

Massenspektrometrische Untersuchungen über die neutralen Teilchen im negativen Glimmlicht einer zylindrischen Hohlkathoden-Entladung in N_2 **, **

Tilman D. Märk

Institut für Atomphysik der Universität Innsbruck, A 6020 Innsbruck, Austria

(Z. Naturforsch. **28 a**, 1397–1404 [1973] ; eingegangen am 22. Mai 1973)

Mass spectrometric study of the neutral particles in the negative glow of a cylindrical hollow cathode discharge in N_2

Detailed studies have been made of the number densities of the neutral constituents of the negative glow of a hollow cathode discharge (with currents up to 120 mA) produced in N_2 at various pressures ($0.2 < p_0 < 2.0$ Torr).

The dissociation degree X_N of N_2 in the presence of the discharge was determined as a function of gas pressure p_0 and discharge current I_d and from these data an empirical expression was derived $X_N p_0 = C I_d$, with $C = 7.6 \cdot 10^{14}$ particles $\text{cm}^{-3} \cdot \text{A}^{-1}$. Using this result a value of the density $[e_s]$ of the fast electrons present in the negative glow as a function of discharge current was calculated to $[e_s] = 5.9 \cdot 10^7 I_d$. Also an estimated reaction rate constant was obtained for the fast bimolecular process $N + NO \rightarrow N_2 + O$ ($3.3 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$).

Relative ionization efficiency curves at mass 28 and mass 14 in the presence and absence of the discharge yielded values of the ionization and appearance potential for $N_2 + e \rightarrow N_2^+ + 2e$ ($15.55 \pm 0.1 \text{ eV}$), $N_2 + e \rightarrow N^+ + N + 2e$ ($23.65 \pm 0.2 \text{ eV}$) and $N + e \rightarrow N^+ + 2e$ ($14.35 \pm 0.4 \text{ eV}$).

I. Einleitung

Eine der wichtigsten Methoden zur Untersuchung der mikroskopischen Eigenschaften von schwach ionisierten Gasplasmen ist die *massenspektroskopische Plasmadiagnostik*^{1–4} sowohl am stationären^{4, 5} als auch am abklingenden Gasplasma^{4, 6, 7}. Die meisten Autoren verwenden dabei als Plasmaquelle gepulste oder stationäre Hochfrequenz-Entladungen, Mikrowellen-Entladungen oder lineare Entladungen (positive Säule). Im Gegensatz dazu untersuchen wir in unserem Institut seit einigen Jahren das *negative Glimmlicht* einer stationären *Hohlkathodenentladung*^{8–10}. In diesem Plasma besteht eine etwas anders geartete Dichteverteilung von Ionen, angeregten und neutralen Teilchen sowie eine besondere Verteilung der Elektronenenergie.

Während jedoch bei den bisherigen massenspektrometrischen Untersuchungen^{8–10} hauptsächlich die aus dem negativen Glimmlicht extrahierten bzw. effundierten *Ionen* analysiert wurden, wird in der vorliegenden Arbeit über Ergebnisse von massenspektrometrischen Untersuchungen der *Neutral-komponente*¹¹ des negativen Glimmlichtes berichtet: Dabei werden einem aus dem stationären negativen Glimmlicht effundierenden Plasmastrahl mittels ge-

eigneter Potentiale an einem Doppelgitter Ionen und Elektronen entzogen, sodann wird der restliche Neutralstrahl in einer Molekular-Ionenquelle senkrecht mit einem Elektronenstrahl definierter Energie gekreuzt. Die dabei neu gebildeten Ionen werden abgezogen und mit einem doppelfokussierenden Massenspektrometer analysiert.

Diese experimentelle Anordnung erlaubt die Messung bzw. Abschätzung von experimentellen Kenngrößen des negativen Glimmlichtes, wie Neutralgaszusammensetzung, Dissoziationsgrad von neutralen Molekülen (N_2), Dichte der schnellen Glimmlichtelektronen und außerdem Aussagen über die Reaktionskinetik der neutralen Plasmakomponenten. Andererseits kann diese Hohlkathode auch als Neutralstrahlquelle (Molekül- bzw. während der Entladung auch als Atomstrahlquelle) verwendet werden, und im Kreuzstrahlversuch mit Elektronen können damit Ionisierungsquerschnitte und Auftrittspotentiale gemessen werden. [Über die Messung des absoluten Wirkungsquerschnittes q_{++} für die Reaktion $N_2 + e \rightarrow N_2^{++} + 3e$ (bei 70 eV Elektronenenergie) und des absoluten Wirkungsquerschnittes q_+ für die Reaktion $H_2O + e \rightarrow H_2O^+ + 2e$ (bei Elektronenenergien $\leq 30 \text{ eV}$) wurde bereits an anderer Stelle^{12, 13} berichtet.]

Sonderdruckanforderungen an HAss. Dr. T. Märk, Institut für Atomphysik, Universität Innsbruck, A-6020 Innsbruck, Österreich.

* Herrn Univ.-Prof. Dr. M. Pahl zum 65. Geburtstag gewidmet.

** Auszugsweise vorgetragen auf der 2nd International Conference on Ion Sources, Wien, 11.–15. September 1972.



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.

II. Experimenteller Aufbau

Die Meßanordnung (Abb. 1) besteht aus einer Hohlkathode (HK) mit Gaseinlaßsystem und einem Massenspektrometer mit peripherer Datenausgabe. Die Hohlkathode (Abb. 2) ist dabei im Inneren des Ionenquellentopfes eines Varian MAT Massenspektrometers, System CH 5, montiert.

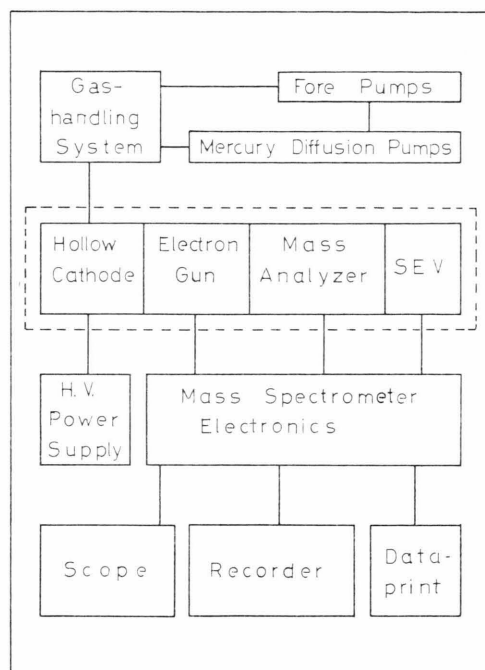


Abb. 1. Blockschaltbild der gesamten Versuchsanordnung. Die innerhalb der strichlierten Linie befindlichen Geräte können bis zu 250 °C ausgeheizt werden.

Der Aufbau der bis zu 150 °C ausheizbaren Hohlkathode ist in Abb. 2 schematisch dargestellt und im Detail bei Märk et al.¹⁰ beschrieben. Die zylindrischen Elektrolytkupfer-Elektrodenkörper X und Y (10 mm Innendurchmesser) sind untereinander und auch vom Träger und der Lochsonde E durch Teflon-Scheiben elektrisch isoliert. Diese Teflon-Scheiben dienen zugleich als Vakuum-Dichtung, wobei für die gesamte Hohlkathode eine Leckrate von $<10^{-6}$ Torr l/s erreicht werden konnte. Wird zwischen X und Y eine Spannung angelegt, so daß Y negativ und somit Kathode ist, bildet sich vor der Lochsonde E ein praktisch potentialfreies negatives zylindrisches Glimmlicht aus⁸. Die gesamte Hohlkathode ist justierbar auf dem Flansch A des Massenspektrometer-Analysentopfes montiert, wobei der Abstand des Gitters F vom Molekularstrahleinlaß der gegenüberliegenden Elektronenstoß-Ionenquelle nur 5 bis

15 mm beträgt. Ionen, Elektronen, Angeregte und Neutrale effundieren infolge des Druckgefälles durch die Lochsonde E (20–100 μm Innenlochdurchmesser und $\leq 10 \mu\text{m}$ Dicke). Durch geeignete Potentiale auf E können Ionen und Elektronen zusätzlich beschleunigt bzw. abgebremst⁸ und im weiteren durch Potentiale auf dem koplanaren Doppelgitter F vollständig aus dem Strahl entfernt werden. (Dies konnte für verschiedene Potentiale der Lochsonde und des Doppelgitters überprüft werden, indem zur Analyse das Massenspektrometer ohne Elektronenemission in der Elektronenstoß-Ionenquelle betrieben wurde.) Der restliche Neutralstrahl läuft sodann durch eine Öffnung der Elektronenstoß-Ionenquelle direkt in deren Ionisierungsraum.

Das doppelfokussierende Massenspektrometer (Auflösungsvermögen $>25\,000$ [10% Tal-Definition]), ist mit einem differentiell gepumpten (600 l/s) Untersuchungs-Kreuztopf und einer Molekular-Elektronenstoß-Ionenquelle „Intensitron“ ausgerüstet. Die Elektronenenergie kann zwischen 5 und 30 eV kontinuierlich und auf 70 eV fix eingestellt werden. Der jeweils eingestellte Wert ist im gesamten Energiebereich besser als auf 10^{-3} stabilisiert. Die getrennten Ionenströme können wahlweise mit einem

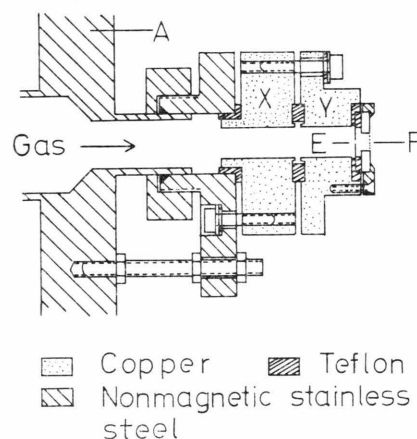


Abb. 2. Schnitt durch die Hohlkathode (A-Flansch des Untersuchungsstopfes; X,Y-zylindrische Elektrolytkupferelektroden, E-Lochsonde, F-koplanares Doppelgitter).

Faraday-Auffänger oder einem SEV in einem dynamischen Bereich von $1:10^8$ nachgewiesen werden. Die Aufzeichnung der gleichstromverstärkten Ionenströme erfolgt mit einem Kompensationsschreiber bzw. auf Lochstreifen einer angeschlossenen Data-print-Anlage. Mit einem 4-Kanal-Massenprogramm-wähler können Geschwindigkeit und Bereich der Aufzeichnung vorgewählt werden.

Das Gasversorgungssystem (siehe Abb. 3) ist ein normales Hochvakuum-System; teils mit Klein-

flanschverbindungen, Eckventilen und Viton-O-Ring-Dichtungen und teils mit Glasverbindungen und Glashähnen (Apiezon Fett L) aufgebaut. Das erreichbare Endvakuum ist $<10^{-6}$ Torr, falls das Gaseinlaßsystem und das über die Hohlkathode damit verbundene Massenspektrometer-System für eine Periode von 36 Stunden auf 150 °C bzw. 250 °C ausgeheizt wird. Zu den Untersuchungen wird „nachgereinigter Stickstoff“ ($O_2 < 0,001\%$) und „Argon reinst“, beides von Linde, direkt aus den Stahl-

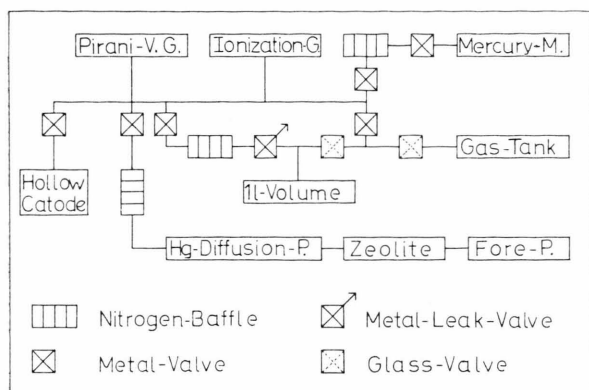


Abb. 3. Schematische Darstellung des Gaseinlaßsystems.

flaschen verwendet. Der Gasdruck im Entladungsraum wird mit einer Balzers TPG 022 Pirani-Meßzelle gemessen, die vor der Messung mit einem Leybold-Hereaus Hg-Kammerer Vakuummeter absolut geeicht worden ist. Der Gasverlust infolge der Effusion durch die Lochsonde wie auch der Gasdruck selbst wird mit einem UHV-Dosierventil, System Granville Phillips, Type C (1/4"), von Hand kontrolliert.

III. Ergebnisse

1. Neutralgaszusammensetzung

Die massenspektrometrische Analyse des aus der Hohlkathode ausströmenden Neutralgases bei nicht

gezündeter Hohlkathoden-Entladung gibt Auskunft über die im Entladerraum anwesenden Verunreinigungen (insgesamt rund 0,2 Prozent). Abbildung 4 zeigt ein typisches Massenspektrum für eine Elektronenenergie in der Elektronenstoß-Ionenquelle von 40 eV. Wird die Entladung gezündet, so verändert sich die relative Zusammensetzung der Neutralkomponente des negativen Glimmlichtes (siehe Tabelle 1). Die rund eine Minute nach Entladebeginn im Massenspektrometer gemessenen Ionensignale der Massen 30 und 44 nehmen zu, während die Signale aller anderen entweder gleichbleiben oder abnehmen. Es tritt anfangs eine Gasauflagerung (Verschiebung der relativen Neutralkomponenten) durch die Entladung ein, die schon von Wrede¹⁴ und auch von Groth und Harteck¹⁵ beobachtet wurde. Zusätzlich steigt

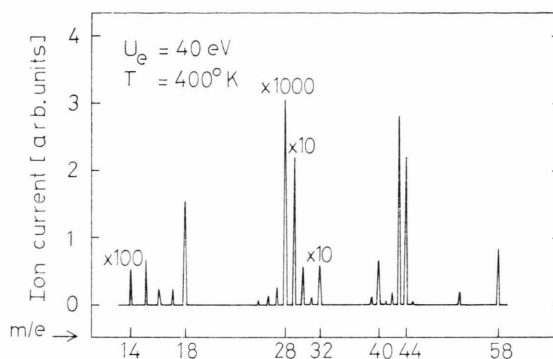


Abb. 4. Typisches Massenspektrum des aus der HK ausströmenden Neutralgases (bis zur Masse 58) für eine Elektronenenergie in der Elektronenstoß-Ionenquelle von 40 eV.

mit zunehmender Dauer der Entladung die Gastemperatur, wodurch bei konstantem Gasdruck in der Hohlkathode die Gasdichte abnimmt (vgl. Tab. 1, Ionensignal M 28).

Das zu Anfang der Entladezeit beobachtete unterschiedliche Verhalten der verschiedenen Gasverunrei-

Tab. 1. Typisches Beispiel der Neutralgaszusammensetzung ohne Entladung und 1 min bzw. 5 min nach Entladungsbeginn (50 mA, 500 V). Eingetragen sind die in der Elektronenstoß-Ionenquelle mit 40 eV Elektronenenergie erzeugten Ionenströme in % des vorherrschenden Ionenstromes N_2^+ ohne Entladung. Angaben nur für Masse 1 bis Masse 50 und für Anteile über 0,01%.

Massenzahl m/e	14	15	16	17	18	28	29	30	32	40	43	44
Ionenstrom ohne Entladung	1,63	0,02	0,01	0,01	0,03	100	0,72	0,02	0,15	0,02	0,09	0,07
Ionenstrom 1 min nach Entladungsbeginn	1,57	0,01	0,01	0,01	0,025	87	0,63	0,035	0,023	0,014	0,016	0,07
Ionenstrom 5 min nach Entladungsbeginn	0,8	0,007	0,02	0,04	0,15	85	0,61	0,072	0,04	0,02	0,5	0,5

nigungen weicht jedoch bei längeren Brenndauern einem allgemeinen Trend zu relativem Intensitätszuwachs (es können sogar teilweise zuerst nicht beobachtete Massen auftreten), verursacht durch desorbierte Oberflächenverunreinigungen und durch ionisch-chemische Reaktionen in der Entladung. Aus diesem Grund werden alle im folgenden beschriebenen Einzelmessungen am negativen Glimmlicht jeweils rund 10 s nach Entladebeginn vorgenommen, wobei gute Reproduzierbarkeit der Meßwerte ($\pm 2\%$) erreicht werden konnte.

2. Dissoziationsgrad X

Eine wichtige Plasmagröße für molekulare Gase ist der von Art und Form der Entladung abhängige Dissoziationsgrad X . Während X in Mikrowellen-, Hochfrequenz- und linearen Entladungen mit den verschiedensten Methoden, wie der Diffusionsspaltmethode von Wrede^{14,16}, durch chemische Titration^{17,18}, der ESR-Methode^{19,20} und mittels direktem massenspektrometrischem Nachweis^{21,22} gemessen wurde, liegen über den Dissoziationsgrad in der Hohlkathode nur Vermutungen vor (siehe Pahl²³).

Der in der vorliegenden Arbeit untersuchte Dissoziationsgrad X_N von Stickstoff ist definiert als

$$X_N = \frac{[N]}{[N] + [N_2]} \cong \frac{[N]}{[N_2]} \text{ für } X_N \ll 1,$$

wobei $[N]$ und $[N_2]$ die numerische Teilchendichte des atomaren bzw. molekularen Stickstoffes pro cm^3 bedeuten. Will man X_N massenspektrometrisch durch Messung der in der Elektronenstoß-Ionenquelle erzeugten Ionenströme von N^+ und N_2^+ erhalten, muß die Energie der ionisierenden Elektronen in der Ionenquelle unter 24,3 eV (entsprechend dem AP von N^+ durch dissoziative Ionisierung $N_2 + e \rightarrow N^+ + N + 2e$) betragen, da anderenfalls der atomare Ionenstrom durch dissoziativ erzeugte Atomionen verfälscht wird. Es gilt dann:

* Erste Ergebnisse solcher X_N -Messungen unter Verwendung von $A=1,4$ als Korrekturfaktor wurden auf der Ionenquellenkonferenz in Wien 1972 vorgetragen¹¹. Der unterschiedliche Wert für A erklärt sich wie folgt: In Korrektur (1) wurde in der vorliegenden Arbeit (statt des aus experimentellen Messungen²⁴ bestimmten und sehr unsicheren Verhältnisses der Ionisierungsquerschnitte zwischen 20 und 25 eV Elektronenenergie von $q(N_2) : q(N) = 1,28$) das entsprechend der Additivitätsregel²⁵ wahr-

$$X_N = A \frac{i(N^+)}{i(N_2^+)}$$

$$\text{mit } A = \frac{q(N_2)}{q(N)} \frac{S(N_2^+)}{S(N^+)} f_1 f_2 f_3 = 7,0.$$

Mit der Konstanten A^* werden folgende Korrekturen²² bzw. Apparatekonstanten berücksichtigt:

1. Unterschiedliche Ionisierungsquerschnitte von N und N_2 ; $q(N_2) : q(N) = 2,0$.
2. Unterschiedliche Sekundärelektronenemission am SEV von N^+ und N_2^+ ; $S(N_2^+) : S(N^+) = 1,13$.
3. Unterschiedliche Effusionsrate von N und N_2 durch das Loch in der Hohlkathode; $f_1 \cong \sqrt{2}$.
4. Unterschiedliche Abpumprate für N und N_2 aus dem Untersuchungstopf des MS; $f_2 \cong 1/f_1$.
5. Wandrekombination von N auf dem Wege zum und im Ionenquellengehäuse; $f_3 = 3,1$.

Die so korrigierten Werte X_N sind in Abb. 5 in Abhängigkeit vom Gasdruck für 80 mA Entladestrom und zwei verschieden dimensionierte Effusionselektroden eingezeichnet. In Abb. 6 ist X_N für 0,36; 1,0

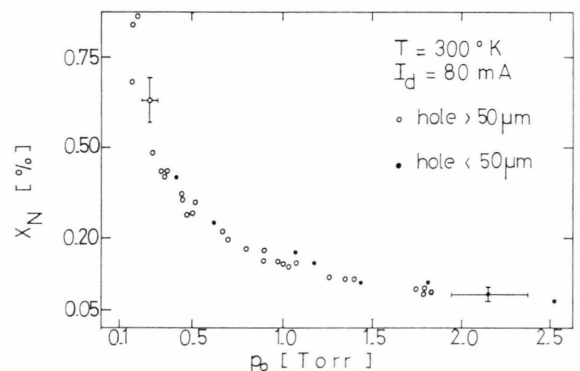


Abb. 5. Dissoziationsgrad X_N in Abhängigkeit vom Gasdruck p_0 für Entladestrom von 80 mA.

und 1,8 Torr Gasdruck in Abhängigkeit vom Entladestrom wiedergegeben. Die absoluten Werte von X_N stimmen, berücksichtigt man die unterschiedlichen Druckbereiche und elektrischen Leistungen, recht gut mit Messungen anderer Autoren in Mikrowellen-^{20,26} und linearen Entladungen¹⁶ überein.

scheinlichere Verhältnis von $q(N_2) : q(N) = 2$ verwendet. Ausführliche Messungen von X_N in Abhängigkeit von dem Abstand zwischen Hohlkathode und Elektronenstoß-Ionenquelle zeigten außerdem, daß die bei der früheren Auswertung vernachlässigte Wandrekombination [Korrektur (5)] großen Einfluß auf die Messung von X_N nimmt. Nach Berkowitz et al.²², die eine geometrisch ähnliche Anordnung untersuchten, wurde nunmehr ein Korrekturfaktor $f_3 = 3,1$ eingeführt.

Die lineare Abhängigkeit von X_N vom Entladestrom I_d (Abb. 6) und die nicht lineare Abnahme von X_N mit dem Gasdruck (Abb. 5) ähneln sehr den Ergebnissen von Groth und Warneck¹⁶. Untersucht man jedoch den Verlauf von X_N in Abb. 5 näher, so folgt, daß das Produkt von $X_N \cdot p_0 \triangleq [N]$ im untersuchten Druckbereich (siehe Abb. 7) unabhängig vom Druck ist. Trägt man weiter $X_N \cdot p_0$ in Abhängigkeit von I_d auf (Abb. 8), so zeigt $X_N \cdot p_0 = [N]$ eine lineare Abhängigkeit vom Entladestrom, wobei gilt:

$$X_N \cdot p_0 = C \cdot I_d, \text{ mit } C = (2,15 \pm 0,15) \cdot \text{Torr} \cdot \% \cdot \text{A}^{-1} \\ = 7,6 \cdot 10^{14} \text{ Teilchen pro cm}^3 \text{ und A.}$$

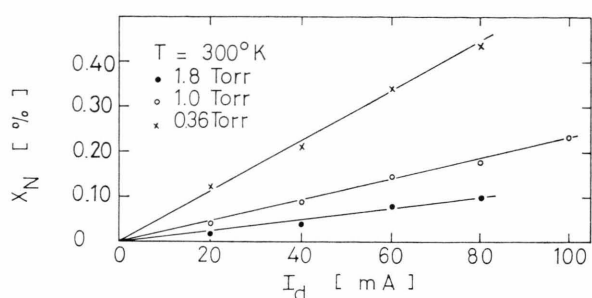


Abb. 6. Dissoziationsgrad X_N in Abhängigkeit vom Entladestrom I_d für Gasdrücke von 0,36; 1,0 und 1,8 Torr.

3. Kinetik des atomaren Stickstoffes

Das experimentelle Ergebnis (siehe Abb. 7 und Abb. 8), daß die atomare Stickstoffkonzentration im negativen Glimmlight der Hohlkathode nur vom Entladestrom I_d abhängt und unabhängig von p_0 ist, erlaubt folgende Schlußfolgerung: Atomarer Stickstoff wird durch Prozesse erzeugt und vernichtet, die dieselbe Druckabhängigkeit besitzen. Da $[N]$ proportional I_d , erfolgt die Erzeugung von atomarem Stickstoff im negativen Glimmlight sehr wahrscheinlich

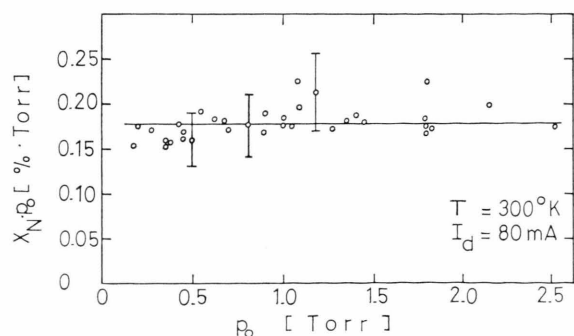
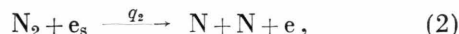
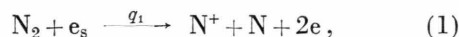


Abb. 7. Das Produkt Dissoziationsgrad X_N mal Gasdruck p_0 in Abhängigkeit vom Gasdruck p_0 für 80 mA Entladestrom.

über die Dissoziationsprozesse (weil diese Prozesse die einzigen vom Entladestrom direkt abhängigen Erzeugungsprozesse im negativen Glimmlight sind):



mit e_s = schnelle aus dem Fallraum in das negative Glimmlight gestreute^{8,9} Elektronen. Beide Prozesse hängen linear vom Gasdruck ($p(\text{N}_2) = p_0$) ab; da-

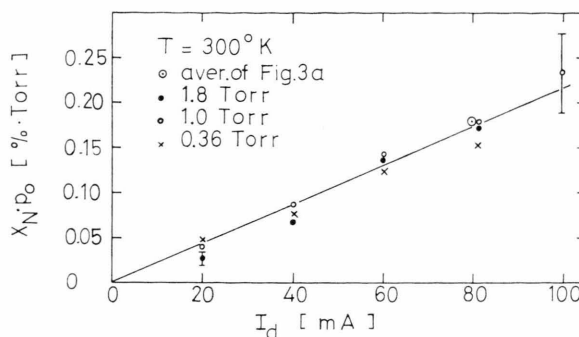
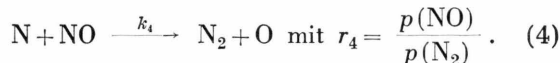
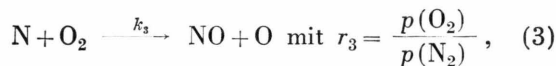


Abb. 8. Das Produkt Dissoziationsgrad X_N mal Gasdruck p_0 in Abhängigkeit vom Entladestrom I_d .

her müssen die Vernichtungsprozesse (sieht man vom Rekombinationsprozeß $\text{N} + \text{N} + \text{N}_2 \rightarrow 2\text{N}_2$, der eine um Größenordnungen zu kleine Reaktionskonstante hat, ab) für N in Form von Zweierstößen $\text{N} + \text{XY} \rightarrow \text{XN} + \text{Y}$, mit $p(\text{XY}) = r \cdot p_0$ und XY neutrale Reaktionspartner, ablaufen.

Für die Vernichtung von N kommen deshalb im wesentlichen, wenn man die gemessene Neutralgasdichte der Verunreinigungen (Abb. 4, Tab. 1) berücksichtigt, die zwei folgenden Prozesse in Frage:



Eine frühere Abschätzung¹¹ der Größenordnung der Reaktionskonstante k_3 unter der Annahme, Prozeß (3) sei der einzige wirksame Vernichtungsprozeß, ergab einen Wert von rund $10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ aus den experimentellen Ergebnissen. Dieser Wert ist jedoch um einen Faktor 10^3 größer als eine für $T = 300^\circ \text{K}$ aus den Messungen von Kistiakowsky und Volpi¹⁷ abgeschätzte Reaktionskonstante für Prozeß (3). Es folgt daraus²⁷, daß im vorliegenden Fall nicht Prozeß (3), sondern Prozeß (4) für die Vernichtung des atomaren Stickstoffes verantwortlich ist, obwohl

im Neutralgas der Anteil von O_2 merklich höher liegt als der des NO und außerdem O_2 im Gegensatz zu NO während der Entladung abnimmt (vgl. Tabelle 1).

Unter Berücksichtigung von Prozeß (1), (2) und (4) lautet die stationäre Kontinuitätsgleichung für atomaren Stickstoff:

$$\frac{d[N]}{dt} = 0 = D_N \cdot \Delta[N] + q_1 \cdot v_s \cdot [e_s] \cdot [N_2] + 2 \cdot q_2 \cdot v_s \cdot [e_s] \cdot [N_2] - k_4 \cdot [N] \cdot [NO], \quad (5)$$

mit $[N]$, $[N_2]$, $[NO]$ und $[e_s]$ jeweilige Teilchendichte pro cm^3 und D_N Diffusionskoeffizient von N . Nach Vernachlässigung des Diffusionsgliedes ($D_N \cdot \Delta[N]$ sehr klein im negativen Glimmlight) und mit $[N] = p_0 \cdot X_N$, $[N_2] = p_0$, $[NO] = r_4 \cdot p_0$ und $q = q_1 + 2 q_2$ folgt unter Verwendung der experimentell erhaltenen Beziehung $p_0 X_N = C \cdot I_d$:

$$k_4 \cdot r_4 \cdot C \cdot I_d = v_s \cdot [e_s] \cdot q. \quad (6)$$

Aus dieser Gleichung läßt sich eine mittlere numerische Dichte der schnellen Elektronen $[e_s]$ berechnen. Einsetzen der experimentell bestimmten Parameter $r_4 = 10^{-3}$, $C = 7,6 \cdot 10^{14}$ Teilchen $cm^{-3} A^{-1}$, sowie Annahme einer mittleren Geschwindigkeit \bar{v}_s von $6 \cdot 10^8 cm \cdot s^{-1}$ ($\cong 100$ eV) mit $q = 3,51 \cdot 10^{-16} cm^2$ nach Ref. ^{12, 28-30} und $k_4 = (2,2 \pm 0,6) \cdot 10^{-11} cm^3 s^{-1}$ nach Phillips und Schiff ³¹, ergibt für $[e_s] = 5,9 \cdot 10^7 I_d$. Für eine Entladestromstärke von 3 mA ist damit die Dichte der schnellen Elektronen $1,77 \cdot 10^5 cm^{-3}$. Dieser Mittelwert steht in guter Übereinstimmung mit von Lindinger ⁹ in Ar für ähnliche Entladungsbedingungen gemessenen

und abgeschätzten Werten für die Dichte dieser schnellen Elektronen im negativen Glimmlight, nämlich $8,3 \cdot 10^4$ bzw. $1 \cdot 10^5$ Elektronen pro cm^3 .

Umgekehrt bietet sich anhand Gl. (6) auch folgende Abschätzung für k_4 an. Unter der Annahme, daß

$$[e_s] \cong [e_f] = I_d / F e v_f a, \text{ mit } a = (1/\gamma + 1), \\ \gamma = j_- / j_+,$$

F ($6,28 cm^2$) die Kathodenfläche, $[e_f]$ Dichte der Fallraumelektronen, e die Elementarladung, j_- bzw. j_+ die Stromdichte der Elektronen bzw. Ionen an der Kathode und $v_f = \bar{v}_s$, folgt für $k_4 = q / (r_4 C F e a)$. Einsetzen der experimentell ermittelten Parameter sowie für q ein über die vorhandenen Elektronenenergien gemitteltes \bar{q} von $2,82 \cdot 10^{-16} cm^2$ ^{12, 28-30} und für γ ³² ein über die verwendeten Brennspannungen (400–600 V) gemitteltes $\bar{\gamma}$ von 0,1 ergibt für die Reaktionskonstante des Prozesses (4) bei 300 °K ein $k_4 = 3,3 \cdot 10^{-11} cm^3 s^{-1}$. Dieser Wert steht in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen anderer Autoren (Tabelle 2).

4. IP- und AP-Messungen

Wie schon erwähnt, erlaubt die vorliegende experimentelle Anordnung nicht nur die Messung von Hohlkathodenparametern, sondern im gezündeten Zustand als Atom- plus Molekularstrahlquelle können auch klassische Elektronenstoß-Experimente durchgeführt werden.

So wurden (Abb. 9) in einem Energiebereich von 10–30 eV die Ionenströme in Abhängigkeit von

Tab. 2. Reaktionskonstanten k_4 des bimolekularen Prozesses (4) $N + NO \rightarrow N_2 + O$ für $T \approx 300$ °K (Zimmertemperatur).

$k_4 \cdot 10^{11}$ $cm^3 s^{-1}$	Autoren	Experimentelle Methoden
$> 0,066$	Kistiakowsky u. Volpi 1957 ¹⁷	Niederdruck-Strömungssystem nach dem Prinzip eines „stirred reactor“, Nachweis mit Massenspektrometer
$> 8,3$	Kistiakowsky u. Volpi 1958 ³³	Modifiziertes Niederdruck-Strömungssystem, Nachweis mit Massenspektrometer
3,6	Clyne u. Thrush 1961 ³⁴	Niederdruck-Strömungssystem, Nachweis mit Photomultiplier
$1,66 \pm 0,8$	Herron 1961 ³⁵	Niederdruck-Strömungssystem nach dem Prinzip eines „stirred reactor“, Nachweis mit Massenspektrometer
$2,2 \pm 0,6$	Phillips u. Schiff 1962 ³²	Bewegliches Niederdruck-Strömungssystem, Nachweis mit Massenspektrometer
3,3	diese Arbeit	Massenspektrometrische Analyse der Neutralkomponente des negativen Glimmlichtes einer stationären Hohlkathodenentladung

der Elektronenenergie für folgende Prozesse gemessen:

- a) $N_2 + e \rightarrow N_2^+ + 2e$,
- b) $N_2 + e \rightarrow N^+ + N + 2e$,
- c) $N_d + e \rightarrow N_d^+ + 2e$,

wobei N_d die durch Prozeß (1) und (2) im negativen Glimmlicht erzeugten Stickstoffatome bedeuten.

Aus den nahe den Schwellenergien (= Ionisie-

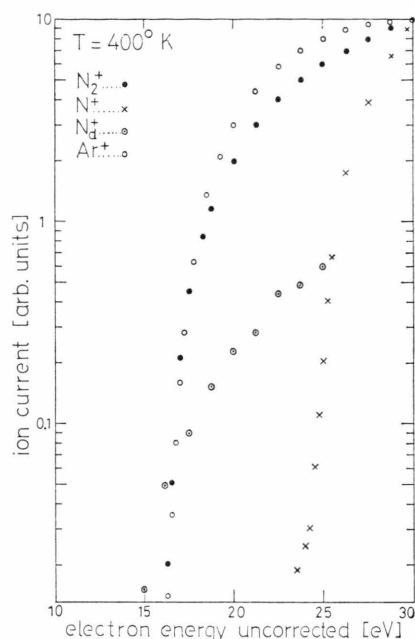


Abb. 9. Ionenströme in Abhängigkeit von der Elektronenenergie für die folgenden Prozesse:

- a) $N_2 + e \rightarrow N_2^+ + 2e$,
- b) $N_2 + e \rightarrow N^+ + N + 2e$,
- c) $N_d + e \rightarrow N_d^+ + 2e$,
- d) $Ar + e \rightarrow Ar^+ + 2e$.

rungspotential bzw. Auftrittspotential) gelegenen Abschnitten dieser Ionisierungsquerschnittskurven gelingt bei Eichung mit einem Referenzgas die Bestimmung von IP bzw. AP. Im vorliegenden Falle wurde Argon als Vergleichsgas verwendet und dessen spektroskopisch gemessenes IP von 15,755 eV³⁶ zur Eichung der Energieskala herangezogen. Die IP und AP wurden nach einer etwas modifizierten³⁷ Extrapolations-Differenzen-Methode (vgl. Warren³⁸) bestimmt. Die folgenden Werte konnten in bester Übereinstimmung mit den in der Literatur³⁹ (siehe Werte in der Klammer, * spektroskopisch bestimmt) berichteten Werten erhalten werden:

Prozeß (1): $IP(N_2) = 15,55 \pm 0,1$ (15,55 *, 15,52 – 15,9) eV,

Prozeß (2): $AP(N^+) = 23,65 \pm 0,2$ (23,0 – 24,6) eV,

Prozeß (3): $IP(N) = 14,35 \pm 0,4$ (14,54 *, 14,72 \pm 0,26²¹) eV.

IV. Danksagung

Dem Vorstand des Institutes für Atomphysik, Herrn Univ.-Prof. Dr. M. Pahl, möchte ich herzlich für Anregungen und zahlreiche Diskussionen sowie für die kritische Durchsicht des Manuskriptes danken. Besonderer Dank gilt Herrn F. Egger für seine Hilfe beim Aufbau der Apparatur und beim Durchführen der Messungen.

Die vorliegenden Untersuchungen wurden teilweise aus Mitteln des Österreichischen Fonds zur Förderung der Wissenschaftlichen Forschung unter Projekt Nr. 1490 und Projekt Nr. N1 – 1727 (im Rahmen des Forschungsschwerpunktes Plasmaphysik Innsbruck) finanziert.

¹ H. W. Drawin, see Chapter 13 in Plasma Diagnostics (Ed. Lochte-Holtgreven), North Holland Publ. Comp., Amsterdam 1968.

² E. W. McDaniel, V. Cermak, A. Dalgarno, E. E. Ferguson u. L. Friedman, Ion-Molecule Reactions, Wiley-Interscience, New York 1970.

³ M. Schmidt u. G. Hinzpeter, Beitr. Plasmaphys. **10**, 183 [1970].

⁴ T. D. Märk, Europhysics Study Conference on Atomic and Molecular Physics of Ionized Gases, April 1973, Versailles, S. 41.

⁵ M. Pahl, Z. Naturforsch. **12a**, 632 [1957] und Erg. Exakt. Naturwiss. **34**, 182 [1962].

⁶ E. E. Ferguson, Adv. in Electronics and Electron Physics **24**, 1 [1968].

⁷ T. D. Märk u. H. J. Oskam, Phys. Rev. **A4**, 1445 [1971]; Z. Physik **247**, 84 [1971]; Acta Physica Austriaca **35**, 214 [1972].

⁸ M. Pahl, W. Lindinger u. F. Howorka, Z. Naturforsch. **27a**, 678 [1972].

⁹ W. Lindinger, Phys. Rev. **A7**, 328 [1973].

¹⁰ T. D. Märk, W. Lindinger, F. Howorka, F. Egger, R. N. Varney u. M. Pahl, Rev. Sci. Instrum. **43**, 1852 [1972].

¹¹ T. D. Märk, Proceedings of 2nd International Conference on Ion Sources, Wien, 1972, S.G.A.E. p. 76.

¹² T. D. Märk, Acta Physica Austriaca, in Druck, 1973.

¹³ T. D. Märk, F. Egger, H. Störi u. M. Pahl, Proceedings of VIIIth International Conference on the Physics of Electronic and Atomic Collisions, Belgrad 1973.

¹⁴ E. Wrede, Z. Physik **54**, 53 [1929].

¹⁵ W. Groth u. P. Harteck, Naturwiss. **27**, 390 [1939].

¹⁶ W. Groth u. P. Warneck, Z. physik. Chem. N. F. **10**, 323 [1957].

¹⁷ G. B. Kistiakowsky u. G. G. Volpi, J. Chem. Phys. **27**, 1141 [1957].

- ¹⁸ F. Kaufmann u. J. R. Kelso, J. Chem. Phys. **27**, 1209 [1957].
- ¹⁹ G. J. Ultee, J. Chem. Phys. **64**, 1873 [1960].
- ²⁰ A. A. Westenberg u. N. de Haas, J. Chem. Phys. **40**, 3087 [1964].
- ²¹ D. S. Jackson u. H. J. Schiff, J. Chem. Phys. **23**, 2333 [1955].
- ²² J. Berkowitz, W. A. Chupka u. G. B. Kistiakowsky, J. Chem. Phys. **25**, 457 [1956].
- ²³ M. Pahl: siehe R. Tilgner, Diplomarbeit, Physik Dept. d. TH München 1967.
- ²⁴ L. J. Kieffer, JILA Information Center Report No. 6, Boulder 1968.
- ²⁵ J. W. Otvos u. D. P. Stevenson, J. Amer. Chem. Soc. **78**, 546 [1956].
- ²⁶ H. von Weyssenhoff u. M. Patapoff, J. Chem. Phys. **69**, 1756 [1965].
- ²⁷ P. Warneck, Private Mitteilung, 1972.
- ²⁸ D. Rapp, P. Englander-Golden u. D. D. Briglia, J. Chem. Phys. **42**, 4081 [1965].
- ²⁹ L. J. Kieffer u. R. J. Van Brunt, J. Chem. Phys. **46**, 2728 [1967].
- ³⁰ H. F. Winters, J. Chem. Phys. **44**, 1472 [1966].
- ³¹ L. F. Phillips u. H. I. Schiff, J. Chem. Phys. **36**, 1509 [1959].
- ³² A. Heisen, Habilitationsschrift, Univ. München 1969, Druck Frank, München.
- ³³ G. B. Kistiakowsky u. G. G. Volpi, J. Chem. Phys. **28**, 665 [1958].
- ³⁴ M. A. A. Clyne u. B. A. Thrush, Nature **189**, 56 [1961]; Proc. Roy. Soc. (London) **A 261**, 259 [1961].
- ³⁵ J. T. Herron, J. Chem. Phys. **35**, 1138 [1961]; J. Res. Nat. Bur. Standards **65 A**, 411 [1961].
- ³⁶ C. E. Moore, Natl. Bur. Standards Circ. NO 467 [1949].
- ³⁷ T. D. Märk u. M. Pahl, Forschungsfondsbericht Nr. 1, Projekt 1490, 1972.
- ³⁸ J. W. Warren, Nature (London) **165**, 811 [1950].
- ³⁹ F. H. Field u. J. L. Franklin, Electron Impact Phenomena, Academic Press Inc., New York 1957.