

Massenspektrometrische Untersuchungen an Germanium*

Von GÜNTHER KÖHL **

(Z. Naturforsch. 9a, 913—918 [1954]; eingegangen am 15. Juli 1954)

Es wird eine massenspektrometrische Analysenmethode für Germanium angegeben, die den quantitativen Nachweis einiger Elemente in Germanium bis zu Relativkonzentrationen von 10^{-5} — 10^{-6} gestattet. Diese Methode wurde auf die Messung der Verteilungskoeffizienten von B und In in Ge angewandt. Die Analysen wurden an dem mit Hilfe der Zonenschmelze¹ angereicherten Ende eines Regulus durchgeführt.

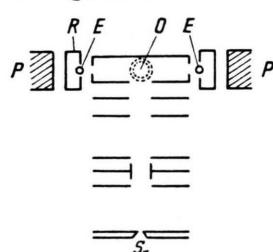
Die massenspektrometrischen Analysen des Germaniumdampfes zeigten einen molekularen Ge-Anteil in der Dampfphase. Es wurden Cluster-Ionen bis zu Ge₈ nachgewiesen. Auch bei Zinn und Silicium fand sich ein Cluster-Anteil in der Dampfphase.

Zur Verfügung stand ein käufliches 60°-Massenspektrometer² der Atlas-Werke (Bremen) für Gasanalysen. Es wurde für die speziellen Zwecke der Germanium-Analyse geändert. Insbesondere wurde eine geeignete Verdampfungsanlage eingebaut.

A. Auflösungsvermögen

Das Auflösungsvermögen des Gerätes hängt außer von der Energiehomogenität der Ionen von der Spaltbreite ab. Da die Aufgabe der Messungen in der Erfassung großer Ionenstromdifferenzen bestand, mußte mit möglichst weiten Spalten gearbeitet und daher auf ein großes Auflösungsvermögen verzichtet werden. Der Austrittsspalt wurde größer als der Eintrittsspalt gewählt, damit trapezförmige Elektrometerkurven entstanden, deren Maxima besonders gut ausmeßbar sind. Der Eintrittsspalt war 0,4 mm, der Austrittsspalt 1,0 mm breit. Mit $r=20$ cm und $\Delta V/V=0,0005$ ergab sich ein Auflösungsvermögen von ca. 130, das für die Untersuchungen genügte. Die Aufnahme der Massenspektren wurde durch Veränderung des Magnetfeldes bei konstanter Ionenergie durchgeführt.

Abb. 1. Ionenquelle. E Emissionsfäden, O Ein- und Austrittsöffnung des Dampfstrahls, P Polschuh des Hilfsmagneten, R Elektronenreflektoren, S₁ Eintrittsspalt.



B. Ionenquelle

Die Ionenquelle nach Heil³ zeigt Abb. 1. Der Ionsationsraum wurde mit Germanium bedampft und bedurfte nach jeder Analyse der Reinigung. Für Ionsationsraum und Ofenabschirmung mußte ein bis

2000°C ausheizbares Material gewählt werden, das außerdem gegen die Reinigungslösungen Königswasser und KOH + H₂O₂ beständig war. Tantal eignete sich für diese Zwecke vorzüglich, denn es hat bei den vorkommenden Temperaturen Getterwirkung (< 1000°C) und gibt keine Gase ab. Das System wurde nach der chemischen Reinigung im Glühsender vor dem Einbau ausgeheizt.

Ofenanordnung (Abb. 2): Ein SiO₂-Tiegel hängt in einer Wolframspirale W, die durch ein Ta-Gehäuse gegen die Umgebung abgeschirmt ist. Von besonderer Bedeutung ist die Wahl des Tiegelmaterials. Um eine

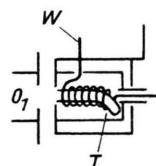


Abb. 2. Ofen. O₁ Eintrittsöffnung des Dampfstrahls, T SiO₂-Tiegel, W Wolfram-Heizwendel.

Analyse des Germanium-Dampfes durchführen zu können, muß man sich vergewissern, daß in der Gasphase nur Ge mit seinen Verunreinigungen [und die im Vakuum vorhandenen Restgase (H₂O, N₂, CO₂ usw.)] vorkommen, daß der Ofen selbst aber nicht abdampft. Metalle scheiden wegen ihrer leichten Legierbarkeit mit Ge als Tiegelmaterial aus. Versuche mit Graphit führten nicht zu verwertbaren Ergebnissen, da Graphit die an der Luft absorbierten Gase erst bei Temperaturen oberhalb des Ge-Verdampfungspunktes restlos abgibt und selbst spektral reiner Graphit daher einen verhältnismäßig starken „Untergrund“ lieferte.

Reiner Quarz genügte den Anforderungen, obwohl er sehr leicht beim Blasen verunreinigt werden kann. So konnte immer Nickel und Eisen in der Leerprobe nachgewiesen werden.

SiO₂ wird durch das Germanium reduziert. Im Massenspektrum treten daher SiO, Si und neben Ge auch GeO auf. GeO₂ konnte nicht nachgewiesen werden. Die Tiegelform wurde durch die Tendenz des flüssigen

¹ W. G. Pfann, J. Metals **1952**, 747, 861.

² A. O. Nier, Rev. Sci. Instrum. **11**, 212 [1940]; **18**, 398 [1947].

³ H. Heil, Z. Phys. **120**, 212 [1943]; S. Sommeria, J. Phys. Radium **12**, 563 [1951].



Germaniums, auf seinem Dampf schwebend als Tröpfchen aus dem Tiegel herausgeschleudert zu werden, bestimmt. Bei der Anordnung konnte die Temperatur so eingestellt werden, daß das Ge im Tiegelende von oben her erwärmt wurde und das Tiegelende bis zu 200° kälter blieb als die Tiegelmitte, wodurch das Herausspringen des Ge verhindert werden konnte. Sicherheitshalber wurde noch ein kleiner Quarzfaden in den Tiegel eingeführt.

Der Germaniumdampfstrahl war parallel zum Spalt gerichtet. Er tritt bei O_1 (Abb. 2) in den Ionisationsraum ein. Die Ge-Ionen haben eine Geschwindigkeitskomponente senkrecht zur Beschleunigungsrichtung, die durch ihre thermische Geschwindigkeit gegeben ist. Die mittlere thermische Energie ist aber klein gegenüber 2000 bzw. 1000 eV. Die Verschiebung der Abbildung durch den Einfluß dieser seitlichen Geschwindigkeit bei homogenem Magnetfeld kann abgeschätzt werden und beträgt $0,64$ cm bei einer Rohrlänge von $91,3$ cm.

Bei einer Austrittsspalt-Länge von 1 cm ist der Einfluß der Verschiebung vernachlässigbar, da das Rohr mit Hilfe zweier Justierschrauben gegen den Ionenquellenkopf um diese Größe geschwenkt und so auf maximale Empfindlichkeit eingestellt werden kann. Von der Masse ist diese Verschiebung unabhängig.

Der Einfluß des Hilfsmagneten auf die Häufigkeitsmessungen liegt nach experimenteller Prüfung im Bereich der Meßgenauigkeit. Das Hilfsmagnetfeld wurde immer auf maximale Ionisation eingestellt und für alle Massen des Dampfstrahls konstant gehalten. Auch bei ^{11}B war die bei ^{74}Ge vorgenommene Einstellung noch optimal.

Während der Messungen wurde das Ionenquellengehäuse mit festem CO_2 gekühlt. Im Betriebszustand war ein stationäres Vakuum von $< 10^{-6}$ Torr vorhanden. Als Vakumanzeigegerät diente ein Leybold-Ionisationsmanometer mit heißer Kathode.

C. Nachweisempfindlichkeit und Massenskala

Zum Nachweis des Ionenstromes wurde ein rückgekoppelter Gleichspannungsverstärker benutzt, wie er u. a. von Nier, Ney und Inghram⁴ beschrieben wurde. Hinter dem Spalt war ein Auffänger angebracht, der mit dem Gitter der Elektrometerröhre (T 116) verbunden war. Vor dem Auffänger befand sich eine Blende, die, um die Messung fälschende Sekundäreffekte zu unterdrücken, mit ca. -20 V gegen Masse vorgespannt war. Eine Gegenkopplung, in der eine variable Spannungsquelle zur Kompensation lag, bewirkte, daß die Verstärkerausgangsspannung von der Größe der Spannung am Hochohmwidderstand war, also eine Stromverstärkung stattfand⁵. Der Verstärker erfaßte einen Ionenstrombereich von 10^{-15} bis $0,3 \cdot 10^{-9}$ A. Das entspricht bei einem Widerstand von 10^{11} Ω einer Eingangsspannung von $0,1$ mV bis 30 V.

Die Massenskala wurde für Massenbereiche bis zur Masse 400 mit Hilfe von Eichmassen bestimmt. Die zwischen den Eichpunkten liegenden Bereiche wurden

durch Interpolation festgelegt, oder die Massen wurden abgezählt. Die Richtigkeit der Massenkurve wurde an charakteristischen Massen bei jeder Messung geprüft. Die Gültigkeit der Häufigkeitsbestimmung hing davon ab, daß sich der Ionenstrom der Germaniumisotope und der GeO-Isotopenkombinationen, mit denen der Ionenstrom der Verunreinigungen verglichen wurde, während der Dauer der Vergleichsmessungen nicht wesentlich veränderte.

D. Störungen in den Häufigkeitsbestimmungen

Die Ionenstromänderungen waren sowohl durch die Inkonsistenz der Verdampfung als auch durch die Änderungen des Elektronenstroms bedingt. Die Beschleunigungsspannung für die Elektronen wurde ebenso wie der Heizstrom und der Betriebsstrom für den Ionenquellenmagneten Batterien entnommen, die eine genügende Konstanz über die Dauer der Messung gewährleisteten. Lediglich die Verdampfungsbedingungen waren bei konstantem Ofenstrom etwas veränderlich, da das Germanium im Tiegel abnahm. Der Tiegel ist, wie oben beschrieben, so konstruiert, daß das Germanium an seiner Oberfläche die höchste Temperatur hat. Daher muß bei einem Absinken des Germaniumspiegels die Temperatur nach etwa 20 min nachgeregelt werden.

Von besonderem Interesse war die Frage, ob bei der Verdampfung von verunreinigtem Germanium eine Trennung der Komponenten auftritt, wenn das Ge über $1100^{\circ}C$ erhitzt wird, seine Verdampfungs geschwindigkeit also in der Größe $mg/min\ mm^2$ (Tiegelöffnung ca. $2\ mm^2$) liegt, und es sich um Verunreinigungskonzentrationen von $< 10^{-4}$ handelt.

Zur Klärung dieser Frage wurde eine kleine Versuchsmenge (Gesamtdauer der Verdampfung ca. 28 min) verdampft, die mit Indium verunreinigt war, und alle zwei Minuten die Häufigkeitsverhältnisse verglichen. Die Messungen zeigten, daß bei einer Verunreinigungskonzentration von $1:10^4$ und einer Verdampfungstemperatur von mehr als $100^{\circ}C$ oberhalb des Schmelzpunktes von Ge keine Trennung der Komponenten mehr stattfindet. Im Rahmen der Konzentrationsmessungen zur Bestimmung der Verteilungskoeffizienten von B und In zeigte sich die gleiche Konstanz des Verhältnisses bei Bor. (Der Meßfehler lag dort etwas höher.) As und Pb, deren Verdampfung aus der festen Phase nach Honig⁶ besonders groß sein soll, wurden nicht berücksichtigt (As liegt zwischen den Ge-Isotopen!).

Der SiO_2 -Tiegel wurde bei den Messungen von einer Temperatur von ca. $800^{\circ}C$, bei der der Untergrund geprüft wurde, auf ca. $1100^{\circ}C$ aufgeheizt. Eine „iterative Verdampfung“ bei schrittweiser Temperaturerhöhung wurde nicht beobachtet, wäre für die Messungen auch ohne Bedeutung. Honig⁶ prüfte die Verdampfung von As, Pb, Sn und anderen Elementen auch aus der festen Germaniumphase, allerdings bei höheren Verunreinigungskonzentrationen. Bei 800 bis $900^{\circ}C$ konnten keine Fremdionen eindeutig nachge-

⁴ A. O. Nier, E. P. Ney u. M. G. Inghram, Rev. Sci. Instrum. **18**, 294 [1947].

⁵ Atlas-Werke A.G., Bremen.

⁶ R. E. Honig, RCA Laborberichte.

wiesen werden. Arsen wurde weder atomar noch molekular gefunden.

Meßergebnisse

Die Germaniumgesamtintensität wurde als Summe folgender Ionenarten bestimmt:

$$\begin{aligned} {}^{74}\text{Ge}^+ &= 37\% \text{ der Gesamt-Ge}^+-\text{Intensität}, \\ {}^{74}\text{Ge} {}^{16}\text{O}^+ &= 37\% \text{ der GeO}^+-\text{Intensität}, \\ {}^{74}\text{Ge}^{++} &= 37\% \text{ der Ge}^{++}-\text{Intensität}, \\ \text{Ge}_2^+, \text{Ge}_3^+, \text{Ge}_4^+, \text{Ge}_5^+, \text{Ge}_6^+, \text{Ge}_7^+, \text{Ge}_8^+ & \end{aligned}$$

Doppelt ionisierte Ge-Moleküle kamen mit weniger als 5% der entsprechenden einfach ionisierten Moleküle vor und konnten vernachlässigt werden. Geprüft wurde diese Häufigkeit an Ge_3^{++} , Ge_5^{++} und Ge_7^{++} . $\text{Ge}_{2;4;6;8}^{++}$ kommen zusammen mit den einfach ionisierten Massen halben Gewichts vor und waren nicht von ihnen zu unterscheiden. GeO_2^+ und GeO^{++} wurden nicht beobachtet. GeO entsteht durch die Reduktion des Quarzes. (Auch Si_2O_2 wurde gefunden.)

Der Meßfehler setzte sich aus den Rauscheffekten des Verstärkereingangs, den Emissionsänderungen der Elektrometerröhre, der Nullpunktswanderung des Gleichstromverstärkers und dem Ablesefehler zusammen. Während der Messungen wurde die Ionisation von Zeit zu Zeit abgeschaltet und der Nullpunkt kontrolliert; so wurde die Nullpunktswanderung kompensiert. Die Rauschanzeige am Galvanometer betrug ca. 0,1 mV.

Die Vorbehandlung der Proben verdiente besondere Sorgfalt, damit keine zusätzlichen Verunreinigungen in den Verdampfungstiegel gelangten. Die Germaniumproben wurden mit Hilfe der Diamantsäge zerkleinert. Nach einer leichten Oberflächenätzung mit $\text{HNO}_3 + \text{HF}$, die Bearbeitungsspuren entfernen sollte, wurden die Teilchen in den Tiegel eingeführt, der vorher ausgeheizt wurde.

A. Analysen

Zuerst wurde das Massenspektrum bei leerem Tiegel gemessen. Die Ofentemperatur war etwa 1200°C . Die Germaniumintensität würde bei dieser Temperatur etwa 100 V entsprechen. (Die höchste über 15 min konstant gehaltene Ge-Intensität betrug 80 V.) Die Angaben zwischen 0,1 und 0,2 mV sind mit großem Fehler (ca. 100%) behaftet. Sie besagen nur, daß die Intensitäten im Mittel mehr oder weniger vom Rauschpegel abweichen. Der Elektronenstrom betrug 1,5 mA, die ionisierende Spannung 70 V.

Das Massenspektrum der Leerprobe zeigte, daß die Massen 12 bis 20 und 40 bis 44 mit organischen Spaltprodukten belegt sind, während andere Bereiche der Massenskala eine Nachweisgrenze von

1:10⁵ bis 1:10⁶ erlaubten (Massenzahl 30—35, 60—70, 105—140, 152—180). Aus dem Untergrund ragten die Massen 56, 58 und 60 besonders hervor, vermutlich Eisen und Nickel, die aus dem Quarz abdampften; denn Quarz wird vom Wolfram-Heizdraht etwas zersetzt. Si und SiO konnten nicht von den Massen ${}^{28}(\text{N}_2)$ und ${}^{44}(\text{CO}_2)$ unterschieden werden. SiO_2 wurde nicht gefunden. Masse 88 weist auf Si_2O_2 oder $(\text{CO}_2)_2$ hin. Hg^+ und Hg^{++} sind trotz der beiden Kühlfallen vorhanden. Jod stammt ebenso wie die Masse 128 (HJ) aus der Massenskalaeichung.

Zur Analyse wurden 50 g chemisch gereinigtes Germanium (n -leitend) mit ca. 0,1 Ω cm spez. Widerstand im Zonenschmelzverfahren bezüglich der im Germanium schlecht kristallisierenden Verunreinigungen angereichert. Dabei werden schmale Zonen eines langen Regulus aufgeschmolzen und in einer Richtung geschoben. Durch fraktionierte Kristallisation lassen sich die Verunreinigungen zusammendrängen. 31 g Ge wurden 5-mal zonengeschmolzen (5 Zonen mit einer Breite von $1/5$ der Reguluslänge). Das angereicherte Ende (ca. 3 g) wurde 29 g Ausgangssubstanz beigegeben und diese wiederum 5-mal zonengeschmolzen. Das Ende hatte einen spez. Widerstand von weniger als 0,01 Ω cm und diente als Analysenprobe. Das Ergebnis ist in Abb. 3 und 4 aufgezeichnet.

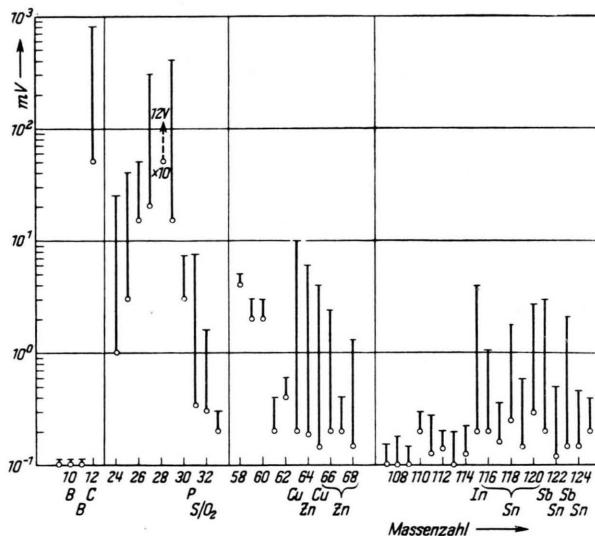


Abb. 3. Ge-Analyse, Ge-Gesamtintensität 74 V.

In den Abbildungen sind nur die Massenbereiche aufgenommen, die eine hinreichende Untergrundfreiheit aufweisen. Es wurden zwei Analysen mit

verschiedener Germanium-Intensität mit folgendem Ergebnis gemacht.

Ana-lyse	Ge	Cu	Zn	In	Sn	Sb
1	74	$2,0 \cdot 10^{-4}$	$1,3 \cdot 10^{-4}$	$5,1 \cdot 10^{-5}$	$9,7 \cdot 10^{-5}$	$6,4 \cdot 10^{-5}$ V
2	22	$4 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$	$7 \cdot 10^{-5}$	$1,9 \cdot 10^{-4}$	$6,8 \cdot 10^{-5}$ V

Uncharakteristisch ist Masse 31. Wenn P vorliegt, kommt es in einer Konzentration von 10^{-4} vor. Arsen und Gallium konnten nicht identifiziert werden, da sie in unmittelbarer Nachbarschaft der Ge-Isotope liegen.

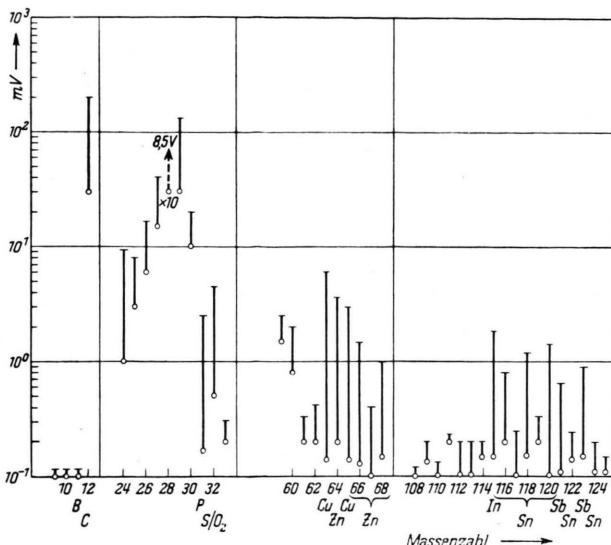


Abb. 4. Ge-Analyse, Ge-Gesamtintensität 22 V.

Besondere Beachtung verdient die Zunahme der Masse 12 um den Faktor 10. Vermutlich hat das im Graphittiegel lange geschmolzene Ge Kohlenstoff aufgenommen. Die Zunahme der Masse 12 ist annähernd proportional zur Ge-Intensität, d. h. zu seinem Dampfdruck. Schaltet man den Ge-Ofen unter die Verdampfungstemperatur zurück, so sinkt die Kohlenstoffintensität auf den alten Wert ab, der von der Spaltung des CO_2 herröhrt. Diese Temperaturabhängigkeit weist auf eine Verdampfung mit dem Germanium hin. Es handelt sich bei obigen Analysen um ca. 10^{-2} Teile Kohlenstoff im Germanium-Dampf.

Um nochmals zu prüfen, ob die gefundenen Massen aus dem Ge kommen, wurde eine Probe mit reinem Ge (p-leitend) von ca. $30 \Omega \text{ cm}$ spez. Widerstand unter den gleichen Bedingungen ana-

lysiert. Das Ergebnis wird in Abb. 5 gezeigt. Auffallend ist wieder die Intensität des Kohlenstoffs.

B. Bestimmung der Verteilungskoeffizienten von Bor und Indium

Als Anwendung der massenspektrometrischen Analyse wurden die Verteilungskoeffizienten von B und In in Ge für die bei uns vorliegenden Schmelzverhältnisse bestimmt.

Die Kenntnisse der Verteilungskoeffizienten α ist nötig, um den Reinigungsprozeß durch die Zonen-Schmelze im voraus abschätzen zu können, wenn man die Fremdstoffe kennt. Die Koeffizienten sind von den Kristallisationsbedingungen, besonders von der Kristallisationsgeschwindigkeit abhängig⁷. Zur Bestimmung von α sind alle Methoden anwendbar, die die Bestimmung der Fremdatomkonzentrationen an verschiedenen Stellen eines Germaniumregulus gestatten. Die genauesten Ergebnisse wurden durch Strahlungsmessungen erzielt, nachdem als Störelement ein radioaktives Isotop eingebaut worden war⁸.

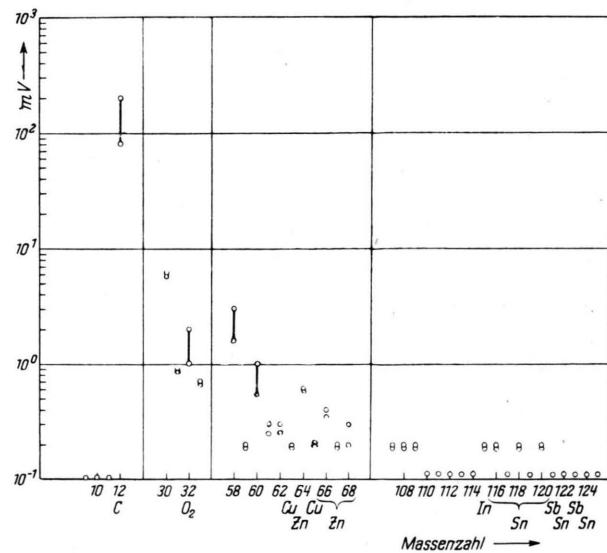


Abb. 5. Reines Germanium, Ge-Gesamtintensität 47 V.

Es wurde versucht, die Konzentrationen nach einer massenspektrometrischen Methode zu bestimmen, wie sie oben beschrieben wurde. Der Verteilungskoeffizient α lässt sich für einen Verunreinigungstyp nach Pfann¹ folgendermaßen errechnen:

⁷ W. Dürr, J. Jaumann u. K. Seiler, Z. Naturforschg. 8a, 39 [1953].

⁸ J. J. Dowd u. R. L. Rouse, Proc. Phys. Soc., Lond. B 66, 60 [1953].

$$\alpha = \frac{\log [(1-x/l) \cdot N(x)/N(0)]}{\log (1-x/l)}.$$

α hängt also von der Stelle x und dem Quotienten der Konzentrationen $N(x)/N(0)$ ab; l ist die Länge des Regulus. Die Kenntnis der Konzentrationen an einer willkürlichen Stelle $x=0$ und an einer zweiten Stelle genügt zur Festlegung des Verteilungskoeffizienten.

Die Herstellung des Schmelzlings geschah folgendermaßen: p-leitendes Germanium von ca. 30Ω cm spez. Widerstand wurde in einer Graphitwanne induktiv aufgeschmolzen und mit $1 \cdot 10^{-3}$ In und $1 \cdot 10^{-4}$ Bor dotiert. Ein Teil des Indiums dampfte beim Dotierungsvorgang wieder aus der Schmelze heraus. Das Germanium erstarrte von einem Ende her mit einer Wachstumsgeschwindigkeit von $0,3$ mm/min einkristallin. Die Reguluslänge betrug 70 mm. Das zuerst erstarrte Ende (ca. 5 mm) wurde abgeschnitten, da die ersten Millimeter wegen Unterkühlung etwas schneller erstarrten. Eine Prüfung des Leitfähigkeitscharakters zeigte p-Material, dessen Widerstand in der Mitte am größten war. Schon die Tatsache eines Widerstandsmaximums in der Mitte weist darauf hin, daß die eine der beiden zugegebenen Störstellenarten bevorzugt in die feste Phase geht. Der Schmelzung wurde entsprechend Abb. 6 zerschnitten.

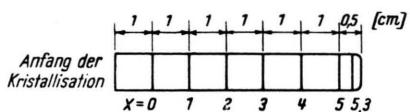


Abb. 6. Aufteilung des Schmelzlings.

Die Stellen $x=0; 5; 5,3$ wurden massenspektrometrisch analysiert. Über den Analysengang gilt das im vorigen Abschnitt Gesagte. Die Ergebnisse sind Mittelwerte, die aus einer etwa 10 min andauernden Beobachtung resultieren. Der Nullpunkt der Anzeige wurde durch Abschaltung der Ionisation mehrmals geprüft. Für die α -Bestimmung genügen Relativmessungen. Aus dem atomaren Verdampfungsteil von Bor kann man nicht schließen, daß dieses die einzige Form des Borvorkommens im Germaniumkristall ist, obwohl Borverbindungen nicht nachgewiesen werden konnten. Es kann sein, daß sie auf stark untergrundbehaftete Bereiche der Massenskala fallen. Folgende Konzentrationen wurden gemessen:

x	0	2	5	5,3
^{11}B	$3,5 \cdot 10^{-5}$	$2,5 \cdot 10^{-5}$	$2,4 \cdot 10^{-5}$	$2,4 \cdot 10^{-5}$
^{115}In	$1,1 \cdot 10^{-5}$	$1,7 \cdot 10^{-5}$	$1,1 \cdot 10^{-4}$	$2,7 \cdot 10^{-4}$

Die Ergebnisse führen zu den Verteilungskoeffizienten:

x	0—5	0—5,3	0—2	2—5	2—5,3	5—5,3
α (B)	1,2	1,1	1,7	*	*	*
α (In)	0,044	0,047	*	0,044	0,040	0,025

* nicht ausgewertet.

Die Stellen, die zu kleinen Konzentrationsunterschiede hatten, wurden nicht ausgewertet.

Der Fehler der Methode ist besonders für Indium, wie man leicht durchrechnen kann, verhältnismäßig groß. Der Koeffizient von In wird nur größtenteils richtig sein. Für Bor kann man den Fehler dagegen mit ca. 5% angeben. Der Verteilungskoeffizient von Bor ist sicher größer als eins.

Cluster-Ionen

Bei der Abtastung der Massenskala traten bei allen Germanumanalysen Massengruppen auf, die bei Vielfachen der Germaniummassen lagen. Es konnten Cluster-Ionen von Ge vermutet werden. Beim Vergleich der aufgenommenen Kurven mit den errechneten Häufigkeiten der Isotopenkombinationen — ab Ge_3 wurden die Massen nicht mehr aufgelöst — konnten Ge_2 , Ge_3 , Ge_4 , Ge_5 , Ge_6 , Ge_7 und Ge_8 identifiziert werden. Die Cluster-Anteile waren in der Gasphase bei verschiedenen Temperaturen zwischen ca. $1050^\circ C$ und $1200^\circ C$ dem atomar verdampfenden Ge angenähert proportional. In der Nähe des Schmelzpunktes konnten die Cluster-Anteile nicht gemessen werden, da die Ge-Intensität wegen des niedrigen Dampfdruckes und infolge der Herabsetzung der Beschleunigungsspannung (Erfassung der Massenskala bis zu M 700) zu weit absinkt. Ge_9 wurde nicht beobachtet. Wenn es existiert, ist seine Intensität kleiner als $1/5$ der Intensität⁹ von Ge_8 .

Die Bestimmung der Intensität geschah bei Elementen, deren Isotope (bzw. Isotopenkombinationen bei Molekülen) aufgelöst wurden, durch Addition der Isotopen- (bzw. Isotopenkombinations)-häufigkeiten. Die Isotopenkombinationen der mehratomigen Clusters wurden nicht mehr aufgelöst. Das Instrument zeigte eine Meßkurve an, die zur Bestimmung der Gesamthäufigkeit mit den errechneten Kombinationshäufigkeiten unter Berücksichtigung des Auflösungsvermögens verglichen werden kann. Aus dem Maximum der Meßkurve kann durch Multiplikation mit einem er-

⁹ R. E. Honig, J. Chem. Phys. 21, 573 [1953].

rechneten Faktor auf die Gesamthäufigkeit geschlossen werden.

Das Spektrometer wurde auf das Intensitätsmaximum der Meßkurve einer Molekülgruppe eingestellt. Dabei wurden ΔM Massen in der Umgebung der wahrscheinlichsten Kombination erfaßt. Die Häufigkeit der Isotopenkombination wurde für Ge_2 , Ge_4 und Ge_8 errechnet:

$A_n^{(k)}$ sei die relative Häufigkeit der n -ten Isotopenkombination von Ge_k , dann ist

$$A_n^{(k)} = \frac{1}{n!} \frac{d^{(n)}}{dx^n} (F_k(0)); \quad F_k(x) = \left(\sum_{i=0}^6 a_i x^i \right)^k.$$

Die a_i sind die Isotopenhäufigkeiten von Ge. Entsprechend den a_i sind die gradzahligen Molekulgewichte häufiger als die ungradzahligen, und die zweiten und vorletzten Kombinationen eines Clusters verschwinden ($A_1^{(k)} = A_{6k-1}^{(k)} = 0$). Die Faktoren für die $\text{Ge}_{3, 5, 6}$ u. 7 -Intensitäten wurden abgeschätzt. Abb. 7 enthält die Häufigkeiten der Ge-Cluster-Ionen. Die Häufigkeitsmessungen von Ge_2

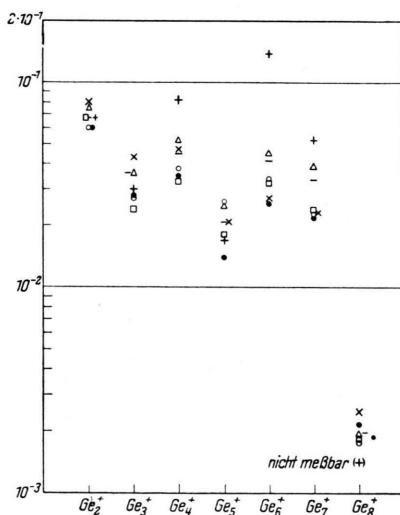


Abb. 7. Molekularer Anteil bei der Ge-Verdampfung. $\times \Delta \square \circ \bullet$ verschiedene Analysen, Ionisierungsspannung 90 V, + Ionisierungsspannung 10 V. $\text{Ge}_{\text{atomar}}$ ist auf eins normiert.

bis Ge_8 lassen den Schluß zu, daß sich insgesamt ca. 20% des Germaniumdampfes in molekularer Form befanden.

Im Anschluß an die Untersuchungen an Germaniumdampf wurden Si und Sn verdampft. Auch hier ließen sich Cluster-Ionen nachweisen. Bei Silicium gelang die Identifizierung von Si_4 , Si_5 und Si_6 . Die positiven Cluster-Ionen von Si und Sn sind in Abb. 8 aufgeführt. Zur Verdampfung dien-

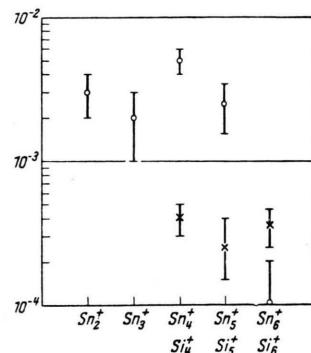


Abb. 8. Positive Cluster-Ionen von Si (\times) und Sn (\circ) Si_2^+ und Si_3^+ konnten wegen Untergrund nicht identifiziert werden.

ten ebenfalls SiO_2 -Tiegel, die für Silicium nicht gut geeignet waren, da sie stark reduziert wurden und infolgedessen im Massenspektrum zusätzlich SiO und Si_2O_2 auftraten. Ein BeO -Tiegel, der besser geeignet wäre, stand nicht zur Verfügung.

Herrn Professor Dänzer spreche ich für sein Interesse an der Arbeit meinen herzlichen Dank aus. Die Experimente wurden am Fernmeldetechnischen Zentralamt in Darmstadt im Referat von Herrn Dr. Salow ausgeführt, und ich möchte ihm für die Anregung dieser Arbeit und für die Förderung danken, die er der Untersuchung in wissenschaftlicher und materieller Hinsicht angediehen ließ. Herrn Prof. Busch (Zürich) verdanke ich die Anregung zu den Cluster-Untersuchungen, ebenso danke ich Herrn Dr. Hinterberger (MPI Mainz) und Herrn Dörnenburg (Atlas-Werke, Bremen) für wertvolle Ratschläge.