

Über den Querschnitt des Fluoratoms gegenüber Elektronenstoß

Von *H. Maecker*

Mit 4 Abbildungen

Professor Rudolf Seeliger zum 70. Geburtstag gewidmet

Inhaltsübersicht

In einem aus gekühlten zentral durchbohrten Cu-Platten zusammengesetzten Rohr brennt ein zylindrischer Bogen von 40 A, 20 V/cm und 3 mm Rohrdurchmesser in einer SF_6 -Atmosphäre. Aus den Messungen der Temperatur und der Elektronendichte wird mit Hilfe der Stromtransportgleichung der Querschnitt der Fluoratome gegenüber Elektronenstoß zu $7 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2$ ermittelt. Dieser Wert fügt sich gut in die schon früher beobachtete Systematik ein, nach der der Ramsauer-Querschnitt der Atome mit steigender Valenzelektronenzahl von den Alkalien her bis zu den Edelgasen stark abfällt.

I. Einführung

Zur Beschreibung der Eigenschaften eines thermischen Plasmas gehören eine Reihe von Koeffizienten, z. B. die Viskosität, die Wärmeleitfähigkeit, die elektrische Leitfähigkeit u. a. m. In diese Koeffizienten gehen als wichtigste Größen die Querschnitte der neutralen Atome gegenüber Elektronenstoß ein¹⁾. Bei einer Zusammenstellung dieser Ramsauer-Querschnitte als Funktion der Valenzelektronenzahl hatte sich schon früher gezeigt²⁾, daß eine Systematik vorhanden zu sein schien, und zwar in dem Sinne, daß der Ramsauer-Querschnitt von den Alkalien über die Erdalkalien bis herab zu den Edelgasen stark abnimmt. Allerdings sind in dieser Systematik noch einige Lücken vorhanden, vor allem bei den höheren Valenzelektronenzahlen. Es war daher der Einwand möglich, daß sich z. B. die Halogene wegen des einen fehlenden Elektrons vielleicht ähnlich verhalten könnten, wie die Alkalien mit dem einen vorhandenen Valenzelektron, d. h. daß auch die Halogene einen ähnlich großen Ramsauer-Querschnitt haben könnten wie die Alkalien. Um diese Frage zu klären, erschien es wünschenswert, wenigstens für einen Fall den Querschnitt eines Halogenatoms gegenüber Elektronenstoß zu messen.

Für diesen Zweck erwies sich der andernorts³⁾ beschriebene zylindersymmetrische Bogen für hohe Leistungen, bei dem die maßgeblichen Plasmagleichun-

¹⁾ H. Maecker u. Th. Peters, *Z. Physik* **144**, 586 (1956).

²⁾ H. Maecker, Th. Peters u. H. Schenk, *Z. Physik* **140**, 119 (1955).

³⁾ H. Maecker, *Z. Naturforschg.* **11a**, 457 (1956).

gen eine besonders einfache Form annehmen, als geeignet. Beschickt man diesen Bogen mit Schwefelhexafluorid (SF_6), so hat man zu einem hohen Prozentsatz ein Fluorplasma zur Verfügung, bei dem der Schwefelanteil nur noch als gewisse Verunreinigung angesehen werden kann. Wenn man in einem solchen Bogen die elektrische Leitfähigkeit experimentell mißt, so kann man daraus den Wirkungsquerschnitt für Fluor bestimmen.

II. Theoretisches

Der Stromtransport in einem zylindrischen Lichtbogen würde bei Annahme eines Kanalmodells nach dem Ohmschen Gesetz erfolgen:

$$J = \sigma(T) E R^2 \pi. \quad (1)$$

(J = Stromstärke, σ = elektrische Leitfähigkeit, R = Kanalradius, E = Feldstärke.)

Da nun aber σ eine Funktion der Temperatur und diese wiederum eine Funktion des Radius ist, muß über den Querschnitt integriert werden:

$$J = 2\pi E \int_0^R \sigma(T) r dr. \quad (2)$$

Die Leitfähigkeit setzt man nach gaskinetischen Rechnungen an zu

$$\sigma = e \cdot n_e \cdot b_e, \quad (3)$$

worin e die Elementarladung, n_e die Elektronenkonzentration und b_e die Beweglichkeit ist. Der Beitrag der Ionen zum Stromtransport kann bekanntlich vernachlässigt werden. Die Beweglichkeit wiederum ist mit der freien Elektronenweglänge durch die Formel verknüpft:

$$b_e = \frac{e \lambda_e}{m_e v_{th}} \quad \text{mit} \quad v_{th} = \sqrt{\frac{3kT}{m_e}}. \quad (4)$$

Die freie Weglänge führt schließlich auf die Querschnitte aller entgegenstehenden schweren Teilchen

$$\lambda_e = \frac{1}{\sum_k n_k Q_{ek}}. \quad (5)$$

Faßt man diese Gleichungen zusammen, dann ergibt sich für die Stromstärke

$$J = \frac{2\pi E e^2}{\sqrt{3} m_e} \int_0^R \frac{n_e \cdot r dr}{\sqrt{kT} \sum_k n_k Q_{ek}}. \quad (6)$$

Hat man also die Stromstärke, die Feldstärke, ferner die Elektronendichte und die Temperatur als Funktion des Radius gemessen, dann stellt Gl. (6) eine Bestimmungsgleichung für den Querschnitt des Fluoratoms Q_{eF} dar.

Zur Ermittlung dieses Querschnittes benötigen wir aber noch die Teilchenzahlen der einzelnen Sorten als Funktion der Temperatur und den Querschnitt der Ionen sowohl wie der Schwefelatome. Für letztere setzen wir den Schätzwert $20 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2$ ein, der hier wegen der geringen Konzentration an Schwefelatomen ausreichend ist. Für den Ionenquerschnitt benutzen wir die Gleichung

$$Q_{ei} = \frac{e^4}{kT^2} \ln \frac{kT}{e^2 n_e^{1/3}}. \quad (7)$$

Die Teilchenkonzentration als Funktion der Temperatur bei Atmosphärendruck gewinnt man aus dem bekannten Gleichungssystem:

$$p = p_e + p_i + p_F + p_S \text{ (Dalton)} \quad (8)$$

$$p_e = p_i \text{ (Quasineutralität)} \quad (9)$$

$$\frac{p_i + p_S}{p_F} = \frac{1}{6} \text{ (wegen SF}_6\text{)} \quad (10)$$

$$\frac{p_e p_i}{p_S} = \frac{2 Z_i}{Z_S} \frac{(2\pi m kT)^{3/2} kT}{h^3} e^{-E_i/kT} \text{ (Eggert-Saha-Gleichung)}. \quad (11)$$

Von den Partialdrücken führt die ideale Gasgleichung

$$p_k = n_k \cdot kT \quad (12)$$

auf die Teilchenkonzentration. Die Ionisierungsspannung des Schwefels beträgt $E_i = 10,36 \text{ eV}$, die des Fluors dagegen $17,42 \text{ eV}$, weswegen eine Ionisation des Fluors nicht berücksichtigt zu werden braucht. Die aus diesem Gleichungssystem berechneten Teilchenkonzentrationen als Funktion der Temperatur bei Atmosphärendruck sind in Abb. 1 graphisch dargestellt.

Zur Lösung der Gl. (6) setzt man für den gesuchten Querschnitt des Fluoratoms versuchsweise einige Werte ein und trägt sie gegen die errechnete Stromstärke auf. Dort, wo die gefundene Kurve die gemessene Stromstärke schneidet, liegt der gesuchte Querschnitt.

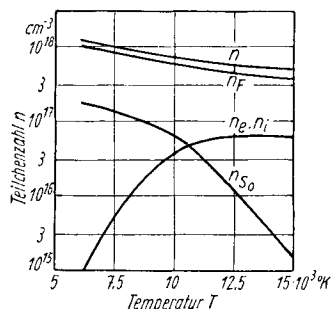


Abb. 1. Teilchenkonzentration von SF_6 als Funktion der Temperatur bei Atmosphärendruck

III. Experimentelles

Der Bogen brannte in einem zylindrischen Rohr von 3 mm Durchmesser und 30 mm Länge, das aus mehreren isoliert aufeinandergesetzten und wassergekühlten Kupferplatten gebildet wurde³⁾. Die Stromstärke betrug 40 A; die Feldstärke, gemessen aus der Potentialdifferenz der äußersten Platten gegen die Kathode, dividiert durch deren Abstand, war 20 V/cm. Vom Querschnitt

dieses Bogens wurden durch den Schlitz zwischen den beiden mittleren Kupferplatten hindurch Spektralaufnahmen mit Hilfe eines Plangitters in Autokollimation in I. Ordnung gemacht, wobei die Dispersion etwa 5 \AA/mm betrug. Aufnahmen im roten Spektralgebiet dienten dazu, die Querverteilung des Kontinuums und der Fluor-Linie 6870 \AA zu erfassen, während Aufnahmen im grünen Spektralbereich die Linienform von H_β festhalten sollten. Für diesen Zweck wurde dem SF_6 eine Spur Wasserstoff zugefügt (Abb. 2).

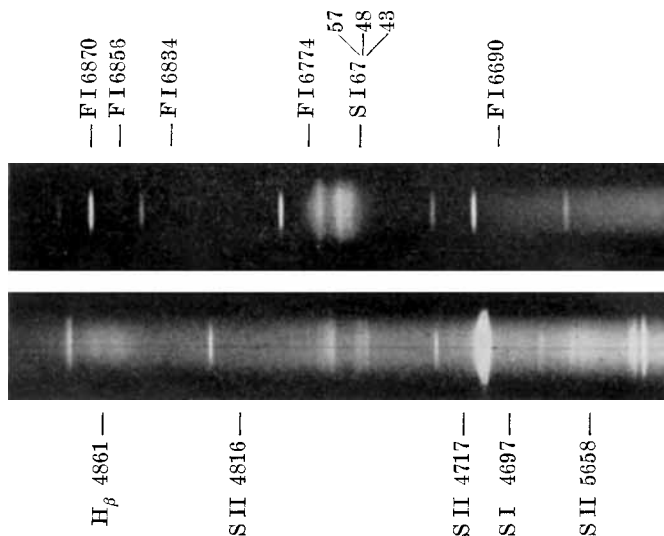


Abb. 2. Oben: Spektrum im Roten mit Kontinuum, Fluor- und Schwefellinien. Die Plattenempfindlichkeit nimmt nach rot stark ab. Unten: Spektrum im Grünen mit Schwefelatom- und -ionenlinien und H_β

IV. Auswertung

Zur Messung der mittleren Elektronendichte wurde das Profil der Wasserstofflinie H_β , die durch intermolekularen Starkeffekt verbreitert ist, nach einem häufig beschriebenen Verfahren⁴⁾ ausgemessen. Dabei ist nach Griem⁵⁾ zu beachten, daß außer den Ionen auch die Elektronen zur Verbreiterung beitragen, was hier durch eine Reduzierung der gefundenen Elektronendichte um 30 % in Rechnung gestellt wurde. Als Mittelwert für die Elektronenkonzentration im Innern des Bogens ergab sich $n_e = 3,0 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$. Um auch den radialen Verlauf der Elektronendichte zu gewinnen, wurde die absolute Intensität des Kontinuums im roten Spektralgebiet gemessen und mit Hilfe der Abelschen Integralgleichung auf Strahlungsdichte als Funktion des Radius umgerechnet. Aus der Strahlungsdichte kann man nach der Kontinuums-

⁴⁾ H. Maecker, Z. Physik **136**, 119 (1953).

⁵⁾ H. Griem, Z. Physik **137**, 280 (1954).

theorie von Kramers⁶⁾ 7) auf die Elektronenkonzentration nach der Gleichung

$$\varepsilon_K = 6,32 \cdot 10^{-47} (Z + s)^2 \frac{n_e^2}{\sqrt{kT}} \quad (13)$$

schließen. Um die so gewonnene radiale Verteilung der Elektronenkonzentration mit den aus H_β gewonnenen Mittelwert in Einklang zu bringen, wurde $(Z + s) = 1,78$ gesetzt. Auf diese Weise ist die Elektronenkonzentration als Funktion des Radius dem absoluten Betrage nach experimentell festgelegt. Wie man aus Abb. 3 sieht, ist diese Verteilung in der Mitte des Bogens sehr flach und deutet sogar eine Einsenkung an. Diese Erscheinung, die normalerweise erst bei sehr hoher Temperatur zu erwarten ist, muß auf Diffusionsvorgänge zurückgeführt werden, die eine gewisse Anreicherung von Elektronen am Rande des Bogens auf Kosten der achsennahen Gebiete bewirken. Man kann sich diesen Vorgang etwa folgendermaßen veranschaulichen: Geht man von einer radialen Temperaturverteilung der Teilchenkonzentrationen aus, die der radialen Temperaturverteilung entspricht, dann werden Ladungsträgerpaarchen nach außen diffundieren, für deren Ersatz neutrale Teilchen im Verhältnis ihrer Konzentration, in unseren Falle also etwa $S:F = 1:6$, nach innen wandern. Von diesen können aber nur die S -Atome ionisiert werden und nach außen zurückkehren, während die zurückbleibenden F -Atome eine Anreicherung der F -Konzentration in Achsennähe bewirken, bis schließlich der F -Strom zum Erliegen gekommen ist und nur noch eine ambipolare Diffusion und S -Rückdiffusion stattfindet. Aus diesem Grunde ist es nicht möglich, aus der relativen Elektronendichteverteilung mit Hilfe des Teilchendiagramms die Temperatur zu gewinnen, sondern man kann nur einen Mittelwert der Temperatur in der Umgebung der Achse aus der mittleren Elektronenkonzentration annehmen. Danach darf man etwa erwarten, daß bei einem Radius von 0,07 cm eine Temperatur von 9700°K herrscht. Den relativen Temperaturverlauf, den wir an diesen Punkt anschließen werden, können wir dem relativen Intensitätsverlauf der Fluorlinie 6870 Å entnehmen. Nach Umrechnung mit der Abelschen Integralgleichung gilt

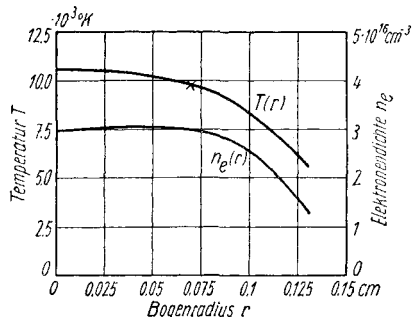


Abb. 3. Temperatur und Elektronendichte als Funktion des Radius, ausgewertet aus Abb. 2

$$i_L \sim \frac{n_F(T)}{Z_F} e^{-E_m/kT}. \quad (14)$$

(E_m = Anregungsenergie des oberen Zustandes = 117393 cm⁻¹.) Durch Anschluß an den festgelegten Temperaturfixpunkt läßt sich aus dem radialen

⁶⁾ H. A. Kramers, Phil. Mag. **46**, 836 (1923).

⁷⁾ H. Maecker u. Th. Peters, Z. Physik **139**, 448 (1954).

Intensitätsverlauf der Fluorlinie mit dieser Formel der gesamte radiale Temperaturverlauf ermitteln (Abb. 3).

Damit haben wir experimentell alle Größen gefunden, die zur Berechnung des Fluorquerschnittes nach Gl. (6) notwendig sind. Das Ergebnis ist $Q_{eF} = 7 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2 \pm 50 \%$.

V. Diskussion

Bei der Ausrechnung zeigte sich, daß die wesentliche Bremsung der Elektronen durch die Ionen erfolgt und daß die Bremsung durch die Fluoratome nur etwa 10 % ausmacht. Die Genauigkeit des Verfahrens wird durch diesen Umstand sehr beeinträchtigt, doch läßt sich zeigen, daß eine Variation der Elektronendichte nur proportional, der Temperatur allerdings empfindlicher in den F -Querschnitt eingeht. Alle Fehlermöglichkeiten weisen aber vorzugsweise nach kleineren Querschnitten hin. Jedenfalls wird trotz eines geschätzten Fehlers von $\pm 50 \%$ die Größenordnung des F -Querschnittes festgelegt und der Zweck dieser Untersuchung durch die Feststellung erfüllt, daß der Fluor-Querschnitt nicht in der Größenordnung des Querschnittes der Alkalien liegt, sondern sich sehr gut in die schon bisher für richtig erschienene Systematik einordnet (Abb. 4).

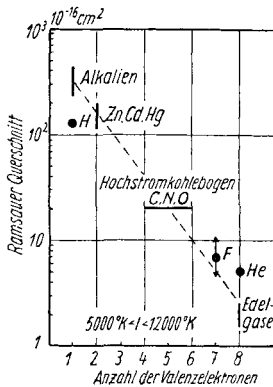


Abb. 4. Ramsauer-Querschnitte als Funktion der Valenzelektronenanzahl

Man darf also mit immer größerer Berechtigung sagen, daß den experimentellen Messungen zufolge der Querschnitt der neutralen Atome gegenüber Elektronenstoß systematisch in starkem Maße mit steigender Valenzelektronenzahl abfällt. Weiterhin

läßt sich aus dem mitgeteilten Ergebnis schließen, daß die guten Löscheigenschaften fluorhaltiger Materialien nicht auf einem großen Ramsauer-Querschnitt der Fluoratome beruhen, sondern daß die Ursache dieser Eigenschaften in der großen Elektronenaffinität der Fluoratome mit 4,3 eV, die besonders bei relativ niedrigen Temperaturen die Elektronen an die Fluoratome zu binden besteht ist und dadurch die Leitfähigkeit außerordentlich herabsetzt, zu suchen ist.

Erlangen, Forschungslaboratorium der Siemens-Schuckert-Werke AG.

Bei der Redaktion eingegangen am 28. August 1956.