stoßquerschnitt

$$\langle\sigma\rangle = 5,5 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2.$$

Im Vergleich dazu ist der maximale elastische Stoßquerschnitt in Argon $22 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2$ (bei 16 eV Elektronenenergie¹⁶), der maximale Ionisierungsquerschnitt $3,2 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2$ (bei 90 eV Elektronenenergie¹⁷).

IV. Einflüsse der Pendelelektronen auf den Entladungsmechanismus

Aus dem Auftreten von Pendelelektronen läßt sich folgendes ableiten:

A) Bei kleinen Drucken gelangt ein erheblicher Teil von Elektronen mit der Anfangsenergie ε_k auf die gegenüberliegende Kathodenwand und geht somit für die Strombilanz verloren, weil die Sekundärelektronenauslösung durch Elektronen bei kleinen Energien ε_k sehr klein ist¹⁸, und außerdem nur ein Bruchteil von langsam auf die Kathode fallenden Elektronen reflektiert wird¹⁹. Dieses Verhalten muß

mit ein Grund sein für das Erlöschen der Entladung bei kleinen Drucken.

VAN VOORHIS und SHENSTONE²⁰ haben für den minimalen Druck p_{\min} , bei dem die HK gerade noch brannte, den in Abb. 5 durch die ausgezogenen Kurven dargestellten Zusammenhang ermittelt. Wie die dazu strichliert eingezeichneten Kurven zeigen, läßt sich der experimentelle Zusammenhang näherungsweise durch den Ausdruck (2)

$$2 R p_{\min} = \ln f_k / \langle \sigma \rangle n_0 = \text{const} \quad (4)$$

wiedergeben (n_0 bedeutet die Neutralgasdichte bei 1 Torr). Verwendet man für $\langle \sigma \rangle$ den maximalen Ionisierungsquerschnitt der verwendeten Gase He, Ne, Ar, so ergeben sich aus (4) Werte des Verlustfaktors $f_k \sim 0,6$. Wird dieser kritische Wert überschritten, indem man beispielsweise den Druck weiter erniedrigt, so gehen zu viele Pendelelektronen an der Kathode verloren und die Entladung erlischt.

Neben diesen radialen Verlusten der Pendelelektronen spielen auch axiale Verluste und damit die Anodenanordnung eine Rolle, die aber außerhalb des Rahmens dieser Betrachtung stehen. Die von $2 R p_{\min} = \text{const}$ abweichende Krümmung der Kurven in Abb. 5 dürfte auf einen wachsenden Ein-

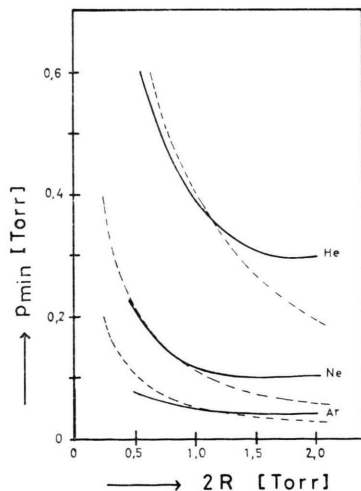


Abb. 5. Minimaler Entladungsdruck gegen den Durchmesser der zylindrischen Kathode. Ausgezogene Kurven: gemessen von VAN VOORHIS und SHENSTONE²⁰, strichlierte Kurven: Formel (4).

fluß der HK-Länge bei größeren HK-Durchmessern hinweisen. Die Abhängigkeit eines minimalen Entladungsdruckes von $1/R$ haben auch BERRY und ROESLER²¹ beobachtet.

Der Nachweis, daß Pendelelektronen bis zur Kathode anlaufen können, zeigt, daß es am Glimmsaum sehr schnelle Elektronen gibt, die sich nicht im Gleichgewicht mit der dort herrschenden kleinen Feldstärke bewegen. Dies wurde schon bei massenspektrometrischen Untersuchungen im negativen Glimmlicht der HK festgestellt^{22, 23}.

B) Die Fähigkeit der Fallraumelektronen in den gegenüberliegenden Kathodenfall einzudringen, die in diesem Experiment bestätigt wurde, bedeutet für den HKE verstärkte Ionisation und Anregung im Fallraum und Ausnutzung der gesamten, dem Elektron im ersten Fallraum mitgegebenen Energie. Beide Effekte wurden schon von anderer Seite als mögliche Ursachen für den HKE genannt⁵⁻⁷.

Für die beim Ionisationsakt entstehenden positiven Ionen spielt der Ort ihrer Entstehung keine wichtige Rolle, da die mittlere Ionenenergie auf der Kathode wegen der großen Resonanzumladequerschnitte im wesentlichen von der reduzierten Feldstärke vor der Kathode abhängt und der Ausbeutefaktor für Sekundärelektronen durch Ionen mit Energien unter 1 keV nur für verschmutzte Oberflächen eine schwach steigende Funktion der Ionenenergie ist²⁴. Für Elektronen hingegen ist der Ort ihrer Entstehung wesentlich: Ein im Fallraum erzeugtes Elektron besitzt hohe potentielle Energie, kann also aktiver in der Trägerbilanz mitwirken als ein im negativen Glimmlicht entstandenes, das nur in Stufenprozessen eine untergeordnete Rolle spielen kann. Dieser Umstand und die Tatsache, daß Pendelelektronen beim einmaligen Wiedereintritt in den Fallraum im allgemeinen zweimal das Ionisierungsmaximum durchfliegen, gibt berechtigten Anlaß zur Vermutung, daß Pendelelektronen im Niederdruckbereich wesentlich den Entladungsmechanismus der Hohlkathode bestimmen*.

In einer theoretischen Behandlung des Problems bedingt das Vorhandensein von Pendelelektronen eine Erhöhung der Zahl der pro cm Weglänge im

* Eine Bestimmung der Pendelelektronendichte über die gesamte Fallraumlänge ist nach dieser Methode nicht möglich: Bei der Variation des Wandsondenpotentials (in den vorliegenden Messungen maximal -20 Volt) werden nur Pendelelektronen aus einem kleinen Abschnitt vor der Kathode erfaßt, weil die Feldstärke vor der Kathode sehr groß ist. Unter Annahme einer kathodischen Feldstärke von etwa 10^3 V/cm beträgt die Dicke dieses untersuchten Bereiches nur etwa 0,2 mm. Die Fallraumlänge liegt hingegen je nach Druck und Entladungsstromstärke zwischen 2 und 3 mm. — Zur Zeit werden in unserem Institut Untersuchungen über die radiale Verteilung gestreuter Fallraumelektronen durchgeführt.

Fallraum erfolgenden Ionisationsakte und somit, bezogen auf dieselbe Fallraumdicke ($R-r_0$), eine Erhöhung des Multiplikationsfaktors M (Verhältnis der Elektronenströme am Glimmsaum und an der Kathode):

$$M = r_0 j_1(r_0) / R j_1(R).$$

Eine Theorie des zylindrischen Fallraumes wurde in einer früheren Arbeit veröffentlicht³. Dort wird für die Abhängigkeit der Stromspannungscharakteristik vom verwendeten HK-Durchmesser, Druck, γ und M folgende Formel angegeben:

$$U_c \left\{ \frac{\varepsilon_0 k^+}{j_c \sqrt{p}} \right\}^{2/3} = \int_{r_0}^R \left\{ 1 - \left(\frac{r_0}{r} \right)^{2/3} - G(M, r, r_0, \delta) \right\} dr = Z \quad (5)$$

[k^+ bedeutet die nach Gl. (6) in³ definierte Ionenbeweglichkeit, ε_0 die Dielektrizitätskonstante des Vakuums]. Der Plasmawirkungsgrad

$$\delta = j_+(r_0) / j_1(r_0)$$

definiert als das Verhältnis von Ionen zu Elektronenstromdichte am Glimmsaum, kann mit Hilfe der Stationaritätsbedingung

$$\gamma \{ (1 + \delta) M - 1 \} = 1$$

durch γ und M ausgedrückt werden. Nach numerischer Integration von (5) läßt sich so ein Zusammenhang zwischen der Fallraumdicke $R-r_0$ und dem Ausdruck Z mit M und γ als Parameter finden. Dieser ist in Abb. 6 für $\gamma = 0,2$ und $R = 2,9$ cm

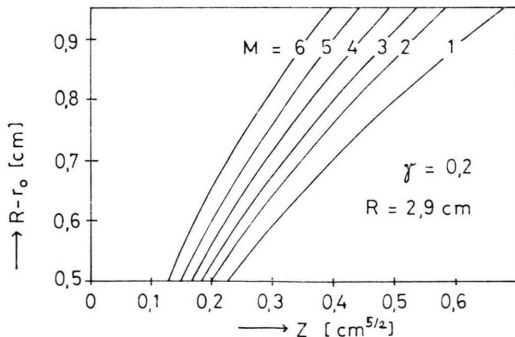


Abb. 6. Ergebnis der numerischen Integration von Formel (5). Parameter ist der Multiplikationsfaktor M .

dargestellt. Rein qualitativ läßt sich daraus folgendes ablesen: Wird M (etwa durch den Einfluß von Pendelelektronen) größer, so nimmt Z ab.

Dies äußert sich entweder in einem Absinken der Kathodenfallspannung U_c oder in einem Ansteigen der Kathodenstromdichte j_c bzw. in einer Kombination beider Effekte. Die gleiche Überlegung muß natürlich auch im Falle ebener Geometrie bei einer Doppelkathodenentladung gelten.

Der Einfluß der Pendelelektronen wird um so größer, je kleiner der HK-Durchmesser und der Druck sind. Die Spannungsabsenkung bzw. Stromdichteerhöhung sollte also mit sinkenden Werten von $2Rp$ zunehmen. Dies steht in Übereinstimmung mit den Experimenten^{2, 6, 25}. Da Ähnlichkeitsgesetze im Fall der HK nicht erfüllt sind^{6, 8} und kein weiteres Gesetz über die Verknüpfung von äußeren Entladungsparametern vorliegt, ist es unmöglich, aus Formel (5) eine quantitative Aussage über die Größe der Spannungsabsenkung bzw. Stromerhöhung beim Vorhandensein von Pendelelektronen zu gewinnen.

V. Energieverteilung der Pendelelektronen

Durch Variation des Potentials U_p der Wandsonde ist es möglich, die Energieverteilung der Pendelelektronen zu bestimmen. Elektronisch differenzierte und auf einem X-Y-Schreiber aufgezeichnete Bremskurven di_T/dU_p gegen U_p sind in Abb. 7 und 8 dargestellt.

Der konstante Anteil rückgestreuter Elektronen (siehe Abb. 2) liefert keinen Beitrag zur differen-

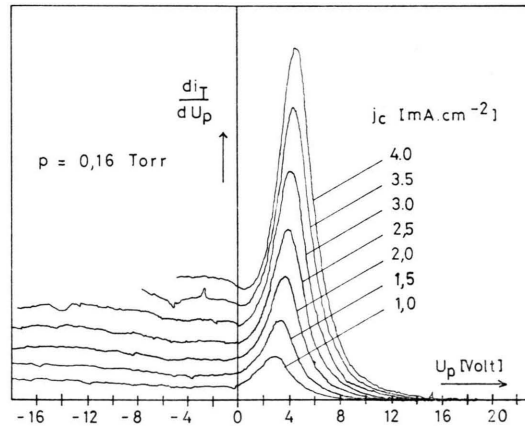


Abb. 7. Differentielle Energieverteilung der Pendelelektronen für verschiedene Entladungsströme bei konstantem Druck. $U_p > 0$: Energieverteilung der von P startenden Sekundärelektronen, $U_p < 0$: Pendelelektronen, die am Orte des Potentials $|\Phi| = |-U_p|$ im Fallraum umdrehen würden, aber durch das negative Potential der Wandsonde P bis zur Lochblende L beschleunigt werden.

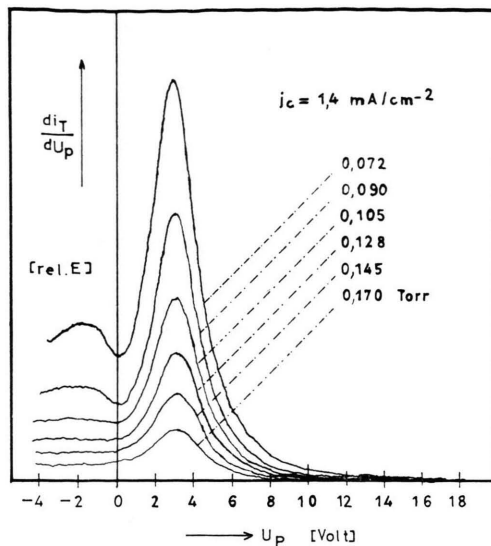


Abb. 8. Differentielle Energieverteilung der Pendelelektronen bei konstanter Entladungsstromdichte für verschiedene Drücke. Erklärung wie in Abbildung 7.

zierten Kurve. Deshalb erhält man für *positive* Werte von U_p die beim Start von der Kathode bestehende differentielle Energieverteilung der Sekundärelektronen. Andererseits ist für *negative* U_p -Werte di_T/dU_p proportional dem Bruchteil jener Pendelelektronen, die für $U_p=0$ die gegenüberliegende Kathode nicht erreichen, sondern im Potentialintervall $d\Phi$, am Orte des Fallraumpotentials $|\Phi| = |-U_p|$ vor der Kathode L umdrehen. Erst durch die negative Vorspannung U_p werden diese Elektronen weiter beschleunigt, so daß sie bis zur Kathode anlaufen können. Eine Umrechnung auf die echte Pendelelektronendichte pro cm^3 ist prinzipiell bei bekanntem Potentialverlauf im Fallraum möglich.

In unserem Experiment wird aber nur jener Pendelelektronenstrom gemessen, der ursprünglich aus einem Gebiet vor P bzw. von P selbst stammt. Elektronen, die aus anderen Bereichen der Kathodenoberfläche abgelöst und durch Stöße in das Fallraumgebiet vor L gestreut werden, bleiben von einer U_p -Änderung unbeeinflusst, können also *nicht* mitgemessen werden.

In Tab. 1 sind die theoretisch möglichen Prozesse zur Elektronenemission auf der Kathode und die dabei zu erwartenden Maximalenergien der Sekundärelektronen angeführt. Photonen, metastabile Atome und einfach geladene Ionen in Argon können aus Kupfer Sekundärelektronen mit Maximalenergien von ca. 7 eV auslösen. Da sich alle gemessenen Verteilungsfunktionen über diese Grenze hinaus (etwa bis 14 eV) erstrecken, kann geschlossen werden, daß sich neben den oben genannten Primärteilchen auch metastabile und/oder doppelt geladene Ionen an der Sekundäremission beteiligen. Theoretisch ist nur etwa ein Zehntel des Ionenstromes doppelt geladen zu erwarten¹⁷. Wegen des ungleich höheren Auslöseeffizienten von Ar^{++} und Ar^{+m} können aber diese Teilchen (siehe Tab. 1) die Form der Energieverteilung wesentlich beeinflussen.

Der hochenergetische Teil der Verteilungsfunktion nimmt bei $p=\text{const}$ mit steigender Entladungsstromstärke relativ zum Maximum zu (Abbildung 7). Dies deutet auf einen wachsenden Anteil von Primärteilchen mit höherer potentieller Energie hin (Stufenprozesse im Fallraum?). Im gesamten untersuchten Druckbereich (0,06–0,17 Torr) ergab sich dieser Befund.

Normiert man die in Abb. 8 dargestellten Verteilungsfunktionen auf das Maximum (3,2 eV), so er-

Tab. 1.

Primärteilchen	Prozeß	Maximale Elektronenenergie auf Kupfer *	γ_{Mo}	γ_{Cu}
Ar^+	Auger-Neutralisation	6,84 eV ²⁶	0,12 ²⁶	0,01–0,1 ²⁸
Ar^m	Resonanzionisation zu Ar^+	wie Ar^+	wie Ar^+ ²⁶	
Ar^{++}	Resonanzneutralisation zu Ar^{+m} , Auger-Löschung zu Ar^+	~ 14 eV ²⁷	0,40 ²⁷	—
Ar^{+m}	Auger-Löschung zu Ar^+	wie Ar^{++}	wie Ar^{++} ²⁷	
Ar_2^+	Neutralisation zu 2 Ar^+	6,14 eV	0,03–0,05 ²⁹	—
Resonanzphotonen, Photonen des angeregten Ar_2 ^{33, 34}	Photoeffekt	$< 7,16$ eV	—	0,04 ³⁰

* Austrittsarbeit für Kupfer $\varphi=4,46$ eV.

scheinen die bei konstanter Entladungsstromdichte aufgenommenen Energieverteilungen druckunabhängig.

Genauere Aussagen über dieses Verhalten können erst massenspektrometrische Untersuchungen an der Kathode, die mit einer Messung der Sekundärkoeffizienten der einzelnen Ionensorten auf reinen Oberflächen gekoppelt werden, liefern.

VI. Zusammenfassung

In einer zylindrischen Hohlkathodenentladung in Argon wird das Auftreten von Pendelelektronen bei Werten von $2Rp$ zwischen 0,06 und 0,25 Torr·cm sichergestellt. Die Auswirkung der Pendelelektronen auf den Multiplikationsfaktor M der Elektronen im Fallraum und damit auf die Stromspannungscharakteristik der HK wird diskutiert.

Wir zeigen, daß für einige Pendelelektronen die Möglichkeit besteht, infolge ihrer von Null verschiedenen Anfangsenergie beim Start aus der Kathode bis zur gegenüberliegenden Kathodenwand zu fliegen. Dieser bisher völlig unbeachtet gebliebene radiale Elektronenverlust wirkt sich negativ auf die Strombilanz aus und ist verantwortlich für das Erlöschen der Entladung bei kleinen Werten von $2Rp$. Der Mindestdruck der bestehen muß, damit die HK-Entladung brennen kann, ist höher als im Fall der linearen Entladung und hängt vom Abstand der Kathodenflächen ab.

Die Analyse der Energieverteilung der von der Kathode startenden Sekundärelektronen ergibt, daß

Teilchen hoher potentieller Energie (doppelt geladene bzw. angeregte Ionen) an der Sekundäremission beteiligt sind.

Der Einfluß der Pendelelektronen auf die Raumladungsdichte im Fallraum bleibt in dieser Arbeit unberücksichtigt. Nahezu alle Kathodenfalltheorien vernachlässigen die Dichte der Elektronen im Fallraum wegen ihrer, im Vergleich zu den positiven Ionen, sehr hohen Beweglichkeit. Für ein vor der Kathode umdrehendes Pendelelektron jedoch ist diese Annahme nicht ohne weiteres gerechtfertigt. Wie ECKER³¹ am Beispiel der Bogenentladung gezeigt hat, kann eine nicht vernachlässigbare Elektronendichte im Fallraum zu einer beträchtlichen Absenkung des Kathodenfalls führen. Ein ähnlicher Einfluß der Pendelelektronen auf die Stromspannungscharakteristik einer HK ist nicht ohne weiteres auszuschließen, kann aber erst abgeschätzt werden, wenn die Energie und Richtungsverteilung der Fallraumelektronen im negativen Glimmlicht und damit die Verteilung der Eindringtiefe der Pendelelektronen in den Fallraum bekannt ist. An einem Experiment zur Bestimmung dieser Größen wird zur Zeit gearbeitet³².

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. M. PAHL, danke ich für sein wohlwollendes, förderndes Interesse an dieser Arbeit und die kritische Durchsicht des Manuskriptes. Herrn Prof. Dr. R. N. VARNEY und Herrn Dr. F. HOWORKA danke ich für wertvolle Diskussionen und Ratschläge. Dank gebührt auch Herrn P. DESEIFE für sorgfältige Werkstattarbeiten beim Bau der HK.

¹ The suggestion that electrons might oscillate from side to side of the cathode cavity is apparently due to GÜNTHERSCHULZE² who created the name pendel effect for it.

² A. GÜNTHERSCHULZE, Z. Physik **19**, 313 [1923]; Z. Tech. Phys. **11**, 49 [1930].

³ H. HELM, F. HOWORKA u. M. PAHL, Z. Naturforsch. **27 a**, 1417 [1972].

⁴ F. PASCHEN, Ann. Physik **50**, 901 [1916].

⁵ A. LOMPE, R. SEELIGER u. E. WOLTER, Ann. Physik **36**, 9 [1939].

⁶ D. J. STURGES u. H. J. OSKAM, Physica **37**, 457 [1967].

⁷ P. F. LITTLE u. A. VON ENGEL, Proc. Roy. Soc. London A **224**, 209 [1954].

⁸ E. BADAREU, I. POPESCU u. I. IOVA, Ann. Physik **5**, 308 [1960].

⁹ A. D. WHITE, J. Appl. Phys. **30**, 711 [1959].

¹⁰ J. GOWAR, J. Physics D, Applied Physics **99**, L 37 [1970].

¹¹ H. L. WITTING, J. Appl. Phys. **42**, 5478 [1971].

¹² W. LINDINGER, Dissertation, Universität Innsbruck 1971. — T. D. MÁRK, W. LINDINGER, F. HOWORKA, F. EGGER,

R. N. VARNEY u. M. PAHL, Rev. Sci. Instrum., im Druck.

¹³ J. K. THEOBALD, J. Appl. Phys. **24**, 123 [1953].

¹⁴ W. SETZ u. J. MAIERHOFER, Z. Angew. Physik **28**, 168 [1969].

¹⁵ F. HOWORKA u. M. PAHL, Z. Naturforsch. **27 a**, 1425 [1972].

¹⁶ H. W. S. MASSEY, Electronic and Ionic Impact Phenomena, Vol. 1, Clarendon Press, Oxford 1969, p. 25.

¹⁷ H. W. S. MASSEY, Electronic and Ionic Impact Phenomena, Vol. 1, Clarendon Press, Oxford 1969, p. 127.

¹⁸ H. HAGSTRUM, Rev. Sci. Instrum. **24**, 1122 [1953].

¹⁹ R. KOLLATH, Handbuch d. Physik XXI, Springer-Verlag, Berlin 1956, p. 263.

²⁰ C. C. VAN VOORHIS u. A. G. SHENSTONE, Rev. Sci. Instrum. **12**, 257 [1941].

²¹ H. G. BERRY u. F. L. ROESLER, Phys. Rev. A **1**, 1504 [1970].

²² M. PAHL, W. LINDINGER u. F. HOWORKA, Z. Naturforsch. **27 a**, 678 [1972].

²³ W. LINDINGER, Phys. Rev. A **3** [1972].

²⁴ L. B. LOEB, Basic Processes of Gaseous Electronics, University of California Press 1961, p. 766.

²⁵ A. LOMPE, Z. Phys. **109**, 310 [1938].

²⁶ H. HAGSTRUM, Phys. Rev. **104**, 672 [1956].

²⁷ H. HAGSTRUM, Phys. Rev. **104**, 309 [1956].

- ²⁸ A. ROSTAGNI, *Nuovo Cim.* **11**, 99 [1934]; *Z. Physik* **88**, 55 [1934].
²⁹ L. B. LOEB, *Handbuch der Physik*, Springer-Verlag, Berlin 1956, XXII, p. 512.
³⁰ G. L. WEISSLER, *Handbuch der Physik*, Springer-Verlag, Berlin 1956, XXI, p. 304.

- ³¹ G. ECKER, *Z. Phys.* **135**, 105 [1953].
³² G. MEDICUS, private Mitteilung.
³³ L. COLLI, *Phys. Rev.* **95**, 892 [1954].
³⁴ H. SCHMID, C. D. UHLDORN, G. BERTSCHINGER u. H. V. BUTTLAR, *Z. Physik* **251**, 314 [1972].

The d^2 and d^8 Noncubic Ligand Field Spectrum

I. The Complete Theory of Quadrate, Trigonal, and Cylindrical Ligand Fields ¹

JAYARAMA R. PERUMAREDDI ²

Mellon Institute, 4400 Fifth Avenue, Pittsburgh, Pa., 15213

(*Z. Naturforsch.* **27 a**, 1820—1860 [1972]; received 3 May 1972)

The complete theory of Liehr and Ballhausen for d^2 and d^8 electronic configurations immersed in cubic fields has been extended to include noncubic ligand fields of quadrate, trigonal, and cylindrical symmetry. The complete set of symmetry adapted eigenvectors for the three symmetries have been derived in various coupling schemes in which the spin-orbit interaction, electron correlation, and ligand field in turn are varied from minor to dominant perturbations. The corresponding energy matrices as a function of the parameters of the ligand field, electron correlation, and spin-orbit constant have been constructed in all the representations. Unitary transformations connecting different formalisms were obtained. The energy matrices have been solved for representative sets of parametric values and energy diagrams have been plotted in all the symmetries as well as in the square planar limit of the quadrate crystalline field. The secular determinants, the eigenfunctions, the energy diagrams, and the unitary transformations presented here are extremely useful in the study of the various aspects of spectroscopic, magnetic, and other properties of appropriate systems. The theory is applicable to quadrately distorted or substituted, trigonally distorted or substituted, octahedral and tetrahedral complexes and to compounds of cylindrical symmetry of d^2 and d^8 electronic configurations.

I. Introduction

Although the ligand field theory of cubic fields for all d^n , $n = 1$ to 9, electronic configurations has been developed with the inclusion of spin-orbit perturbation ³, such has not been the case with the theory of noncubic ligand fields. The noncubic theory advanced so far with a very few exceptions ⁴ has been mainly either with complete or part neglect of spin-orbit perturbation or configuration interaction or both. Even such restricted calculations have been limited to a few of the d^n configurations. Spin-orbit interaction acts as a minor perturbation in the case of the first members of the $3d^n$ iron group elements but becomes dominant for the last members of the $3d^n$ and for all members of the $4d^n$ palladium and the $5d^n$ platinum group metal ions. Exact calculations including spin-orbit perturbation and full configuration interaction will be necessary for a thorough interpretive investigations of the spectral and magnetic properties of the appropriate complex compounds.

In this series of reports we will undertake to study the d^2 and d^8 electronic configurations im-

mersed in various noncubic ligand fields. The present paper will cover the underlying theory for the fields of quadrate (tetragonal), trigonal and cylindrical (axial) symmetry. Applications of these calculations to actual experimental situations will be the concern of the future series, with interpreting the vast amount of available spectroscopic data on nickel(II) complexes ⁵ exemplifying the d^8 configuration as the beginning.

In order that the basic theory presented be applicable to all the transition-metal ions including lanthanides and actinides, we shall consider various coupling schemes in which the role of the ligand field, electron correlation, and spin-orbit interaction is varied each in turn from minor to dominant perturbation.

The appropriate compounds of d^2 and d^8 electronic configurations that can be studied by the theory expounded here are the following: 1) tetragonally distorted or substituted octahedral and tetrahedral complexes, including five coordinate square pyramidal and four coordinate square planar systems, 2) trigonally distorted or substituted octahedral and tetrahedral complexes, and 3) cylindri-