

# Massenspektrometrische Untersuchung von Strahlen aus kondensiertem Wasserstoff

Von W. HENKES

Aus dem Kernforschungszentrum Karlsruhe, Institut für Kernverfahrenstechnik  
der Technischen Hochschule

(Z. Naturforsch. 17 a, 786—789 [1962]; eingegangen am 11. Juli 1962)

Durch massenspektrometrische Untersuchung wird eine Aussage darüber gewonnen, in welchem Maße die in einem kondensierten Wasserstoff-Molekularstrahl vorhandenen Agglomerate eine Ionisation durch Elektronenbeschuß und anschließende elektrische Beschleunigung überstehen. Der größte beobachtete  $M/Z$ -Wert betrug 1100, entsprechend einem einfach geladenen Agglomerat aus 550 Molekülen. Dieser Wert war lediglich durch die obere Grenze des Meßbereiches des Spektrometers gegeben. Bei einer Steigerung der Elektronenenergie von 60 eV auf 100 eV nimmt die Intensität bei kleinen Massen auf Kosten derjenigen bei großen Massen zu. Daraus folgt, daß die Agglomerate durch den Elektronenbeschuß teilweise zerschlagen werden.

Bei der Erzeugung von Überschallmolekularstrahlen mit Düsen kühlt sich das Strahlgas durch adiabatische Expansion stark ab, so daß es bei geeigneten Anfangsbedingungen zur Übersättigung und teilweisen Kondensation kommen kann. Von BECKER und Mitarbeitern<sup>1, 2</sup> wurde gezeigt, daß sich die kondensierten Agglomerate als „kondensierte Molekularstrahlen“ ins Hochvakuum überführen lassen. Es wurde vorgeschlagen, kondensierte Molekularstrahlen aus den Isotopen des Wasserstoffs wegen ihrer hohen Intensität und scharfen räumlichen Begrenzung bei Kernfusionsexperimenten einzusetzen<sup>3, 4</sup>.

Bei einigen Kernfusionsexperimenten wird der Kernbrennstoff in Form von Teilchenstrahlen hoher Energie in den Reaktionsraum eingebracht. Für die Herstellung solcher Strahlen interessiert es, ob sich kondensierte Wasserstoffagglomerate auf die gewünschten Energien bringen lassen. In der vorliegenden Arbeit wird daher untersucht, in welchem Maße die kondensierten Agglomerate des Wasserstoffs eine Ionisierung durch Elektronenbeschuß mit anschließender elektrischer Beschleunigung überstehen. Die Agglomerate werden hierzu massenspektrometrisch auf ihre  $M/Z$ -Werte untersucht.

## Die Apparatur

Für die Erzeugung der kondensierten Molekularstrahlen wurde die von BECKER, KLINGELHÖFER und

LOHSE<sup>2</sup> beschriebene Apparatur benutzt. Für die Ionisierung, Beschleunigung und  $M/Z$ -Bestimmung der kondensierten Agglomerate wurde in die Vakuumkammer dieser Apparatur ein Massenspektrometer eingebaut, dessen prinzipieller Aufbau und wesentliche Abmessungen aus Abb. 1 hervorgehen.

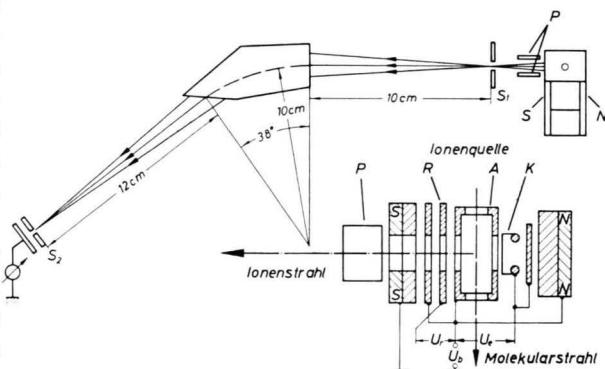


Abb. 1. Massenspektrometer und Ionenquelle, schematisch. Im Grundriß des Spektrometers steht der Molekularstrahl senkrecht auf der Papierebene.

Der kondensierte Molekularstrahl durchläuft, senkrecht von oben kommend, eine Elektronenstoßionenquelle. Diese ist in Anlehnung an die Pendelionenquelle von FINKELSTEIN<sup>5</sup> konstruiert. Ein Wolframband K von 10 mm Länge ist als Glühkathode parallel zum Molekularstrahl ausgespannt. Die emittierten Elektronen (Emissionsstrom  $I_e$ ) werden durch die zwischen K und dem Anodenkästchen A liegende Spannung  $U_e$  beschleunigt. Sie durchlaufen A, geführt von dem zwischen den Polschuhen N und S herrschenden Magnet-

<sup>1</sup> E. W. BECKER, K. BIER u. W. HENKES, Z. Phys. 146, 333 [1956].

<sup>2</sup> E. W. BECKER, R. KLINGELHÖFER u. P. LOHSE, Z. Naturforschg. 17 a, 432 [1962].

<sup>3</sup> E. W. BECKER, Beams of Condensed Matter in High Vacuum,

Vortrag a. d. Brookhaven Conference on Molecular Beams, Heidelberg, 11. 6. 1959.

<sup>4</sup> E. W. BECKER, R. KLINGELHÖFER u. P. LOHSE, Z. Naturforschg. 15 a, 645 [1960].

<sup>5</sup> A. T. FINKELSTEIN, Rev. Sci. Instrum. 11, 97 [1940].



feld eines Dauermagneten und werden durch das Gegenfeld der zwischen A und der Blende R liegenden Spannung  $U_r$  reflektiert. Der Durchgriff dieses Feldes zieht die gebildeten Ionen aus dem Anodenkästchen. Durch zwei weitere Lochblenden, deren letzte gleichzeitig als Polschuh dient, wird der Ionenstrahl gebündelt. Ein zwischen der Ionenquelle und dem Kollimatorsschlitz S<sub>1</sub> angebrachtes Plattenpaar P dient zur elektrischen Nachjustierung. S<sub>1</sub> wird durch ein permanentmagnetisches Sektorfeld auf den Auffängerschlitz S<sub>2</sub> abgebildet. Die Induktion des Ablenkgeldes beträgt ca. 6000 Gauss. Der Auffängerstrom wird mit einem Brown-Honeywell-Recorder gemessen, der in Verbindung mit der automatisch ablaufenden Beschleunigungsspannung das Massenspektrum, aufgeteilt in 4 Bereiche, kontinuierlich registriert. Die untere Grenze des überstrichenen Massenbereiches wird durch die maximale Beschleunigungsspannung von  $U_b = 2,8$  kV gegeben und liegt bei  $M/Z = 60$  Masseneinheiten pro Elementarladung. Die mit der Halbwertsbreite der Massenpeaks definierte Auflösung beträgt  $M/\Delta M = 60$  für  $M/Z < 100$ , nimmt bei steigender Masse ab und ist bei  $M/Z \approx 900$  auf die Hälfte gesunken. Die Bestimmung der Auflösung sowie die Eichung der Massenskala wurden mit kondensierten CO<sub>2</sub>-Strahlen<sup>6</sup> durchgeführt<sup>7</sup>. Die relative Unsicherheit der  $M/Z$ -Bestimmung wird auf  $\pm 2\%$  geschätzt.

### Die Versuche

Zur Erzeugung des kondensierten Wasserstoffstrahls waren Düse und Abschäler des Strahlerzeugungssystems mit flüssigem Wasserstoff, der Koll-

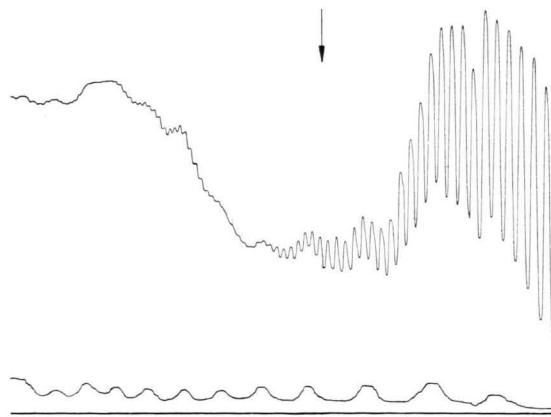


Abb. 2. Registrierstreifen des Massenbereiches  $M/Z = 60$  (rechts) bis  $M/Z \approx 200$  (links),  $p_0 = 146$  Torr. Die untere Kurve wurde mit abgedecktem Strahl aufgenommen. Der Pfeil markiert den Übergang vom ersten zum zweiten Meßbereich.

<sup>6</sup> W. HENKES, Z. Naturforschg. **16a**, 842 [1961]. Kondensierte CO<sub>2</sub>-Agglomerate wurden auch von BENTLEY (Nature, Lond. **190**, 432 [1961]) massenspektrometrisch untersucht.

mator mit flüssigem Stickstoff gekühlt. Als Beispiel einer Messung zeigt Abb. 2 die erste Hälfte eines Registrierstreifens, die den Bereich  $60 < M/Z < 200$  wiedergibt. Der Abstand der Peaks im aufgelösten Teil des Spektrums entspricht zwei  $M/Z$ -Einheiten. Auf denselben Registrierstreifen wurde anschließend eine Messung geschrieben, bei der der Strahl durch eine oberhalb der Ionenquelle einschwenkende Blende abgedeckt war. Obwohl also die gleiche Menge Wasserstoff in die Vakuumkammer einströmte, ist von dem Spektrum der Wasserstoffagglomerate nichts mehr zu erkennen. Das verbleibende Spektrum dürfte im wesentlichen vom Dampf des Pumpenöls herrühren und ist in der oberen Kurve als Überstruktur wiederzuerkennen.

Bei dem in Abb. 2 dargestellten Versuch wurden die Potentiale aller Blenden der Ionenoptik proportional zur Beschleunigungsspannung  $U_b$  geändert. Bei der Größe des zu überstrichenden Massenberei-

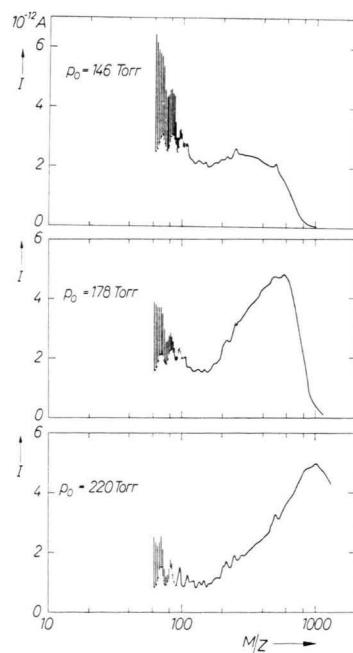


Abb. 3. Spektren in Abhängigkeit vom Einlaßdruck  $p_0$ .  $U_e = 60$  V,  $I_e = 0,3$  mA.

ches hat dies zur Folge, daß bei kleinem  $U_r$  (großes  $M/Z$ ) die Ionen schlecht aus der Quelle gezogen werden und daß bei großem  $U_r$  (kleines  $M/Z$ ) die

<sup>7</sup> Auf Grund der gegenüber <sup>6</sup> größeren Auflösung konnten Peaks bis zu  $M/Z = 1012$ , entsprechend einem (CO<sub>2</sub>)<sub>23</sub><sup>+</sup>-Agglomerat, nachgewiesen werden.

ionisierenden Elektronen schon innerhalb des Anodenkästchens reflektiert werden. Bei den weiteren Versuchen wurde deshalb  $U_r$  auf den konstanten Wert  $U_r = 3 U_e$  eingestellt und hierdurch der erfaßbare Massenbereich, der vorher bei  $M/Z \approx 600$  endete, bis auf  $M/Z \approx 1000$  erweitert.

Unter Benutzung der mit CO<sub>2</sub> gewonnenen Eichung wurde der am Auffänger gemessene Ionenstrom gegen eine logarithmische  $M/Z$ -Skala aufgetragen. Abb. 3 zeigt drei Spektren aus einer Versuchsreihe, bei der der Einlaßdruck  $p_0$  vor der Düse bei konstant gehaltenen Ionenquellenparametern  $U_e$  und  $I_e$  variiert wurde. Aus den Spektren entnimmt man qualitativ, daß mit steigendem Einlaßdruck die Häufigkeit großer Agglomerate auf Kosten der kleinen wächst. Zur quantitativen Bestimmung der Einlaßdruckabhängigkeit wurde die

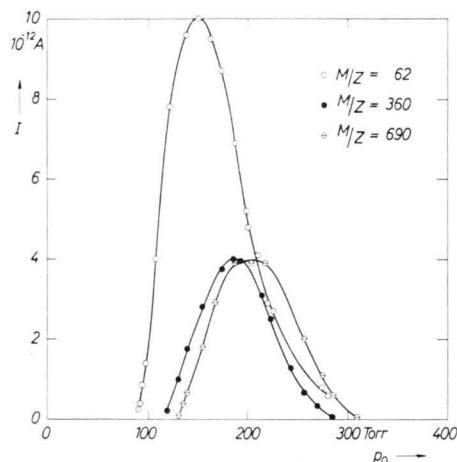


Abb. 4. Auffängerstrom dreier verschiedener Massen als Funktion des Einlaßdruckes.  $U_e = 60$  V,  $I_e = 0.2$  mA.

Beschleunigungsspannung jeweils auf ein bestimmtes  $M/Z$  fest eingestellt. Abb. 4 zeigt das Ergebnis für die Werte  $M/Z = 62, 360$  und  $690$ .

Um einen Eindruck von dem Einfluß der Elektronenenergie auf die  $M/Z$ -Verteilung zu gewinnen, wurden Spektren bei konstantem Einlaßdruck mit  $U_e = 60$  V und  $U_e = 110$  V aufgenommen<sup>8</sup>. Abb. 5 zeigt, daß bei der höheren Elektronenenergie der Auffängerstrom bei großem  $M/Z$  relativ zu dem bei kleinem abnimmt.

<sup>8</sup> Der Emissionsstrom war bei beiden Versuchen verschieden, so daß die Absolutwerte des Auffängerstroms für beide Spektren nicht vergleichbar sind. Bei den verwendeten Emissionsströmen von  $I_e \leq 0.3$  mA ließ sich kein Einfluß von  $I_e$  auf die Form der Spektren feststellen.

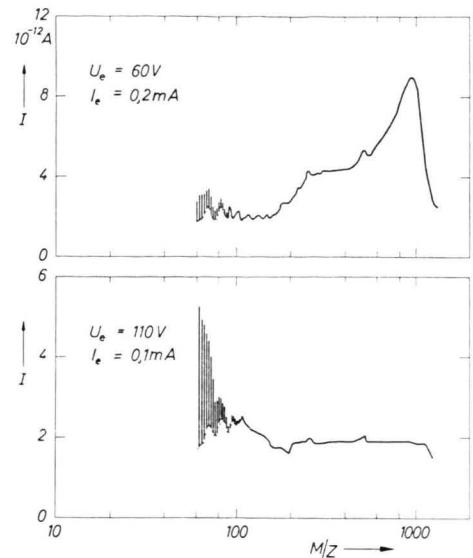


Abb. 5. Spektren in Abhängigkeit von der Elektronenenergie.  $p_0 = 200$  Torr.

## Diskussion

Im unaufgelösten Teil der Spektren überlappen sich benachbarte Massenpeaks, wodurch die Intensitäten mehrerer Peaks zum Auffängerstrom  $I$  beitragen. Außerdem ist die Transmission des Spektrometers eine unbekannte Funktion von  $M/Z$ , z. B. weil sich bei konstantem  $U_r$  die optischen Eigenschaften des Blendensystems bei Variation von  $U_b$  ändern. Aus diesen Gründen läßt sich keine quantitative Angabe über die  $M/Z$ -Verteilung der Ionen machen, die die Quelle verlassen. Jedoch kann durch Vergleich der Spektren untereinander qualitativ auf die Veränderung dieser Verteilung bei Variation der Versuchsbedingungen geschlossen werden.

Wie Abb. 2 zeigt, sind zwischen den Peaks mit  $\Delta M/Z = 2$  keine weiteren Peaks zu erkennen. Hieraus folgt, daß im aufgelösten Teil des Spektrums kein wesentlicher Anteil mehrfach geladener Ionen vorhanden ist. Für große  $M/Z$  ist ein entsprechender Schluß nicht möglich. Man kann jedoch abschätzen, daß auf Grund der elektrostatischen Abstoßung für  $M < 1000$  doppelt oder mehrfach geladene Agglomerate nicht stabil sein dürften. Die beobachteten Spektren dürften demnach weitgehend aus einfach geladenen Ionen zustandekommen.

Aus Abb. 5 geht hervor, daß bei Steigerung der Elektronenenergie kleine Massen auf Kosten der

großen entstehen<sup>9</sup>. Es besteht demnach kein einfacher Zusammenhang zwischen der Masse der Ionen und der primär im Strahl vorhandenen Agglomerate. Der Zerfall der größeren Massen bei höherer Elektronenenergie dürfte zumindest teilweise darauf beruhen, daß bei der höheren Elektronenenergie das Primärelektron nach dem ersten Ionisationsakt noch eine hinreichend hohe Energie hat, so daß die Bildung eines zweiten Ions im selben Agglomerat wahr-

scheinlicher wird als bei kleinem  $U_e$ . Das doppelt geladene Agglomerat zerfällt dabei aus den oben genannten Gründen. Weiterhin kommt in Betracht, daß bei hohem  $U_e$  mehr Energie auf die inneren Freiheitsgrade der Agglomerate übertragen wird, was ebenfalls zu teilweiser Zerstörung führen könnte.

Herrn Professor Dr. E. W. BECKER danke ich für das der Arbeit entgegengebrachte Interesse.

<sup>9</sup> Entsprechende Messungen an kondensierten Stickstoffstrahlen, bei denen auch kleinere Agglomerate erfaßt werden, bestätigen diese Annahme. Mit  $U_e = 60$  V hatte die  $(N_2)_3^+$ -Intensität ihr Maximum bei  $p_0 = 165$  Torr, bei  $p_0 = 325$  Torr war sie auf 20% des Maximalwertes gefallen. Mit  $U_e = 200$  V

dagegen lag das Maximum bei  $p_0 = 325$  Torr, d. h. die  $(N_2)_3^+$  waren wahrscheinlich zum größten Teil aus Agglomeraten entstanden, deren Maximalintensität bei diesem Druck liegt.

## Optische Effekte freier Träger in SnO<sub>2</sub>-Schichten

Von R. GROTH, E. KAUER und P. C. v. d. LINDEN

Aus den Philips-Forschungslabouratorien Aachen und Eindhoven  
(Z. Naturforschg. 17 a, 789—793 [1962]; eingegangen am 14. Juni 1962)

Das Reflexionsvermögen n-leitender SnO<sub>2</sub>-Schichten mit Trägerkonzentrationen zwischen  $(1 \cdot 10^{20}$  und  $6 \cdot 10^{20})/\text{cm}^3$  wurde bis zu Wellenlängen von  $12 \mu$  untersucht und die Ergebnisse unter Einbeziehung von HALL-Messungen mit der DRUDESchen Theorie verglichen. Für  $\lambda > 4 \mu$  entsprechend  $\omega < 1/\tau$  ( $\omega$ =Frequenz des Lichtes,  $\tau$ =mittlere Stoßzeit der Elektronen) ergab sich eine gute Übereinstimmung mit der Theorie. Im Gültigkeitsbereich der quantenmechanischen Absorptionstheorien, d. h. für  $\lambda < 4 \mu$ , traten gewisse Abweichungen auf, die vermutlich durch Störstellenstreuung bedingt sind.

Dünne SnO<sub>2</sub>-Schichten, die sich durch thermische Zersetzung von SnCl<sub>4</sub> auf Glasträgern herstellen lassen, haben wegen ihrer hohen Lichtdurchlässigkeit im sichtbaren Spektralbereich, verbunden mit guter elektrischer Leitfähigkeit, verschiedene Anwendungen gefunden. Darüber hinaus sind sie bei der Untersuchung von optischen Effekten freier Ladungsträger in Festkörpern von besonderem Interesse. Durch geeignete Dotierung, z. B. mit Sb und F, lassen sich Schichten mit Ladungsträgerkonzentrationen von einigen  $10^{20}/\text{cm}^3$  herstellen. Das sind Werte, die zwischen denen der Metalle ( $\approx 10^{22}/\text{cm}^3$ ) und der meisten Halbleiter (wie z. B. Ge  $\approx 10^{19}/\text{cm}^3$ ) liegen. Dementsprechend tritt bei diesen Schichten die Plasmafrequenz der freien Träger im nahen Ultraroten auf, während sie, im wesentlichen wegen der verschiedenen Trägerkonzentration, bei Metallen im nahen UV und bei Germanium im fernen Ultrarot liegt.

Die folgenden optischen Messungen wurden an SnO<sub>2</sub>-Schichten durchgeführt, die mit Sb und F bis zu Trägerkonzentrationen von  $(1 \dots 6) \cdot 10^{20}/\text{cm}^3$  do-

tiert waren, also hoch genug, um das Reflexionsvermögen der Schichten bereits im nahen UR erheblich anzuheben. Ziel der Untersuchungen war ein Vergleich der Ergebnisse mit der DRUDESchen Theorie in Zusammenhang mit HALL- und Leitfähigkeitsmessungen.

### I. Präparatives

Auf die Herstellung der SnO<sub>2</sub>-Schichten soll hier nur kurz eingegangen werden, da die verschiedenen Verfahren in der Literatur ausführlich beschrieben werden<sup>1</sup>. Wir verwendeten die „Sprühmethode“, bei welcher eine Lösung von SnCl<sub>4</sub> in Butylazetat aus einem Zerstäuber von unten in einen Ofen eingesprührt wurde, in dessen oberem Teil die Glasplatten aufgehängt waren. Die Ofentemperatur betrug 550 °C. Die Dotierungen wurden der Lösung in Form von HF bzw. SbCl<sub>3</sub> zugesetzt.

Aus den Glasplatten wurden Stücke von ca. 1 cm × 2 cm für die HALL-Messungen herausgeschnitten und an den gleichen Proben auch die optischen Messungen

<sup>1</sup> K. ISHIGURO, T. SASAKI, T. ARAL u. I. IMAI, J. Phys. Soc., Japan 13, 296 [1958].