

Der Gleichstrom-Abreißfunken als neue Ionenquelle für massenspektroskopische Festkörperuntersuchungen *

Von K. D. SCHUY und H. HINTENBERGER

Max-Planck-Institut für Chemie (Otto-Hahn-Institut), Mainz (Z. Naturforsch. **18 a**, 95–97 [1963]; eingegangen am 14. November 1962)

Die Funkenentladung im Vakuum wird immer häufiger zur Ionenerzeugung bei massenspektroskopischen Festkörperuntersuchungen verwendet, und zwar hauptsächlich wegen der folgenden vor allem bei der Durchführung von Analysen vorteilhaften Eigenschaften:

1. Außer einer Oberflächenreinigung ist keine weitere Behandlung des zu untersuchenden Materials vor dem Verfunken erforderlich;

2. geringer Materialverbrauch;

3. es entstehen die Ionen aller in den Elektroden enthaltenen Elemente;

4. Fraktionierungerscheinungen sind in der Funkenionenquelle geringer als in anderen Ionenquellen für feste Substanzen.

Diesen allgemeinen Vorteilen der Vakuum-Funkenentladung stehen aber die folgenden Nachteile der bislang ausschließlich benutzten Hochfrequenz-Funkenionenquellen DEMSTERSchen Typs¹ gegenüber:

1. Die hochfrequente Funkenentladung erzeugt Ionen, deren Anfangs-Voltgeschwindigkeiten im Intervall zwischen 0 eV und mehr als 2 keV liegen^{2–4}.

2. Die Anzahl der in einem Massenspektrographen nachgewiesenen Ionen einer Ionensorte ist empfindlich abhängig von den Funkenparametern und dem Ionenbeschleunigungspotential⁵.

3. Es ist schwierig, durch den Sender und den Funken erzeugte Hochfrequenzstörungen von den elektronischen Regel- und Meßgeräten des Massenspektrographen und auch von anderen Geräten in der Nachbarschaft fernzuhalten.

4. Durch die hochfrequenten Wechselfelder wird unter Umständen der Ionenstrahl selbst beeinflußt, wodurch starke Linienvorbreiterungen in den Massenspektren auftreten können.

Im folgenden wird über Versuche mit einem Gleichstromabreißfunken zur Ionenerzeugung fester Substanzen berichtet. Damit konnten ganz ähnliche Massenspektren wie mit Hilfe eines Hochfrequenzfunkens erhalten werden, wobei die Vorteile des Hochfrequenzfunkens erhalten blieben, seine Nachteile aber weitgehend beseitigt werden konnten. Bei diesen Versuchen wurde die Spannung eines Gleichstromgenerators an die im Vakuum befindlichen einander berührrenden Elektroden gelegt, die dann auseinandergezogen wurden. Dabei entstand eine kurzdauernde Funkenentladung, die für einen stationären Betrieb der Ionenquelle jedoch oft wiederholt werden mußte. Bei den hier be-

schriebenen Versuchen wurde diese Unterbrechung des Elektrodenschlusses durch verschiedene Verfahren bewirkt. Die in allen Richtungen justierbaren Elektrodenklammern waren durch etwa 10 cm lange Keramikstangen über bewegliche Vakuumdurchführungen isoliert mit den Verstellvorrichtungen verbunden (siehe Abb. 1). Durch einen Anstoß von außen konnten die Elektroden an den Enden der Isolierstäbe in leichte Vibration versetzt werden. Wenn zwei Graphitelektroden oder eine Graphitelektrode und eine Metallelektrode verwendet wurden, war es möglich, bei geeigneter

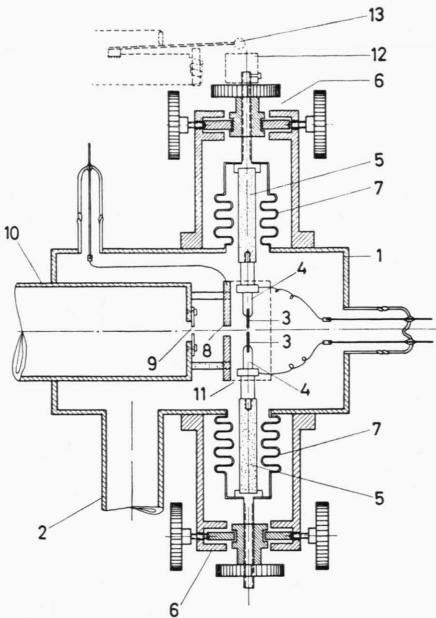


Abb. 1. Schematisierter Aufbau der Gleichstrom-Abreißfunken-Ionenquelle. 1 = Ionenquellengehäuse, 2 = Abpumpstutzen, 3 = Elektroden, 4 = Elektrodenklammern, 5 = Keramikisolierstäbe, 6 = Verstellvorrichtungen, 7 = bewegliche Vakuumdurchführungen (Wellkörper), 8 = Hochspannungsblende, 9 = Erdpotentialblende, 10 = Anschluß-Stutzen zum Massenspektrographen, 11 = Drahtnetz zur Abschirmung des Funkenraumes, 12 = Metallblock, 13 = WAGNERScher Hammer. 3, 4, 8 und 11 befinden sich auf Hochspannungspotential.

Justierung durch einmaliges Anstoßen einer der beiden Elektrodenhalterungen von außen das System in Vibration zu bringen, so daß Funkenentladungen über Zeiträume bis zu 10 Minuten zustande kamen. Bei Verwendung von zwei Metallelektroden mußte allerdings zur Erzeugung von Abreißfunkenentladungen über Zeiträume von mehr als einigen Sekunden eine der beiden Elektroden einer ständigen mechanischen Vibration von außen ausgesetzt werden. Bei den ersten Versuchen ist das durch häufiges Anstoßen der Elektrodenhalterung mit einem kleinen Hämmerchen von Hand aus gesche-

* „D 77“ Teilergebnisse der Dissertation K. D. SCHUY.

¹ A. J. DEMPSTER, Nature, Lond. **135**, 542 [1935]; Rev. Sci. Instrum. **7**, 46 [1936].

² SHENG-LIN CH'U, Phys. Rev. **50**, 212 [1936].

³ N. B. HANNAY, Rev. Sci. Instrum. **25**, 644 [1954].

⁴ J. FRANZEN u. H. HINTENBERGER, Z. Naturforsch., im Druck.

⁵ J. FRANZEN, Z. Naturforsch., im Druck.



hen. In Abb. 1 ist ein WAGNERSCHER Hammer angedeutet, mit dem die Elektroden ebenfalls in ständiger Vibration gehalten werden können. Abb. 2 zeigt eine verbesserte Ausführung, bei der die eine Elektrode von einem stimmgabelähnlichen Bügel getragen wird, der mit Hilfe einer rotierenden Nocke oder mit Hilfe eines Elektromagneten zum Schwingen angeregt werden kann.

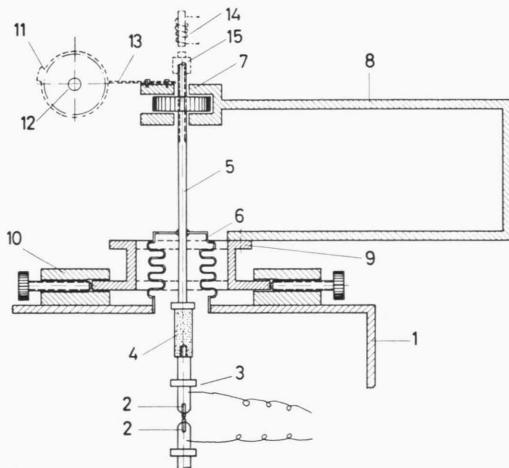


Abb. 2. Verbesserte Anordnung zur Erzeugung der Elektrodenvibration. 1=Ionenquellengehäuse, 2=Elektroden, 3=Elektrodenklammer, 4=Ceramik-Isolierstab, 5=Trägerstab, 6=bewegliche Vakuumdurchführung (Wellkörper), 7=Halter der Höhenverstellung, 8=Stimmgabel, 9=Kreisringplatte, 10=Verstellvorrichtung, 11=Nockenrad, 12=rotierende Welle, 13=Blattfeder, 14=Elektromagnet, 15=Weicheisenblock.

Der den Magneten erregende Wechselstrom wird dabei mit der mechanischen Schwingfrequenz der Anordnung in Resonanz gebracht. Eine weitere Verbesserung kann erreicht werden durch eine Vorrichtung, die, vom Funkenstrom selbst gesteuert, auf die Zuführung von äußerer Energie zur Einleitung und Aufrechterhaltung des Abreißvorganges verzichtet⁶.

Die im Funken entstehenden Ionen wurden mit einem Rohrlinsensystem auf 20 keV beschleunigt und in einem MATTACH-HERZOGSCHEN Massenspektrographen untersucht. Der Ionennachweis erfolgte mit Ilford Q2-Platten. Vor dem Eintritt des Ionenstrahls in das Magnetfeld des Massenspektrographen befand sich ein Monitorauflänger, durch den ein Teil des Ionenstrahls gemessen werden konnte. Die vom Monitorauflänger registrierte Ladungsmenge wurde als Maß für die auf der Photoplatte bei einer Exposition aufgetroffene Ladungsmenge benutzt.

Es wurden zwei verschiedene Gleichstromgeneratoren zur Ionenerzeugung verwendet, deren Schaltbilder in den Abb. 3 und 4 dargestellt sind. Die ersten Versuche wurden mit einem dreistufigen Kaskadengenerator (Abb. 3) durchgeführt, der eine Leerlaufspannung von ca. 1000 V aufwies. Da zur Ionennachbeschleunigung

die Funkenentladung auf Hochspannung betrieben werden muß, wurde die 220 V-Eingangsspannung des Generators von einem 1:1-Isoliertransformator abgenommen, der auf 86 kV geprüft war. Die Daten der zum Aufbau der Generatoren benutzten Teile sind jeweils den Unterschriften zu den Abbildungen zu entnehmen. Mit dieser Generatorenausführung wurden die Massenspektren von Eichlegierungen mit bekannter Zusammensetzung erhalten, die mit den Spektren von Legierungen unbekannter Zusammensetzung auf der gleichen Platte entweder visuell oder durch photometrische Auswertung verglichen werden konnten. Durch diese Methode konnten die Schwankungen der Empfindlichkeiten in den Plattenemulsionen und der Entwicklungsbedingungen sowie apparativ bedingte Korrekturen der Liniendichten und Liniellängen, wie sie beim Vergleich verschiedener Spektren auf mehreren Platten unter Umständen erforderlich sind, unberücksichtigt bleiben. Beispiele der mit der „Hochspannungs“-Ausführung erzielbaren Massenspektren sollen in einer späteren Arbeit mitgeteilt und diskutiert werden⁷.

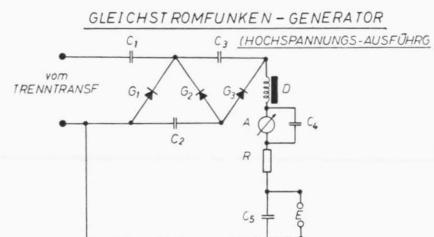


Abb. 3. Elektrische Anordnung der Hochspannungs-Ausführung des Gleichstrom-Funkengenerators. $C_1 = C_2 = 20 \mu F$, $C_3 = 40 \mu F$, $G_1 = G_2 = G_3$ = je drei Trockengleichrichter E 250 C 300, D = Göttinger-Drossel D 534, $1,6 \text{ Hy}$, 21Ω , 600 mA , $C_4 = 3000 \text{ pF}$, $C_5 = 1000 \text{ pF}$, A = Ampèremeter, E = Elektroden. C_5 und E sind im Hochvakuum montiert. Die gesamte Anordnung des Generators ist gegen Erde isoliert in einem Käfig aufgebaut.

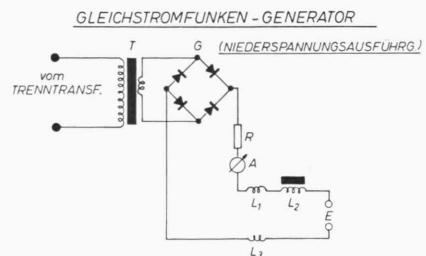


Abb. 4. Elektrische Anordnung der „Niederspannungs“-Ausführung des Gleichstrom-Funkengenerators. T = Heiztransformator 220 V/12,6 V, 300 W , G = Trockengleichrichter AEG B 20/15-5, $409/4\text{-QY}$, $R = 0,7 \Omega$, A = Ampèremeter, $L_1 = L_3$ = Luftspulen 28 Wdg , 10 mm Innendurchmesser, 40 mm lang, $2 \mu \text{ Hy}$, CuL-Draht $0,8 \text{ mm}$ \varnothing , $L_2 = 120 \text{ Wdg}$, CuL-Draht $0,8 \text{ mm}$ \varnothing , in geschlossenem Weicheisenkopf zusammen mit den Elektroden E im Hochvakuum eingebaut.

⁶ J. FRANZEN u. K. D. SCHUY, in Vorbereitung.

⁷ K. D. SCHUY u. H. HINTENBERGER, in Vorbereitung.

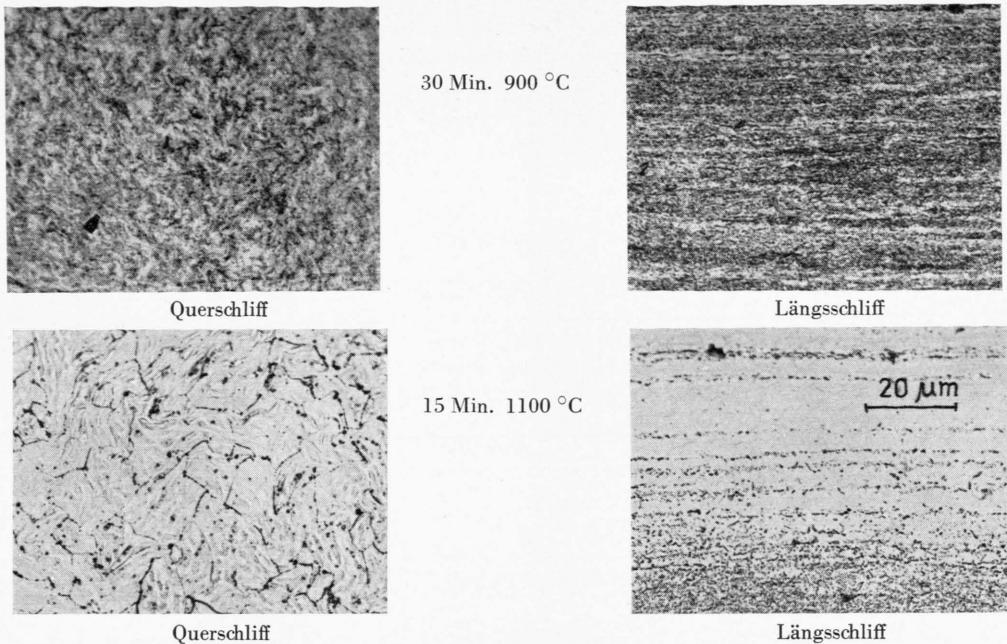


Abb. 2. Einfluß der Glühtemperatur auf das Gefüge von Drähten der Legierung NbZr 33.

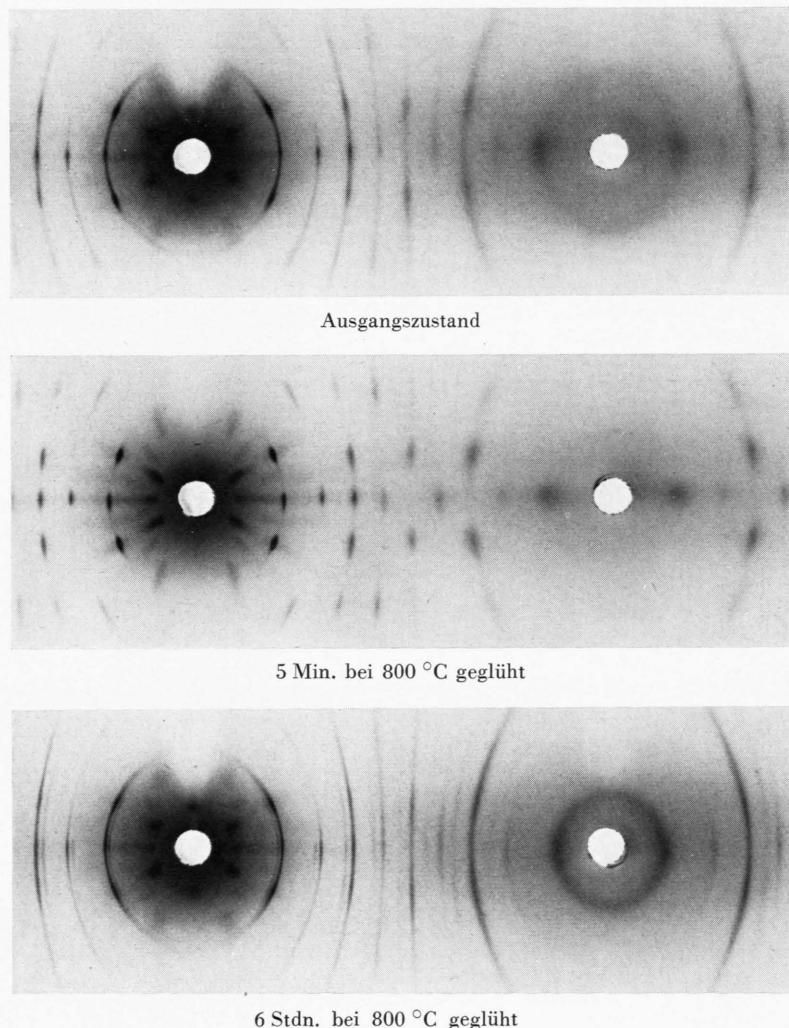


Abb. 4. Einfluß der Wärmebehandlung auf den Phasenzustand der Legierung NbZr 33. Die RÖNTGEN-Diagramme wurden von abgeätzten Drähten aufgenommen. Das mittlere Diagramm zeigt eine gut ausgebildete Textur, da der zugehörige Draht etwas stärker geätzt wurde. (Die Textur nimmt infolge des Ziehprozesses von außen nach innen zu.)

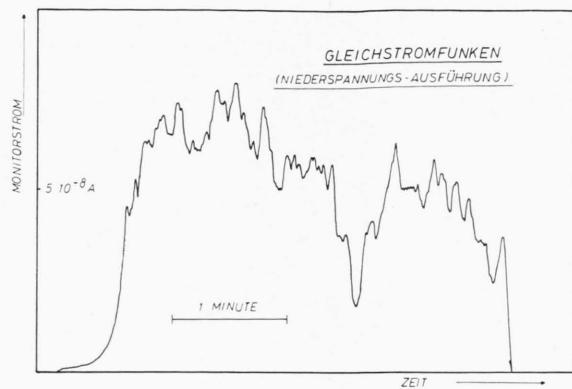


Abb. 5. Schreiberkurve des vom Monitorauffänger gemessenen Teiles des noch nicht massengetrennten Gesamtionenstromes bei Verwendung der Niederspannungs-Ausführung des Gleichstromfunkens als Ionenquelle. Zeitkonstante der Meß-Anordnung etwa 2 sec.

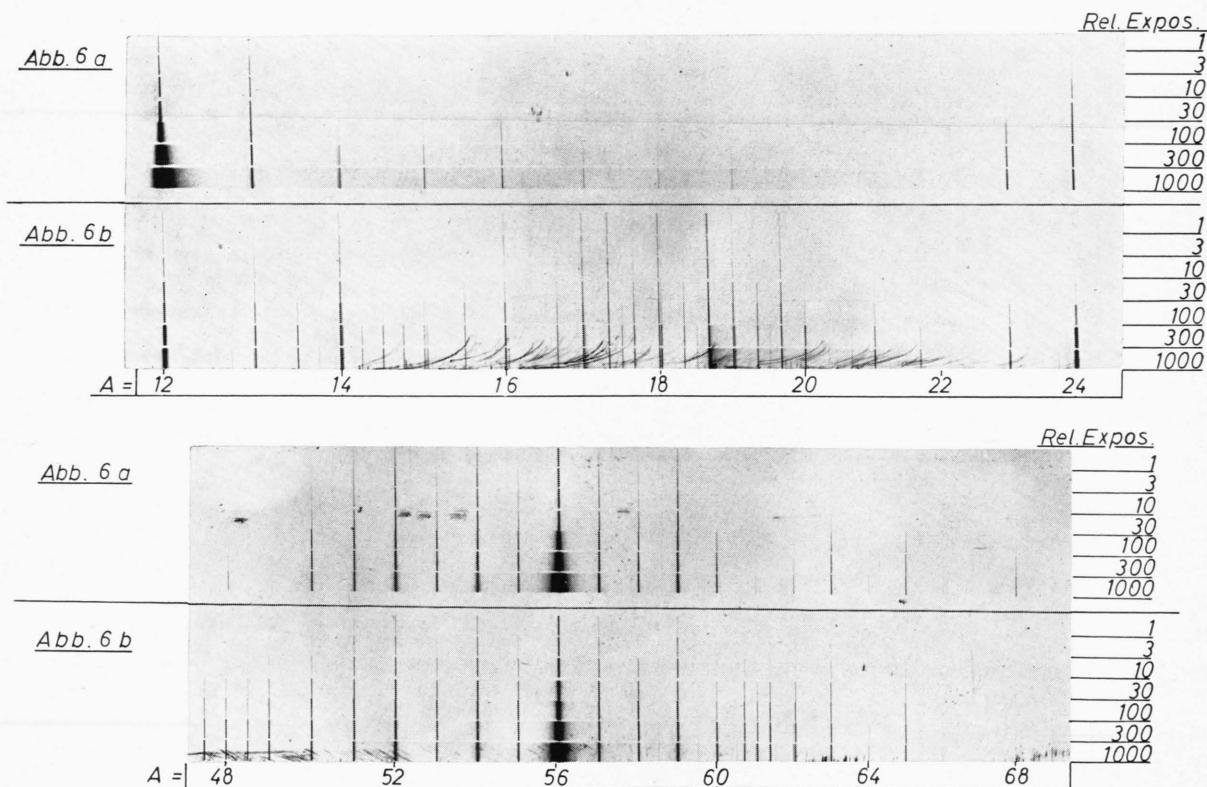


Abb. 6. Ausschnitte aus einem Massenspektrum, das mit der „Niederspannungs“-Ausführung des Gleichstromfunkengenerators zwischen einer Elektrode aus Spektralkohle und einer Eisenelektrode⁸ erhalten wurde. Abb. 6 a. Die Graphitelektrode als Kathode geschaltet. Abb. 6 b. Die Metallelektrode als Kathode geschaltet. (Leider ist die letzte Aufnahme der Abb. 6 b durch eine mechanische Verletzung der Emulsion gestört.)

Eine weitere Verbesserung der Brennstabilität des Funkens und der Reproduzierbarkeit der relativen Linienspektren gegenüber dem Betrieb des Gleichstromgenerators der Abb. 3 wurde erreicht durch die in Abb. 4 gezeigte „Niederspannungs“-Ausführung des Gleichstrom-Generators. Die vom Isoliertransformator gelieferte Netzspannung wird vom Transformator T im Verhältnis 18:1 reduziert und mittels einer Brückenschaltung gleichgerichtet. Die Generatorenspannung beträgt im Leerlauf ca. 8 V, der von A angezeigte mittlere Funkenstrom etwa 2 A. In Abb. 5* ist der aus einer Funkentladung zwischen Graphitelektroden mit dem Gleichstromgenerator der Abb. 4 am Monitor des Massenspektrographen beobachtete Ionenstrom als Funktion der Zeit dargestellt. Die Funkenentladung blieb dabei ohne äußere Einwirkung während dieser Zeit im Gange. Wegen der Zeitkonstanten der Meßanordnung von etwa 2 sec werden die zeitlichen Schwankungen des Ionenstromes nicht formgetreu wiedergegeben, sondern in teilweise geglätteter Form. Wenn unter Beibehaltung der Elektrodengeometrie und der Betriebsparameter des Massenspektrographen der DEMPSTERSche Hochfrequenz-Generator zur Ionenerzeugung benutzt wurde, so ergab sich gegenüber der gleichstrommäßigen Ionenerzeugung ein etwas konstanterer Ionenstrom, der aber im Mittel um einen Faktor 10² niedriger war. Die Ionenströme wurden in beiden Fällen am Monitor nach dem elektrischen Radialfeld gemessen. Ein Beispiel der mit der Niederspannungs-Anordnung erzeugbaren Massenspektren ist in Abb. 6 gegeben (Platte 309). Abb. 6 a wurde mit einer Elektrode aus Spektralkohle als Kathode und einer Eisen-elektrode⁸ als Anode erhalten, während nach dem Umpolen das in Abb. 6 b gezeigte Spektrum erzeugt worden ist. Der Ionenstrom hängt stark von der Polarität ab; er war mit Eisen als Kathode im Mittel etwa um einen Faktor 5 größer als bei umgekehrter Polung. Mit Graphit als Kathode (Abb. 6 a) treten die Kohlenstoffionen und die komplexen Kohlenstoffmolekülionen bevorzugt auf, während der Anteil der mehrfachgeladenen Ionen von sowohl Metall- als auch Kohlenstoffatomen sehr gering ist. Mit Eisen als Kathode (Abb. 6 b) erscheinen aber (bei mit dem ersten Fall vergleichbaren Linienschwärzungen für die einfachgeladenen Metallionen) wesentlich mehr Linien für die mehrfachgeladenen Ionen sowohl der Metalle als auch des Kohlenstoffs. Die starke Linienschwärzung bei der Masse 24 in Abb. 6 b ist größtenteils hervorgerufen durch den Umladungsprozeß $^{12}\text{C}^{++} \rightarrow ^{12}\text{C}^+$, dessen Bande die $^{12}\text{C}_2^+$ -Linie maskiert. Die bei A = 48 in Abb. 6 a auftretende Linie der $^{12}\text{C}_4^+$ -Ionen erscheint nicht in Abb. 6 b, wo statt dessen die $^{96}\text{Mo}^{++}$ -Linie zu sehen ist. C_4^+ müßte bei dem er-

reichten Auflösungsvermögen als Satellit neben $^{96}\text{Mo}^{++}$ zu erkennen sein. Ähnliches gilt für die in Abb. 6 a als Satellit zur starken $^{60}\text{Ni}^+$ -Linie auftretende Linie der $^{12}\text{C}_5^+$ -Ionen, die im Teil b der Abbildung nicht sichtbar ist, obschon dort die $^{60}\text{Ni}^+$ -Linie von dem Satelliten $^{180}\text{W}^{3+}$ begleitet ist, der sich aber auf Grund der verschiedenen Packungsanteile leicht von der $^{12}\text{C}_5^+$ -Linie unterscheiden läßt. In Anlehnung an die in der Emissionsspektroskopie gebräuchliche Terminologie würde das in Abb. 6 a gezeigte Massenspektrum einem „kalten“, das in Abb. 6 b gezeigte aber einem „heissen“ Spektrum entsprechen⁹.

Mit der „Niederspannungs“-Ausführung des Gleichstromfunkengenerators als Ionquelle wurden bei Benutzung von je zwei gleichartigen Elektroden aus Eisenlegierungen, Spektralgraphit, Niob, Gold etc. ebenfalls eine Anzahl Massenspektren erhalten⁷.

Vorläufige Messungen haben ergeben, daß die im Gleichstromabrißfunkens erzeugten Ionen wesentlich monoenergetischer sind als die Ionen aus dem Hochfrequenzfunkens. Diese Tatsache erklärt den im Mittel um den Faktor 10² größeren Ionenstrom des Gleichstromfunkens, gemessen am Monitor hinter dem elektrischen Ablenkfeld, da beim Hochfrequenzfunkens das als Energiefilter wirkende elektrische Feld nur ein Energierintervall von ca. 200 eV aus dem etwa 2 keV breiten Spektrum durchließ. Hingegen lag fast das gesamte Energiespektrum der Ionen aus dem Gleichstromfunkens innerhalb der Durchlaßbreite des elektrischen Ablenkfeldes. Eine genauere Untersuchung der primären Voltgeschwindigkeitsverteilung der Ionen aus dem Gleichstromabrißfunkens soll nach Verkleinerung der Aperturblenden des elektrischen Ablenkfeldes (Verkleinerung der Durchlaßbreite) durchgeführt werden.

Bei einigen Experimenten wurde statt des Gleichstromgenerators ein 6 V-Bleiakkumulator mit Erfolg verwendet. Vorversuche haben gezeigt, daß statt des Gleichspannungsgenerators auch ein gewöhnlicher Transformator benutzt werden und die Speisung des Funkens mit einer Wechselspannung von 50 Hz erfolgen kann. Eine Mitteilung über die damit gemachten Erfahrungen erfolgt in einer späteren Arbeit.

Die beim DEMPSTERSchen Hochfrequenzfunkens auftretenden hochfrequenten Störungen konnten beim Gleichstromabrißfunkens nicht beobachtet werden. Es traten weder Störungen der elektronischen Meß- und Regelgeräte noch eine durch Störmodulation des Ionenstrahles erzeugte Linienunschärfe auf.

Über die Anwendung des Gleichstrom-Abrißfunkens und seine Möglichkeiten in der massenspektroskopischen Festkörperanalyse wird an anderer Stelle berichtet werden¹⁰.

* Abb. 5 und 6 auf Tafel Seite 96 b.

⁸ Analysenkontrollprobe Cr-Co-Mo-V-W-1 des MPI für Eisenforschung, Düsseldorf.

⁹ S. MANDELSTAM, Spectrochim. Acta 14, 255 [1959].

¹⁰ K. D. SCHUY u. H. HINTENBERGER, in Vorbereitung.