

Messung von Anregungstemperaturen in einer Glimmentladungslampe

P. A. Büger und S. El Alfy *

National Physical Research Laboratory, C.S.I.R., Pretoria, South Africa

(Z. Naturforsch. **30 a**, 466–470 [1975] ; eingegangen am 22. Januar 1975)

Measurement of Excitation Temperatures in a Glow Discharge Lamp

Excitation temperatures indicated from Fe-I and Fe-II spectral lines have been measured in a glow discharge lamp using relative intensities of 49 selected spectral lines. Different excitation temperatures resulted: the temperatures were in the range of 3000–5000 K (Fe-I lines) and 20 000 K (Fe-II lines). The former are hardly, the latter ones strongly affected by discharge parameters. The results are discussed.

1. Einleitung

Während in einer vorhergegangenen Arbeit¹ die thermischen Gleichgewichtsbedingungen im Plasma der Glimmentladungslampe nach Grimm an Hand von Elektronenkonzentration, Rotations-, Schwingungs- und Anregungstemperatur untersucht wurden, sollen in dieser Arbeit die Probleme, die sich bei der Messung der Elektronen- bzw. Anregungstemperatur ergeben, in den Vordergrund gerückt werden.

2. Theorie

Die Bestimmung von Elektronentemperaturen in einem zu untersuchenden Plasma wird meist mit Hilfe relativer Intensitäten (Strahlungsdichten) bestimmter Spektrallinien durchgeführt. Dieses Verfahren hat sich allgemein bewährt, vor allem dann, wenn der Raum, in dem sich das Plasma befindet, klein ist, so daß Sonden (Langmuir-Einzel- bzw. Doppelsonde) die Plasmamaparameter störend beeinflussen können. Dabei bedient man sich folgender Gleichung:

$$I = A_{mn} N_a h \nu l / 4 \pi. \quad (1)$$

Befindet sich das Plasma im thermischen Gleichgewicht, so ist N_a durch die Boltzmann-Besetzung bestimmt,

$$N_a = N_0 g_a / Z \exp \{ -E_a / k T_e \}, \quad (2)$$

wobei A = Einstein'sche Übergangswahrscheinlichkeit, N_a = Zahl der angeregten Atome pro cm^3 , l = Länge des Plasmas, N_0 = Zahl der Atome pro cm^3 im Plasma, E_a = Anregungsenergie, k = Boltz-

mann-Konstante, T_e = Elektronentemperatur, g_a = statistisches Gewicht, Z = Zustandssumme.

Bildet man nun

$$I_1 / I_2 = \frac{A_1 g_1 \nu_1 \exp \{ -E_1 / k T \}}{A_2 g_2 \nu_2 \exp \{ -E_2 / k T \}},$$

rechnet die Übergangswahrscheinlichkeiten A in Oszillatorenstärken f (tabelliert in ²), um – mit Hilfe von $f = 1,5 \cdot 10^{-16} \lambda^2 (g_m / g_n) A_{mn}$ (λ in Å) – und trägt $(\ln I_{\text{rel}} - \ln f g / \lambda^3)$ über die Anregungsenergie auf, so ergibt sich eine Gerade, aus deren Steigung sich die Elektronentemperatur ablesen läßt.

Die Anwendung dieses Verfahrens zur Bestimmung der Elektronentemperatur erfordert zumindest lokales thermisches Gleichgewicht (LTG). Bei LTG haben Elektronen-, Anregungs-, Gas- und Ionisationstemperatur denselben numerischen Wert, wenn man sie in einem bestimmten Volumen $V(x, y, z)$ betrachtet³.

Für Plasmen ohne LTG, z. B. in der Hohlkathodenentladung⁴, erhält man nicht die Elektronentemperatur sondern die Anregungstemperatur, die dann maßgebend für das Vorhandensein bzw. die Intensitäten der einzelnen Spektrallinien ist. Die Elektronentemperatur stellt das Maß für die kinetische Energie der Elektronen dar; die Anregungstemperatur beschreibt lediglich die Besetzung der einzelnen Energieniveaus³.

Erhält man bei dem oben erwähnten Verfahren zur Bestimmung von T_e bzw. T_a keine Gerade⁵, so kann man keine einheitliche Temperatur bestimmen. Es können dann lediglich für bestimmte Energieabschnitte ΔE , in denen die Kurve geradlinig oder nahezu geradlinig verläuft, bestimmte Anregungs-

* Institut für Spektrochemie und angewandte Spektroskopie, Dortmund.

Reprint requests to Dr. P. A. Büger, National Physical Research Laboratory, P.O. Box 395, Pretoria, South Africa.



temperaturen gegeben werden. Der Sinn dieser Anregungstemperatur liegt dann nur darin, daß man daraus ersehen kann, ob man eine gesuchte Spektrallinie, die zu einer bestimmten Analyse benötigt wird und in diesem Energieabschnitt liegt, im Spektrum erwarten kann.

3. Experimentelles

Verwendet wurde eine Glimmentladungslampe nach Grimm⁶, deren Aufbau, Gasversorgung und elektrisch stabilisierte Versorgung beschrieben sind². Die Kathode wurde über eine Zwischenabbildung in die Öffnungsblende eines 3,4 m Ebert-Spektrographen mit einem Jarell-Ash-Gitter (1180 Str./mm) abgebildet (Auflösungsvermögen 120 000, Dispersion 2,5 Å/mm). Die Linienintensitäten wurden photographisch gemessen (Auswertung nach Kaiser⁷). Abgebildet wurde sowohl der ganze Plasmaraum (Durchmesser 7 mm) als auch mittels einer Lochblende (Öffnung 1 mm) das Zentrum des Plasmaraumes. Als Kathodenmaterial diente spektralreines Eisen, als Trägergas vor allem Argon, aber auch Neon und Helium.

In dem Wellenlängenbereich 2300–4500 Å wurden 41 Linien des Fe-I Spektrums und 8 Linien des Fe-II Spektrums so ausgesucht, daß genaue und störungsfreie Intensitätsmessungen gemacht werden konnten und für die fg -Werte⁸ sowie der Übergang bzw. die Konfiguration⁹ genau bekannt waren (Tabelle 1). Die Plasmamparameter wurden variiert

Tab. 1. Zur Bestimmung der Anregungstemperatur verwendete Spektrallinien (Wellenlängen in Å).

Gruppe 1 (Resonanzlinien; Konfiguration $3d^6 4s^2$):	
2447,7; 2483,3; 2501,1; 2719,0; 2912,2; 2936,9;	
2983,6; 3193,2; 3719,9; 3859,9.	
Gruppe 2 [Unteres Niveau 6928 cm ⁻¹ ; Konfiguration $3d^7 (a^4F) 4s$]:	
2457,6; 2468,9; 2584,5; 2733,6; 2747; 2788,1;	
2969,5; 3057,5;	
Gruppe 2* : 3513,8; 3581,2; 3589,1; 3734,9; 3820,4.	
Gruppe 3 (Unteres Niveau 19390 cm ⁻¹ ; Konfiguration $3d^6 4s^2$):	
2439,7; 2656,2; 2706,0; 3025,6; 3760,1; 3859,2.	
Gruppe 4 [Unteres Niveau 17550 cm ⁻¹ ; Konfiguration $3d^7 (a^4P) 4s$]:	
2750,9; 2981,9; 3753,6; 3776,5; 3852,6; 3950.	
Gruppe 5 [Unteres Niveau 19351 cm ⁻¹ ; Konfiguration $3d^6 4s (a^6D) 4p$]:	
2901,9; 3175,5; 3217,4; 3222,1; 3225,8; 4198,3.	
Ionenlinien:	
2343,5; 2364,8; 2373,7; 2388,6; 2536,8; 2538,8;	
2598,4; 2625,7.	

und zwar sowohl der Gasdruck (5–17 Torr, zur Messung siehe Büger¹) als auch die angelegte elektrische Leistung (Entladungsstrom \times Brennspannung) in dem Bereich 50–125 Watt.

4. Resultate

Trägt man die $(\ln I_{\text{rel}} - \ln fg/\lambda^3)$ -Werte der oben erwähnten Spektrallinien über die Anregungsenergie E_a auf, so erhält man zunächst nur einen Punktehaufen (Abb. 1), aus dem sich erst bei Berücksichtigung der in Tab. 1 erwähnten Gruppen Gerade

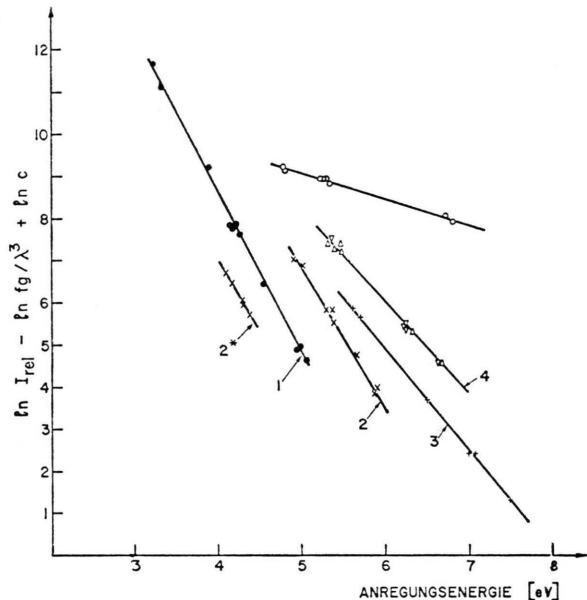


Abb. 1. Relative Intensitäten von Fe-I- und Fe-II-Spektrallinien als Funktion der Anregungsenergie. Entladungsparameter: $p=5$ Torr Argon; $P=75$ Watt. ● Resonanzlinien (Gruppe 1 der Tab. 1), × Niveau 6928 cm⁻¹ (Gr. 2 und Gr. 2*), + Niveau 19390 cm⁻¹ (Gr. 3), △ Niveau 17550 cm⁻¹ (Gr. 4) (in Abb. mit 4 bezeichnet), ▽ Niveau 19351 cm⁻¹ (Gr. 5) (in Abb. mit 4 bezeichnet), ○ Fe-II-Linien, um $\ln c=3$ angehoben.

verschiedener Steigung ermitteln lassen, d. h. nur $(\ln I_{\text{rel}} - \ln fg/\lambda^3)$ -Werte einer bestimmten Gruppe liegen auf einer Geraden. Auch bei steigendem Gasdruck, bzw. Leistung ist keine Tendenz zu einer einheitlichen Geraden ersichtlich (wie z. B. in⁵). Die Geraden der Abb. 1 bekommt man ebenfalls wenn anstelle des gesamten Plasmaraumes nur das Zentrum desselben abgebildet wird.

Bei 11 Torr Ar und 75 Watt wurden aus 16 identischen Experimenten für jede Gruppe die Standardabweichung (s. dazu¹) ermittelt; sie ergab sich zu

etwa 1,5%. Bei allen weiteren Berechnungen wurden 3–5 Experimente durchgeführt und die Mittelwerte der relativen Intensitäten ermittelt. Dabei ergab sich eine Abweichung von weniger als 10% für den Einzelmeßpunkt. Mit $\Delta T/T = (\Delta I/I) k T / \Delta E$ ergibt sich somit ein Meßfehler von etwa 2% maximal, da die in Betrachtung gezogenen Energieabschnitte ΔE (s. Abb. 1) alle größer als 1,5 eV sind. Dies dürfte für die durchgeführten Berechnungen hinreichend genau sein. Abbildung 2 zeigt die aus den Steigungen der

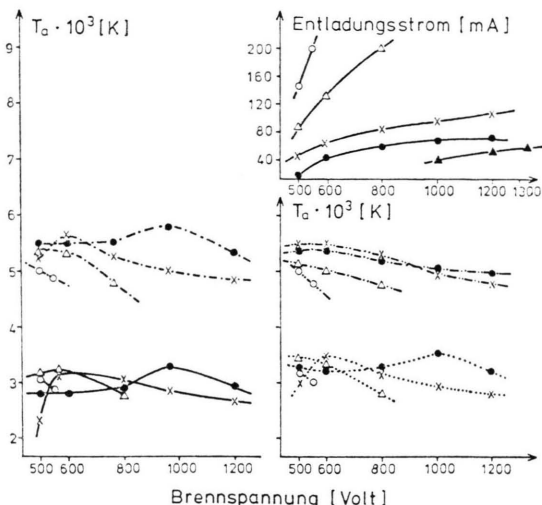


Abb. 2. Anregungstemperatur $T(\text{Fe-I})$, in Abhängigkeit von den Entladungsparametern Gasdruck und Brennspannung. — Resonanzlinien; ····· Niveau 6928 cm^{-1} ; - - - Niveau 19390 cm^{-1} ; — — — Niveau 17550 cm^{-1} (fällt zusammen mit Niveau 19351 cm^{-1}); (●) 5 Torr, (×) 8 Torr, (△) 11 Torr und (○) 14 Torr Argon. Oben rechts sind die Stromspannungscharakteristiken für vier verschiedene Gasdrücke einschließlich 11 Torr Neon (▲) angegeben.

Geraden berechneten Temperaturen in Abhängigkeit von der angelegten Brennspannung und dem Gasdruck. Bei Verwendung von Neon anstelle von Argon als Trägergas ergaben sich höhere Temperaturen (Tabelle 2). Dabei muß aber auf die Stromspannungscharakteristik hingewiesen werden (Abbildung 2). Die bei Neon zur Erlangung einer bestimmten Leistung erforderliche Brennspannung ist

Tab. 2. Vergleich von Anregungstemperaturen bei Verwendung von Argon bzw. Neon als Trägergas. Die angelegte Leistung betrug jeweils 75 Watt.

Gruppe (s. Tab. 1)	11 Torr Argon	11 Torr Neon
1	3,68	4,04 10^3 K
2	3,74	4,12
3	5,54	9,61
4(5)	6,66	10,55

wesentlich höher als die bei Argon; der Grund dürfte in der höheren Ionisationsenergie des Neons liegen. Um Vergleiche durchführen zu können, ist es daher zweckmäßig, bei konstanter Leistung zu messen.

Bei Verwendung von Helium als Trägergas liegen die Brennspannungen auf Grund der sehr hohen Ionisationsenergie noch wesentlich höher. Die Zerstäubung hängt neben der Energie der Ionen wesentlich von deren Gewicht ab. Heliumionen sind sehr leicht, daher ist die Zerstäubungsrate bei Verwendung von Helium sehr gering. Es konnten nur etwa 1% der von Argon zerstäubten Menge (0,28 mg/min bei 11 Torr und 75 Watt) bzw. von Neon (0,35 mg/min bei 11 Torr und 75 Watt) festgestellt werden. Die Intensität der Fe-I bzw. Fe-II Spektrallinien ist daher auch bei langen Belichtungszeiten sehr gering. Beim Versuch einer graphischen Auswertung ergaben sich nur Punkthaufen, eine Zuordnung zu Geraden war nicht möglich.

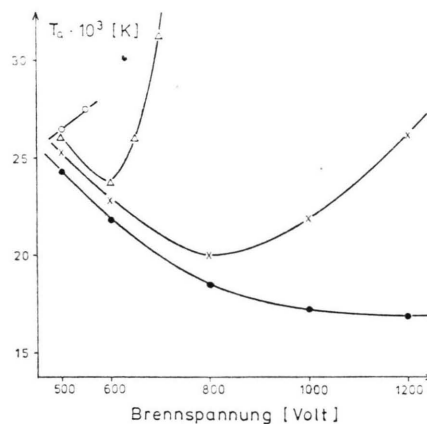


Abb. 3. Anregungstemperaturen $T(\text{Fe-II})$ in Abhängigkeit von den Entladungsparametern Gasdruck und Brennspannung (Bez. siehe Abbildung 2).

Abbildung 3 zeigt die von Fe-II Spektrallinien indizierten Temperaturen $T(\text{Fe-II})$ in Abhängigkeit von Brennspannung und Gasdruck. Diese Temperaturen liegen — wie deutlich sichtbar — wesentlich höher als die von Fe-I indizierten Temperaturen $T(\text{Fe-I})$. Eine Änderung der Plasmamparameter macht sich ebenfalls bei $T(\text{Fe-II})$ wesentlich stärker bemerkbar als bei $T(\text{Fe-I})$. Die Verwendung von Neon als Trägergas bedeutet wiederum eine Erhöhung der Anregungstemperatur (Tab. 3); dabei muß aber erneut auf die gänzlich anders liegende Stromspannungskurve hingewiesen werden.

Tab. 3. Vergleich von Brennspannungen und Anregungstemperaturen $T(\text{Fe-II})$ bei Verwendung von Argon bzw. Neon als Trägergas bei verschiedenen Gasdrücken. Die angelegte Leistung betrug jeweils 75 Watt.

Torr	Argon		5	8	11	14	17
	Neon						
Brennspannung in V	Ar:	980	860	590	500	410	
	Ne:	—	—	1170	960	820	
$T(\text{Fe-II})$	Ar:	17,6	19,6	23,6	26,3	26,3	
10^3 K	Ne:	—	—	25,4	32	39	

Die durch Ausblendung im Zentrum gemessenen Temperaturen – sowohl $T(\text{Fe-I})$ als auch $T(\text{Fe-II})$ – sind identisch mit denen aus Messungen über den gesamten Plasmaraum; bei Abbildung des Glimmlichttrandes ergaben sich dagegen eindeutig niedrigere Temperaturen¹.

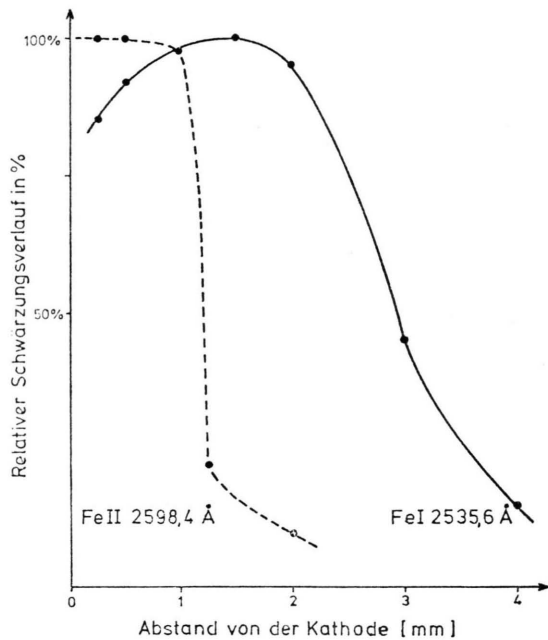


Abb. 4. Relativer Schwärzungsverlauf der Fe-I-Linie 2535,61 Å und der Fe-II-Linie 2598,4 Å in Abhängigkeit vom Abstand von der Kathode. $p=11$ Torr Argon, $P=100$ Watt.

Diskussion

Abbildung 1 zeigt deutlich die Probleme, die sich ergeben, wenn man versucht, Anregungstemperaturen in der Glimmentladungslampe zu bestimmen. So kann man bei Verwendung besonders ungünstiger Spektrallinien (z. B. der Fe-I Linien 2447 Å (Gruppe 1), 2788 Å (Gruppe 2) und 3753 Å

(Gruppe 4) sogar negative Temperaturen bekommen.

Aus den durchgeführten Messungen ergaben sich Temperaturen im Bereich von 3000–5000 K (Fe-I Linien) und von 17 000–30 000 K (Fe-II Linien); andererseits muß aber die Elektronentemperatur wesentlich höher liegen, da im Spektrum sowohl Ar-III Linien (z. B. 3054,8 Å; $E = 29,27 \text{ eV}$) als auch He-II Linien (z. B. 3203,14 Å; $E = 52,23 \text{ eV}$) auftreten. Erfolgt Ionisation und Anregung dieser Übergänge in einem einzigen Stoß, so ist dazu eine Energie von mindestens 80 eV^{10} nötig.

Die Vielzahl von Temperaturen (s. auch Rotations- und Schwingungstemperatur¹) deutet auf eine Schichtung des Plasmas hin, d. h. aus verschiedenen Schichten des Plasmas heraus werden verschiedene Temperaturen indiziert; und zwar tritt sowohl Horizontal- als auch Vertikalschichtung auf. Eine seitliche Beobachtung der Glimmentladung (Experimentelles dazu bei Dogan^{11,12}) deutet ebenfalls darauf hin. Nach Abb. 4 ergab sich dabei, daß Fe-II Linien ihr Intensitätsmaximum wesentlich näher an der Kathode haben als Fe-I Linien. Auch der steilere Intensitätsabfall der Fe-II Linien mit zunehmendem Abstand von der Kathode deutet auf das Vorhandensein verschiedener Temperaturschichten hin. Außerdem wurden – wie erwähnt – am Rande des Plasmas wesentlich niedrigere Temperaturen gemessen.

Materialatome werden durch den Aufprall von Trägergasionen (Argon) auf die Kathode ausgelöst. Sie verlassen die Kathode – die dabei abgebaut wird – höchstwahrscheinlich als neutrale Atome mit einer bestimmten kinetischen Energie, die von der Masse und der Energie der aufprallenden Ionen, der Masse der Gitteratome und der Energie, die notwendig ist, um ein Atom vom Gitterplatz zu entfernen, abhängt. Materialatome unterliegen daher keinen Feldkräften, sondern werden gewissermaßen in den Plasmaraum hinausgeschleudert und dort angeregt und ionisiert. Sie werden teilweise wieder auf die Kathode prallen und schlagen sich letzten Endes an den Plasmawänden nieder (Anode!, Ursache für Kurzschluß) oder werden abgesaugt.

Nimmt man das Bild der Temperaturschichtung als gegeben hin, so resultiert daraus zum einen, daß Ionenlinien und Atomlinien in verschiedenen Schichten entstehen (ebenfalls Schwingungs- und Rotationsbanden¹), zum anderen aber auch, daß vor allem auch Resonanzstrahlung im Plasma der

Glimmentladungslampe blockiert wird. Atome, die sich in kühleren Schichten befinden (siehe dazu das 3-Schichten-Modell von Braun und Carrington¹³), d. h. in größerem Abstand von der Kathode oder nahe den Plasmawänden, und noch im Grundzustand sind, werden die Resonanzstrahlung absorbieren und auf diese Weise angeregt (bei Messungen an Calcium und Chrom¹⁴ ergab sich im Plasma der Glimmentladungslampe ein relativ starker Selbstabsorptions- und Selbstumkehrereffekt). Damit könnte unter Umständen auch das Resultat erklärt werden, daß die Intensitäten von Resonanzlinien (Gruppe 1 der Tab. 1) bzw. Linien niedriger und mittlerer Anregungsenergie (vor allem Gruppe 2⁺) vergleichsmäßig als viel zu niedrig gemessen wurden (siehe Abbildung 1).

Betrachtet man Abb. 2 und 3, sieht man, daß die jeweiligen Anregungstemperaturen $T(\text{Fe-I})$ und $T(\text{Fe-II})$ verschieden auf eine Variation der Entladungsparameter reagieren. Mit steigender Brennspannung sinkt $T(\text{Fe-I})$ nach Durchlaufen eines kleinen Maximums, das mit steigendem Druck zu niedrigeren Brennspannungen verschoben ist, während $T(\text{Fe-II})$ nach Durchlaufen eines Minimums, das mit steigendem Druck zu niedrigen Brennspannungen verschoben ist, ansteigt.

Da fast ausschließlich end-on Beobachtungen durchgeführt wurden, kann ein Versuch dieses gegen-sätzliche Verhalten zu erklären nicht auf konkreten Angaben der sehr komplizierten Wechselwirkungen basieren. Nach der allgemeinen Theorie über Glimmentladungen³ ergibt sich folgendes: Aus der Kathode austretende Elektronen haben nach Durchlaufen des Kathodenfalles sehr hohe Energien; die Wahrscheinlichkeit zur Ionisation mit eventueller gleichzeitiger Anregung ist daher am Ende des Kathodenfalles besonders hoch⁹. Mit steigender Brennspannung (Kathodenfall) und steigendem Druck (Zahl der Zusammenstöße steigt) ergibt sich eine Vergrößerung des Wirkungsquerschnittes. Es resultiert daraus eine steigende Anzahl von teilweise hoch angeregter Ionen und von Sekundärelektronen, die kaum mehr beschleunigt werden und bei weiteren Zusammenstößen (Anregung von Atomen) weiter an Energie verlieren, so daß es zu einem steigenden $T(\text{Fe-II})$ und fallenden $T(\text{Fe-I})$ kommen kann.

Die experimentellen Arbeiten wurden im Institut für Spektrochemie und angewandte Spektroskopie, Dortmund, W.-Deutschland, durchgeführt. Für die Ermöglichung dieser Arbeit und für anregende Diskussionen gilt unser besonderer Dank Herrn Prof. Dr. H. Kaiser und Herrn Dr. S. Laqua.

¹ P. A. Büger, Z. Naturforsch. **30 a**, 216 [1975].

² S. El Alfy, K. Laqua u. H. Massmann, Z. Anal. Chem. **263**, 1 [1973].

³ H. R. Griem, Plasma Spectroscopy, McGraw-Hill Book Comp., London 1964.

⁴ P. A. Büger u. W. Scheuermann, Z. Physik **216**, 248 [1968].

⁵ P. A. Büger u. W. Fink, Z. Physik **228**, 416 [1969].

⁶ W. Grimm, Spectrochim. Acta **23 B**, 443 [1968].

⁷ H. Kaiser, Anal. Chem. **42**, 26 A [1970].

⁸ Ch. H. Corliss u. W. R. Bozman, Experimental Transition Probabilities for Spectral Lines of Seventy Elements, Nat. Bureau of Standards, 1962.

⁹ Ch. E. Moore, Atomic Energy Levels, Vol. II, Nat. Bureau of Standards, 1952.

¹⁰ J. Landolt Börnstein, Zahlenwerte und Funktionen, 6. Aufl., Bd. I, 1, Springer-Verlag, Berlin 1950.

¹¹ M. Dogan, Diss. Bochum 1970.

¹² M. Dogan, K. Laqua u. H. Massmann, Spectrochim. Acta **26 B**, 631 [1971].

¹³ W. Braun u. T. Carrington, J. Quant. Spectrosc. Rad. Transf. **9**, 1133 [1969].

¹⁴ C. D. West u. H. C. G. Human, Spectrochim. Acta, subm.