

Ohne äußeres Feld waren die Schichten isotrop (a). Bei einem Feld von 120 Oe wurde eine Anisotropie induziert, deren leichte Richtung in Feldrichtung lag (b). Bei höheren Feldern (c bis e) lag die leichte Achse senkrecht zum äußeren Feld.

Dieses Ergebnis lässt folgende Deutung zu: ohne Feld – also bei hohem Druck – ist die freie Weglänge der von der Kathode losgeschlagenen Teilchen klein gegen die Gefäßdimensionen. Die Schichtbausteine kommen aus allen Richtungen an, es ist keine Richtung bevorzugt: die Schichten werden magnetisch isotrop. Bei einem kleinen Magnetfeld in Richtung des Kathodenstabes (b) ist der Druck immer noch relativ hoch. Jetzt ist aber eine Richtung ausgezeichnet, nämlich die Richtung des angelegten Feldes. Die Schichten werden anisotrop, ihre leichte Richtung

liegt in Feldrichtung: M_s -induzierte Anisotropie. Vergrößert man das angelegte Feld (c bis e), so kommt der Druck im Entladungsrohr in die Größenordnung 10^{-2} Torr. Die Schichtbausteine erleiden nur noch wenige Stöße im Gasraum und kommen unter bestimmten Winkeln auf die Glasträger. Es resultiert eine Anisotropie mit der leichten Achse senkrecht zum äußeren Feld: Einfallsinkel-Anisotropie.

Herrn Prof. Dr.-Ing. H. KÖNIG bin ich für Anregungen und die Einführung in diesen Problemkreis zu Dank verpflichtet. Herrn Prof. Dr.-Ing. E. MENZEL danke ich für sein förderndes Interesse an der Arbeit. — Weiterhin gilt mein Dank der Deutschen Forschungsgemeinschaft. Sie hat als Leihgabe ein Siemens Elmiskop I zur Verfügung gestellt, an dem ich die Strukturuntersuchungen durchführen konnte.

Ein doppelfokussierendes Massenspektrometer mit inhomogenem Magnetfeld und Toroidkondensator

Von H. W. WACHSMUTH * und H. EWALD

Aus dem Physikalischen Institut der Technischen Hochschule München
(Z. Naturforsch. 18 a, 389—397 [1963]; eingegangen am 19. November 1962)

Prinzip, Konstruktion und erste Erprobung eines aus einem magnetischen Sektorfeld zwischen konischen Polschuhen ($n=0,889$) und einem Toroidkondensator ($1+c=2,75$; $\alpha=0,5$) bestehenden Massenspektrometers werden beschrieben.

Aufnahmeserien zeigen die Abhängigkeit der Abbildungseigenschaften des Spektrometers von der Erdung der Ablenkspannung. Die Erfüllung der Doppelfokussierungsbedingung konnte nachgewiesen werden. Bei einem Objektspalt von 0,14 mm Weite wurde das theoretische Auflösungsvermögen von 10 000, bei 0,014 mm Spaltweite bereits bei den beschriebenen Voruntersuchungen ein Auflösungsvermögen von ca. 50 000 gefunden.

Magnetische Ablenfelder, in denen das Feld mit zunehmendem Radius abnimmt, entsprechend der Formel

$$\mathbf{B} = \mathbf{B}_0 (r/a_m)^{-n}, \quad 0 < n < 1 \quad (1)$$

(\mathbf{B}_0 = Feldstärke am Ort der Mittelbahn mit Ablenkradius a_m , n = Feldindex), haben eine höhere Massendispersion als homogene Felder gleicher Größe¹: Die Masse $M_0 + \Delta M$ ($M_0 - \Delta M$) durchläuft das Feld in im Vergleich zum homogenen Feld schwächeren (stärkeren) Bereichen und wird daher weniger (mehr) abgelenkt als im homogenen. Bei

symmetrischer Anordnung (Dingweite = Bildweite) ist die Dispersion für zwei um 1% verschiedene Massen

$$D_m = 10^{-2} a_m (1-n)^{-1} \text{ mm}, \quad (2)$$

also $(1-n)^{-1}$ -mal so groß wie im homogenen Feld.

Die einfachste Art, Magnetfelder nach Gl. (1) zu erzeugen, ist, konische Polschuhe zu verwenden, zwischen denen der Luftspalt mit wachsendem Radius linear wächst. Die Theorie des Strahlengangs (s. Abb. 1) und der Abbildungseigenschaften dieser Felder sind in^{2–7} dargestellt.

⁴ H. WACHSMUTH, A. J. H. BOERBOOM u. H. A. TASMAN, Z. Naturforsch. 14 a, 818 [1959].

⁵ A. J. H. BOERBOOM, H. A. TASMAN u. H. WACHSMUTH, Z. Naturforsch. 14 a, 822 [1959].

⁶ H. A. TASMAN, Dissertation, Leyden 1962.

⁷ M. M. BRETSCHER, ORNL-2884, Contract No. W-7405-eng-26.

* Auszug aus der Dissertation (1962); gegenwärtige Adresse: CERN, Genf 23, Schweiz.

¹ N. E. ALEKSEEVSKI u. a., Dokl. Akad. Nauk SSSR 100, 229 [1953].

² H. A. TASMAN u. A. J. H. BOERBOOM, Z. Naturforsch. 14 a, 121 [1959].

³ A. J. H. BOERBOOM, H. A. TASMAN u. H. WACHSMUTH, Z. Naturforsch. 14 a, 816 [1959].



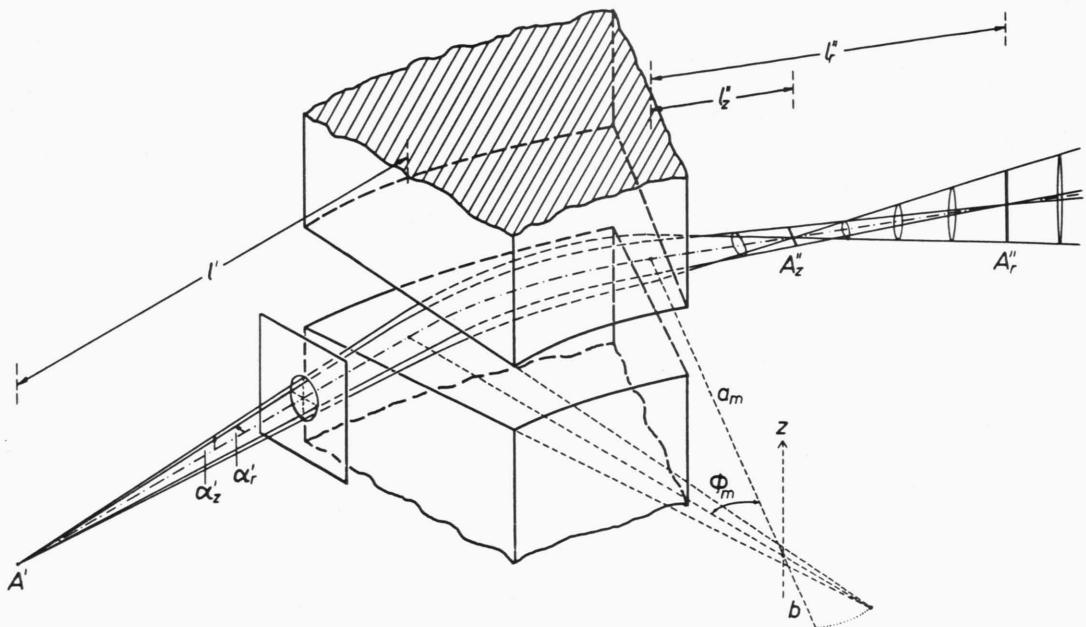


Abb. 1. Strahlengang im inhomogenen magnetischen Sektorfeld. $B = B_0(r/a_m)^{-n}$; $n = a_m/(a_m + b)$.

Für das Massenauflösungsvermögen eines Massenspektrometers gilt

$$\frac{M}{\Delta M_{\min}} = R = \frac{100 \cdot D_m}{s'' + s' \cdot V_{\text{lat}} + 100 \cdot D_v \beta + \sum f_{ik}} \quad (3)$$

(s' , s'' = Ein- bzw. Austrittsspaltweite, V_{lat} = Lateralvergrößerung, D_v = Geschwindigkeitsdispersion, $100 D_v \beta$ = durch die Geschwindigkeitsbreite bewirkte Linienverbreiterung 1. Ordnung, $\sum f_{ik}$ = Bildfehler 2. Ordnung). Für inhomogene Magnetfelder läßt die höhere Massendispersion ein höheres Auflösungsvermögen erwarten¹. Um es in der Praxis zu erreichen, muß die durch die Energiebreite der Ionen und durch Bildfehler bewirkte Linienverbreiterung beseitigt werden. Dann kann z. B. ein symmetrisch verwendetes Sektorfeld mit $n = 0.89$, $a_m = 120$ mm, $s' = s'' = 0.1$ mm $R = 5000$ liefern (gegenüber $R = 600$ für ein homogenes Feld gleicher Größe).

Die Linienverbreiterung 1. Ordnung, die von der Energiebreite der Ionen herrührt, kann auf drei Arten reduziert bzw. beseitigt werden: 1. durch Verwendung energiehomogener Ionenquellen ($\beta < 1/R$), 2. durch Trennung der Ionenstrahlen nach Masse und Energie in zueinander senkrechten Richtungen

mit Hilfe von parallel gerichteten magnetischen und elektrischen Ablenkfeldern (fokussierende Parabolospaktrographen⁸) und 3. durch Kompensierung der Geschwindigkeitsdispersion des Magnetfeldes durch ein elektrisches Ablenkfeld in den doppel-fokussierenden Apparaten⁹.

Ein Nachteil der inhomogenen magnetischen Sektorfelder und der Toroidkondensatoren¹⁰ sind die größeren Bildfehler¹¹. Wächst die Dispersion gegenüber homogenem Sektorfeld und Zylinderkondensator um eine Größenordnung, so nehmen die Bildfehlerkoeffizienten 2. Ordnung um zwei bis drei Größenordnungen zu. Man wird daher stets versuchen müssen, wenigstens die öffnungswinkel- und energiebreiteabhängigen Bildfehler zu Null zu machen.

In der vorliegenden Arbeit wird die Kombination eines konischen Sektorfeldes mit einem Toroidkondensator zu einem doppelfokussierenden Apparat mit bildfehlerkorrigierter Achsenpunktsabbildung beschrieben. Das System ist so ausgelegt, daß der Strahlengang zwischen den Feldern radial parallel verläuft (MATTAUCH-HERZOGScher Typ). Dadurch

⁸ S. NEUMANN u. H. EWALD, Z. Phys. **169**, 224 [1962].

⁹ siehe: H. EWALD u. H. HINTENBERGER, Methoden und Anwendungen der Massenspektroskopie, Verlag Chemie, Weinheim 1953.

¹⁰ H. EWALD u. H. LIEBL, Z. Naturforsch. **12a**, 28 [1957].

¹¹ V. A. BAZAKUTSA u. M. I. KORSUNSKII, Trudy Kharkov. Politekh. Inst. **14**, 81 [1958].

verliert man zwar gegenüber einer Anordnung mit radialem Zwischenbild bei gleicher Inhomogenität der Felder und ähnlich großen Ablenkwinkeln etwa einen Faktor 2 in der Massendispersion, kann aber den Strahlengang fast 4-mal kürzer halten. Das ist wichtig, weil Objekt- und Bildweiten bei inhomogenen magnetischen Sektorfeldern und Toroidkondensatoren größer sind als bei homogenen magnetischen Sektorfeldern und Zylinderkondensatoren.

1. Die Daten des Abbildungssystems

Dem Massenspektrometer liegt ein von LIEBL¹² vorgeschlagenes Abbildungsprinzip zugrunde. Die Linsen, ein Toroidkondensator und ein magnetisches Sektorfeld zwischen konischen Polschuhen sind so hintereinandergeschaltet (s. Abb. 2), daß der in der

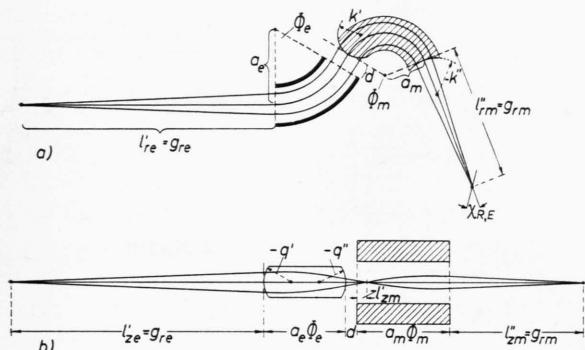


Abb. 2. Strahlengang: a) radial, b) axial, in die Zeichenebene abgewickelt.

dingseitigen radialem Brennebene des Kondensators befindliche Objektpunkt nach Erzeugung eines axialen Zwischenbildes im Magnetfeld in der bildseitigen radialem Brennebene des Magnetfeldes mit Ionen endlicher Energiebreite stigmatisch abgebildet wird (stigmatische Doppelfokussierung). Das System ist so berechnet¹³, daß der Achsenpunkt des Objektpunkts radial bildfehlerkorrigiert abgebildet wird. In der Rechnung ist berücksichtigt, daß die innere Elektrode des Toroidkondensators geerdet wird¹⁴. Die endgültigen Daten des Spektrometers sind in Tab. 1 zusammengestellt. In Spalte 1 ist angedeutet, aus welchen Bedingungsgleichungen die jeweiligen Größen folgen. Der Differentialquotient

$$R'_e = (dR/dr)_{r=a_e, z=0}$$

¹² H. LIEBL, Z. Naturforschg. 14 a, 843 [1959].

¹³ H. WACHSMUTH, H. LIEBL u. H. EWALD, Z. Naturforschg. 14 a, 844 [1959].

1	2	3
Vorgegeben:		
Radius	a_m	120 mm
magn. Feldindex	n	8/9
elektr. Feldindex ¹⁰	$1 + c$	2,75
Gleichheit der Neigung von Richtungs- und Energiefokussierungs-kurve ¹⁶	Φ_m	128,6°
($\chi_R = \chi_E = \chi_{R,E}$)	$\chi_{R,E}$	-38,8°
Doppelfokussierungs-bedingung bei einsei-tiger Kondensator-erdung ¹⁴ ($\delta = 0,038$) und radial parallelem Strahlengang zwischen den Feldern	Φ_e $l'_r/a_e = g_{re}/a_e$ $l''_r/a_m = g_{rm}/a_m$ l'_{ze}/a_e l''_{zm}/a_m	58,72° 3,555 3,232 0,342 -0,246
Bildfehlerkorrektur für Strahlen in der Mittel-bahnebene:	a_e/a_m R'_e k'/a_m k''/a_m	1,75 -1,452 0,506 -0,802
$B_{11} = B_{12} = B_{22} = 0$		
Bedingung für stigmatische Abbildung	d/a_m	0,352
Korrektur des radialen Öffnungsfehlers axialer Herkunft:	q'/a_e	-0,303
$B_{33} = 0$ ($q'' = \infty$)		
Vergroßerung:		
radial	$V_{lat}^{(r)}$	0,62
axial	$V_{lat}^{(z)}$	0,41
Dispersion, senkrecht zur Strahlrichtung auf der Bildkurve	$D_{m,\perp}$ D_m	5,4 mm/% ΔM 8,6 mm/% ΔM

Tab. 1.

gibt an, in welchem Maße sich der axiale Krüm-mungsradius R der Potentialflächen im Innern des Kondensators ändert, wenn man von der Mittelbahn aus in radialer Richtung fortschreitet¹⁵.

2. Technische Ausführung

2.1. Übersicht

Abb. 3 zeigt den schematischen Aufbau des auf zwei fahrbarren Gestellen montierten Massenspektrometers. Das eine Gestell trägt auf einem federnd befestigten Rahmen den Einschubteil des Spektrometers: Die Elektronenstoßionenquelle (1) ist über einen Federkörper und ein Kardangelenk, in dem sie allseitig einige Grade geschwenkt und horizontal und vertikal bewegt werden kann, mit dem Kopfteil der Apparatur verbunden; dieser trägt den ersten Ionstromauffänger (2) und den

¹⁴ H. LIEBL u. H. WACHSMUTH, Z. Naturforschg. 14 a, 846 [1959].

¹⁵ H. EWALD, Z. Naturforschg. 14 a, 198 [1959].

¹⁶ H. LIEBL, Optik 16, 19 [1959].

- 1 Ionenquelle,
- 2 Ionenstromauffänger,
- 3 Objektspalte,
- 4 Divergenzblende mit Auffänger,
- 5 Energieblende und Auffänger,
- 6 Toroidkondensator,
- 7 Polschuhe,
- 8 Austrittsspalt mit
- 9 Auffänger,
- 10 Photoplatte,

- 11 Durchgangsventile,
- 12 Plattenventile,
- 13 Diffusionspumpen (100 l/s),
- 14 Öl dampfstrahlpumpe (erforderliches Vakuum ≈ 4 mm Hg),
- 15 Vakuumbehälter,
- 16 Eckventile,
- 17 einstufige Drehschieberpumpe,
- 18 Magnetspulen,
- 19 Joch.

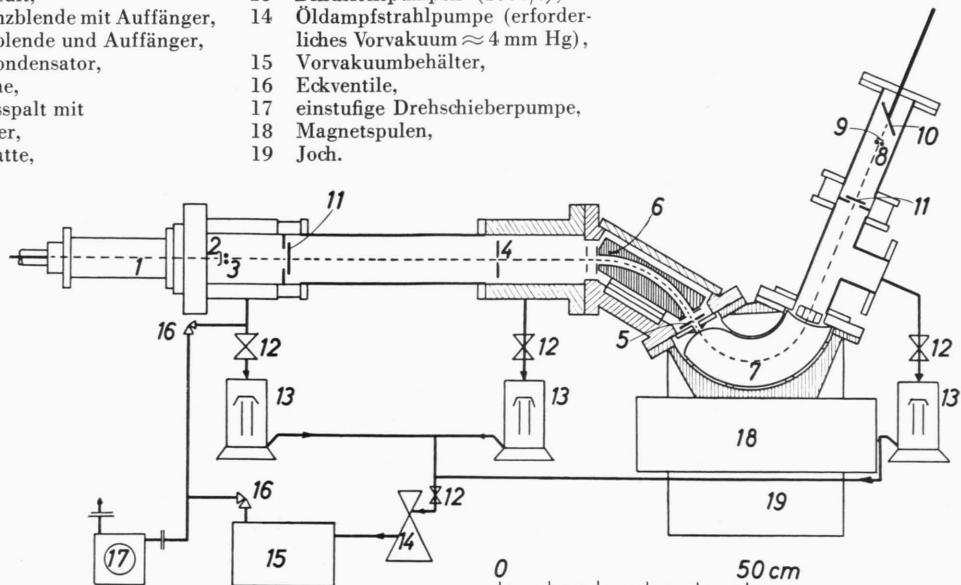


Abb. 3. Aufbau des Massenspektrometers (halbschematisch).

in den drei Raumrichtungen beweglichen Objektspalte (3), zwei Walzen in einem drehbar gelagerten Rahmen.

Zur axialen Begrenzung des Objektspaltes sind zwei Spaltbacken auf den Rahmen geschraubt; der offene Spalt stellt ein Objekt von $0,14 \cdot 0,14$ mm 2 dar. Die Divergenzblende (4) definiert den radialen und axialen Öffnungswinkel α_r bzw. α_z . Das zweite Gestell trägt den Magneten (von der Ruhrlstahl-A.G., Henrichshütte, Hattingen, Ruhr) und die in den Abb. 4 und 5

gezeigten Ablenkfelder (6, 7). Der Bildspalt (8) ist ebenso konstruiert wie der Objektspalt. Durch die Achse des Rohres, das den Rahmen des Bildspaltes trägt, ist isoliert ein Draht geführt, der mit einem isoliert an den Walzenrahmen geschraubten Auffängerblech (9) verbunden ist; zum groben Aufsuchen des Ionenstromes wird der Spalt so herum gedreht, daß das ganze Blech ($10 \cdot 18$ mm 2) vom Ionenstrom getroffen werden kann. Zur Untersuchung der Linienform wird das Spalt-Auf-

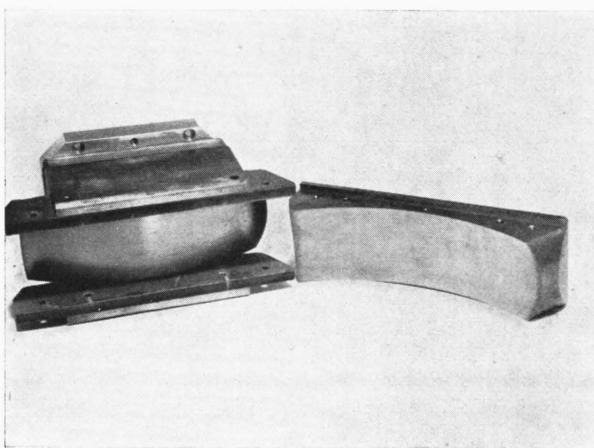


Abb. 4. Toroidkondensator, äußere Elektrode abgenommen

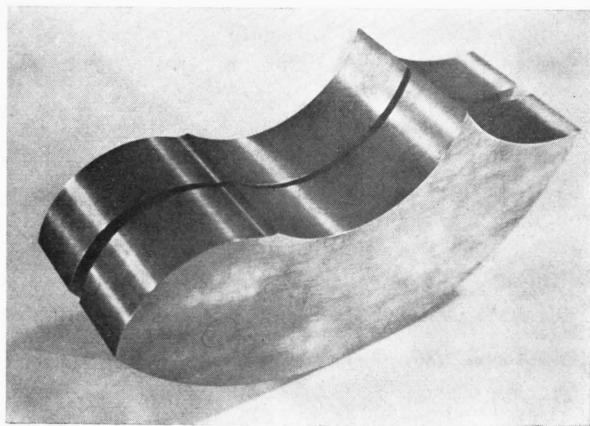


Abb. 5. Polschuhe.

fänger-System aus dem Strahlengang gezogen und die Photoplatte (10) in die Bildebene geschoben.

Mit den Durchgangsventilen (11) können der Ionenquellen- bzw. Photoplattenraum von der Apparatur abgeschlossen werden.

Die Blendenhalterungen 4 und 5 sind zu Ionenstromauffängern ausgebildet; außerdem kann der Ionenstrom kurz vor dem Eintrittsspalt (2) und am Austrittsspalt gemessen werden.

2.2. Das magnetische Sektorfeld

Die Polschuhe wurden aus einem konisch (Neigung der Mantellinie $\tan \vartheta = 0,0335$) abgedrehten Ring aus Zyklotronstrahl vom Innendurchmesser 70 mm und Außendurchmesser 170 mm hergestellt. Der mittlere Polschuhabstand $2 z_P$ wurde nach der bis in 2. Näherung gültigen Beziehung³

$$2 z_P = (a_m/n) 2 \cdot \tan \vartheta \quad (4)$$

auf 9,04 mm eingestellt, damit das Feld den gewünschten Index $n = 0,889$ hat.

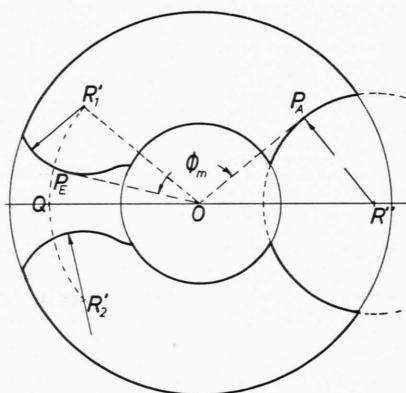


Abb. 6. Zur Herstellung der Stirnseitenkrümmung

$$\begin{aligned} OR'' &= 153,86 \text{ mm}, & OPA &= a_m = 120 \text{ mm}, \\ OQ &= 134,51 \text{ mm}, & R''PA &= k'' = 96,30 \text{ mm}, \\ \angle QOR_1' &= 39,56^\circ, & R_1'PE &= k' = 60,77 \text{ mm}. \end{aligned}$$

Die Herstellung der Stirnseitenkrümmung sei an Abb. 6 erläutert. Zunächst wird der Eisenring konzentrisch auf den Drehtisch einer Fräsmaschine (Zentrum O) mit der Konusseite nach unten gelegt, der Tisch um OR'' longitudinal verfahren, in R'' ein Zapfenloch gebohrt, um $R''Q$ zurückgefahren, um den $\angle QOR_1'$ (QOR_2') geschwenkt und bei R_1' (R_2') je ein weiteres Zapfenloch gebohrt. Dann wird in der Drehtischachse ein in die Zapfenlöcher passender Meßdorn befestigt, der Eisenring mit der ebenen Seite nach unten mit R'' in O aufgespannt und die konkave Krümmung beider Polschuhe zugleich unter laufender Messung des Abstandes $R''PA$ gefräst. Nun wird R_1' und darnach R_2' über O gebracht und bei sich drehendem Rundtisch die

konvexe Krümmung erst des einen, dann des zweiten Polschuhs gefräst, wozu vorher die nötige Endstellung des Frästisches mit Endmaßen festgestellt wird. In die Zapfenlöcher R_1' und R_2' werden Stücke desselben Eisens eingepaßt (in Abb. 5 erkennbar).

Die Polschuhe werden mit einem Stück eines angepaßten Messingrohrs innen und mit mehreren Messingstücken außen zu einer Einheit zusammengezschraubt. Damit die Sollweite und Rotationssymmetrie des Luftspaltes gewährleistet ist, werden drei Kegellehren, deren spitzer Winkel $= 2\vartheta$ ist, beim Verschrauben Mantellinie an Mantellinie zwischen die Polschuhe gelegt. Nach Entfernung der Kegellehren wird die Rotationssymmetrie mit einem Innenmeßgerät geprüft, das vom äußeren Umfang her an mehreren Stellen zwischen die Polschuhe gesteckt wird und stets gleich weit hineinragt (Polschuhaußenwand als Anschlag); die größten Abstandsunterschiede an diesen Punkten betragen 0,03 mm ($\cong 3\%$).

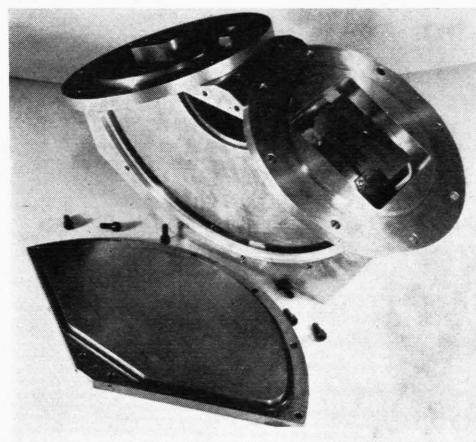


Abb. 7. Polschuhkassette.

Die aus dem Vollen gearbeitete Aluminiumkassette, in die die magnetische Linse eingeführt wird (Abb. 7), wurde so konstruiert, daß durch die Mitten der mit Zentrieransätzen versehenen Flansche die optische Achse der Linse geht. Mit Gummiringen abgedichtete Magneteisendeckel stellen die magnetische Verbindung zwischen den Polschuhen und den Seitenjochen des Magneten her. Magnet und Spulen (ca. 20 000 Windungen) sind so ausgelegt, daß mit 500 mA am Ort der Mittelbahn 12 000 Gauss erzeugt werden können.

Die Randfeldkorrektur an den Stirnseiten der Polschuhe wurde mit nach HERZOG¹⁷ berechneten Streufeldblenden vorgenommen. Die Blendenform wurde so abgewandelt, daß die Blenden bei 6000 Gauss Hauptfeld noch nicht in Sättigung kamen, was durch Streufeldmessungen mit der HALL-Sonde nachgewiesen werden konnte.

¹⁷ R. F. K. HERZOG, Z. Naturforsch. **10 a**, 887 [1955].

3. Untersuchung der Abbildungseigenschaften des Spektrometers

3.1. Abhängigkeit der Bildweiten für Richtungs- und Energiefokussierung vom Feldindex n

Die Abbildungseigenschaften des Spektrometers wurden nach dem durch Abb. 8 erläuterten Verfahren untersucht. Ionen der Energie eV_0 und Masse m_0 durchlaufen die optische Achse des Systems, wenn Ablenkspannung U_A und magnetische Feldstärke B_0 folgenden Beziehungen genügen:

$$U_A/V_0 = 4(1-\delta) k/a_e \quad (5)$$

($2k$ = Elektrodenabstand; $\delta = U_m/V_0$, U_m = Mittelbahnpotential¹⁴⁾,

$$B_0/\sqrt{V_0} = (1/a_m) \sqrt{2m_0/e}. \quad (6)$$

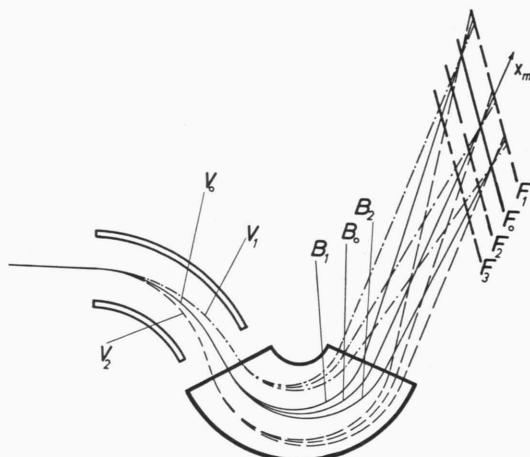


Abb. 8. Zur Erläuterung des Justierverfahrens.

Zur Abbildung wurden mit etwa 6000 V beschleunigte CO^+ - und N_2^+ -Ionen mit um 2 bis 4% unterschiedlichen Energien (eV_1 , eV_2) bei verschiedenen Magnetfeldstärken B_0 , B_1 , B_2 benutzt. Der Strahlenquerschnitt wurde in verschiedenen Entfernung x_m vom Magnetfeld auf Ilford-Q-Platten aufgenommen. Die Photoplatten waren um den berechneten Winkel $\chi_{R,E}$ (s. Tab. 1) gegen den Hauptstrahl (Rohrachse) geneigt.

Zunächst erfolgte die Energiefokussierung — nahezu unabhängig von Verschiebungen des Objektspaltes um einige Millimeter senkrecht zur Strahlrichtung — 50 bis 60 mm jenseits der berechneten Bildebene, während die radial engsten Bündelquerschnitte (Orte der Richtungsfokussierung) für 2%

verschiedene energetische Ionen über 90 mm auseinanderlagen. Die Richtungsfokussierung wurde auch durch Begrenzung des Divergenzwinkels auf $5 \cdot 10^{-4}$ nicht besser. Nach Abb. 9 sollte eine Verkleinerung von n , d. h. nach Gl. (4) eine Vergrößerung des Polschuhabstandes die Energiebildweite verkürzen.

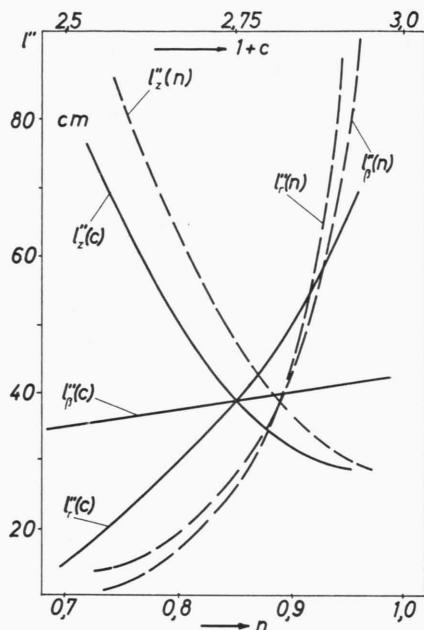


Abb. 9. Bildweiten für Richtungs- und Energiefokussierung in Abhängigkeit vom magnetischen (gestrichelt) bzw. elektrischen Feldindex; berechnet unter der Voraussetzung, daß jeweils alle übrigen Größen richtig erfüllt sind.

Abb. 10 zeigt eine Aufnahmeserie nach Vergrößerung des Polschuhabstandes am Ort der Mittelbahn um 0,12 mm. Die Energiebildweite war hier noch etwa 20 bis 25 mm zu groß und die radial engsten Bündelquerschnitte lagen etwa 30 mm auseinander. Aus der Gleichheit der l_β'' -Werte für verschiedene Magnetfeldstärken folgt, daß die Energiefokussierungskurve in dem untersuchten Bereich in guter Näherung eine Gerade mit der berechneten Neigung darstellt.

Nach einer weiteren Vergrößerung des Polschuhabstandes um 0,10 mm erfolgt nun die Energiefokussierung in der Nähe der berechneten Bildebene (s. Abschn. 3.2). Eine Änderung des elektrischen Feldindex $1+c$ (MATSUDA¹⁸) konnte nicht bewirkt werden.

¹⁸ H. MATSUDA, Rev. Sci. Instrum. 32, 850 [1961].

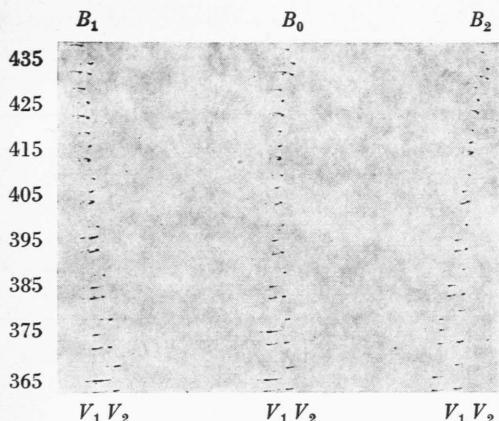


Abb. 10. l_{β}'' zwischen 410 und 415 mm, berechnet: 388 mm. Bei $x_m < 405$ mm laufen die langsameren (V_2) Ionen rechts von den schnelleren (V_1), bei $x_m > 415$ mm umgekehrt (vgl. Abb. 8). In allen 3 Serien sind bei jedem der angegebenen x_m -Werte die Doublets viermal aufgenommen worden: Zweimal mit um 2% verschiedenen energetischen Ionen ohne Verschiebung der Photoplatte und je einmal mit den langsameren bzw. schnelleren Ionen nach je einer kleinen axialen Verschiebung der Photoplatte.

3.2. Einfluß des Mittelbahnpotentials im Kondensator auf die Abbildung

Die Geschwindigkeitsdispersion des Kondensators ist von der Erdung der Ablenkspannung, d. h. von der Größe des Mittelbahnpotentials U_m , abhängig¹⁴. Wie Abb. 11 zeigt, wird jedoch die Richtungsfokussierung durch eine Änderung des Mittelbahnpotentials und damit des Potentialsprungs an den Feld-

rändern stärker beeinflußt als die Energiefokussierung, die nur um einige Millimeter verschoben wird (s. Tab. 2).

δ	-0,042	0	0,038	0,050	0,055	0,061
U_a	-480	-230	0	75	116	135 V
l_{β}''	390	385	385	389	389	387 mm

Tab. 2. Änderung der Energiebildweite mit U_m .

$$\delta = U_m/V_0 = (U_a/V_0)(1-b) + b, \quad (7)$$

U_a = Potential der inneren Elektrode,

$$b = 2 k/a_e - (3-c)(k/a_e)^2.$$

Bei etwas höherem als dem in der Rechnung vorgesehenen Mittelbahnpotential ($\delta = 0,038$) wurde die beste radiale Fokussierung bei gleichzeitiger Energiefokussierung (Doppelfokussierung) gefunden (Abb. 11 g).

Es scheinen durch die Erdungsverschiebung kleine Herstellungsungenauigkeiten, etwa bei der Montage der Streufeldblenden, ausgeglichen zu werden.

Bei diesen Versuchen lag die Streufeldblende ungefähr auf dem Potential U_m . Variiert man das Streufeldblendenpotential U_{SB} , so wird das Streufeld verzerrt und bekommt zusätzliche Linsenwirkung¹⁹. Man kann damit die Linienform stark variieren (Abb. 12).

Die axiale Abbildung ist recht gut erfüllt: Die Linien sind 0,06 bis 0,07 mm hoch; theoretisch

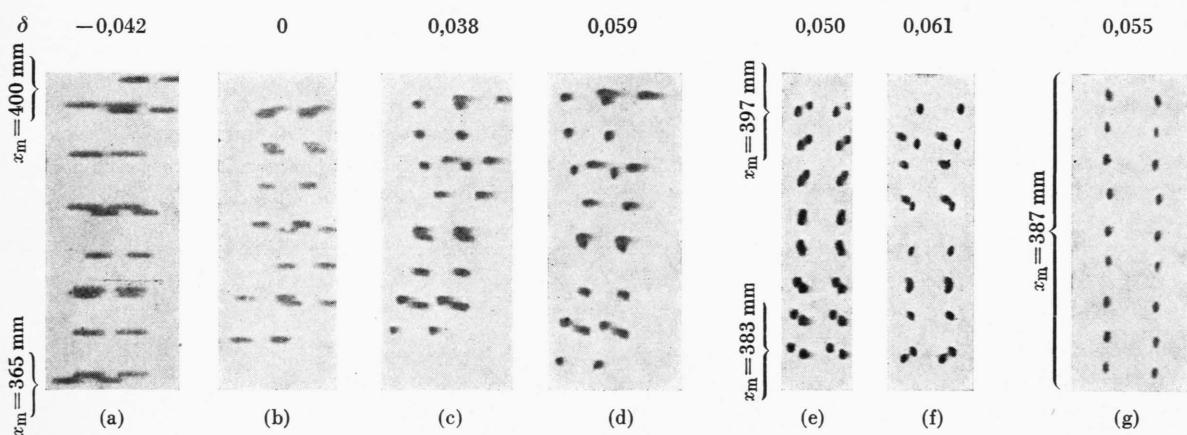


Abb. 11. Einfluß des Mittelbahnpotentials im Kondensator auf die Abbildung. Die doppelten Doublets sind von Ionen zweier verschiedener Energien (vgl. Abb. 8), die einfachen bei (a, b, c, d, f) abwechselnd von den langsameren und den schnelleren Ionen erzeugt worden. Bei (g) wurde die Energie von Aufnahme zu Aufnahme in kleinen Schritten um insgesamt 2% verändert. Die x_m -Werte bei (a) bis (f) wurden zwischen den angegebenen Grenzen äquidistant variiert.

¹⁹ R. F. K. HERZOG, Phys. Z. 41, 18 [1940].

sollten sie bei 0,14 mm Objektpalthöhe und axialer Lateralvergrößerung $V_{\text{lat}} = 0,41 \cdot 0,0575 \text{ mm}$ hoch sein.

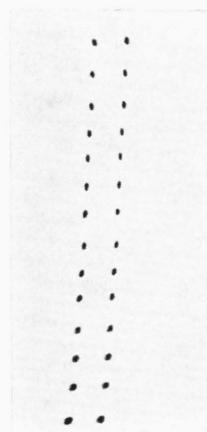


Abb. 12. Verringerung des Streufeldblendenpotentials von 405 (oben) bis 228 V. 4. Aufnahme von oben:
 $U_{\text{SB}} \approx U_{\text{m}} = 370 \text{ V}$. $\delta = 0,061$.

3.3. Dispersion und Auflösungsvermögen

Die Massenlinien von N_2 und CO (Massendifferenz = 0,0113 O^{16} -Einheiten) haben auf der unter ca. 39° gegen die Mittelbahn geneigten Photoplate in der berechneten Bildentfernung einen Abstand von 0,35 mm. Das stimmt mit der berechneten Dispersion überein. Die durch den Elektroden- bzw. Polschuhabstand bedingten maximal zulässigen Öffnungswinkel betragen $2\alpha_{r,\max} \approx 2\alpha_{z,\max} \approx 10^{-2}$. Bei diesen Öffnungswinkeln und offenem Eintrittsspalt ($s' = 0,14 \text{ mm}$) wurde sofort ein Auflösungsvermögen von 2000 bis 3000 gefunden. Für die weiteren Untersuchungen wurden die Divergenzwinkel auf 10^{-3} bis $5 \cdot 10^{-4}$ beschränkt. Bei offenem Eintrittsspalt wurde dann das theoretische Auflösungsvermögen [Gl. (3), $s'' = 0$, $B_{ik} = 0$]

$$R = 100 D_m / s' V_{\text{lat}} \quad (3 \text{ a})$$

von 10 000 erreicht.

Bei den meisten Aufnahmen war der Walzenspalt so weit verkippt, daß er 1/10 des bei offenem Spalt durchgehenden Ionenstroms durchließ, also etwa 0,014 mm weit war. Nach fertiger Justierung sollte bei dieser Spaltweite $R = 10^5$ zu erwarten sein. Bei den engen Spaltweiten wurden während der bisherigen Untersuchungen Linienbreiten gefunden, die einem Auflösungsvermögen von 40 000 bis 60 000 entsprechen (s. Abb. 13). Weitere Spaltverengung bringt noch keine Verbesserung. Um das Auflösungsvermögen bei kleineren Spaltweiten steigern zu können ($s' = 1 \mu$, $R = 10^6$), wird bei der Montage der Polschuhe und Streufeldblenden höherer konstruktiver Aufwand erforderlich sein. Um die maximal zulässigen Öffnungswinkel auszunützen zu können, wird eine Feinbearbeitung der Polschuh- und Elektrodenoberflächen nötig sein.

$x_m = 396 \text{ mm}$	*	*
392	*	*
390	*	*
388	*	*
386	*	*
384	*	*

Abb. 13. Das Dublett $\text{N}_2 - \text{CO}$, in verschiedenen Abständen vom Magnetfeld aufgenommen. $\delta = 0,061$ ($U_a = 140 \text{ V}$), Linienabstand auf der Photoplate: 0,37 mm.

Bei MATTAUCH-HERZOGSchen Massenspektrogrammen mit homogenem Magnetfeld gleicher Größe sind die Dubletts 9-mal enger als im vorliegenden Fall; d. h. zur Erreichung des gleichen Auflösungs-

	$\frac{1}{\sigma^2} = \frac{1}{1-n}$	$\frac{2}{\alpha^2} = \frac{2}{2-c}$	$V_{\text{lat}}^{(r)}$	$100 D_m$	R [Gl. (3a)]
MATTAUCH-HERZOG ⁹	1	1	1	$0,5 a_m$	$0,5 a_m/s'$
OGATA-MATSUDA ²⁰	1	1	1,75	$1,87 a_m$	$1,07 a_m/s'$
EWALD-SAUERMANN ²¹	1	8/3	0,47	$0,5 a_m$	$1,06 a_m/s'$
Verfasser	9	8	0,62	$4,5 a_m$	$7,25 a_m/s'$

Tab. 3.

²⁰ K. OGATA u. H. MATSUDA, Nuclear Masses and Their Determination (Herausg.: H. HINTENBERGER), Pergamon Press, London 1957, S. 202.

²¹ H. EWALD u. G. SAUERMANN, Z. Naturforschg. **11a**, 173 [1956].

vermögens muß bei gleicher Lateralvergrößerung (0,62 : 1, nur mit Toroidkondensator zu erreichen) der Eintrittsspalt 9-mal und bei der Vergrößerung 1 (Zylinderkondensator) 14,4-mal enger gemacht werden.

In Tab. 3 wird das theoretisch (ohne Berücksichtigung der Bildfehler) bei photographischer Registrierung ($s'' = 0$) erreichbare Auflösungsvermögen und die Massendispersion senkrecht zur Strahlrichtung einiger bestehender Apparate verglichen.

Die Arbeit wurde vom Bundesministerium für Atomkernenergie und Wasserwirtschaft, dem der eine von uns (H. W. W.) auch für ein Stipendium zu Dank verpflichtet ist, sowie vom Bund der Freunde der Technischen Hochschule München finanziell unterstützt. Den Herren der Werkstatt des Physikalischen Institutes und der Werkstatt des Institutes für allgemeine Gestaltungstlehre und Maschinenelemente (Direktor: Prof. Dr. G. NIEMANN) sei für die Sorgfalt gedankt, mit der sie die hohe Genauigkeit erfordernden mechanischen Arbeiten durchführten.

Über die Ionenbildung im Vakuum-Hochfrequenzfunkten*

Von J. FRANZEN und H. HINTENBERGER

Aus dem Max-Planck-Institut für Chemie (Otto-Hahn-Institut), Mainz
(Z. Naturforsch. 18 a, 397—409 [1963]; eingegangen am 19. November 1962)

Im Vakuum-Hochfrequenzfunkten nach DEMPSTER entstehen Ionen von allen Elementen der Elektrodensubstanz. Bei den vorliegenden Untersuchungen wurden die Ionen in einem Massenspektrogrammen nach MATTAUCH und HERZOG untersucht, wobei sich zeigte, daß ihre Voltgeschwindigkeiten zwischen Null und einigen tausend Volt liegen. Die photometrische Auswertung der Massenspektren auf den Photoplatten ergab die relativen Häufigkeiten der entstehenden Ionen. Auf Grund der relativ geringen Energie-Durchlaßbreite des Spektrographen war es möglich, den Zusammenhang der Bildungswahrscheinlichkeit der Ionen mit ihrer primären Voltgeschwindigkeit zu messen. Die Häufigkeitsverhältnisse ändern sich stark mit der primären Voltgeschwindigkeit; es wurden Änderungen des Häufigkeitsverhältnisses zweier Ionensorten um einen Faktor 300 gefunden. Von ähnlich großem Einfluß erwies sich die Funkenspannung, die durch den Elektrodenabstand bestimmt wird. Keinen meßbaren Einfluß zeigten Leistung, Impuls- und Pausenlänge der getasteten Hochfrequenz.

I. Einführung

Der Hochfrequenzfunkten nach DEMPSTER^{1, 2} wird in steigendem Maße als einfache Festkörper-Ionenquelle für die Analyse von Metallen und Halbleitern in Massenspektrogrammen benutzt^{3, 4}. Es sind bereits kommerziell hergestellte Massenspektrogrammen mehrerer Firmen mit eingebauten Hochfrequenzfunkten-Ionenquellen erhältlich^{4, 5}, die bei einer angegebenen Nachweisempfindlichkeit von bis zu 10^{-9} g/g (1 ppb) eine Analysengenauigkeit von einem Faktor 3 besitzen. Versuche in diesem Institut, die Analysengenauigkeit durch Eichung des Verfahrens mit Proben bekannter Zusammensetzung zu steigern, führten nicht in gewünschtem Maße zum Erfolg. Es mangelte den einzelnen Aufnahmen an Reproduzier-

barkeit. Bei aufeinanderfolgenden Analysen traten trotz sorgfältiger Konstanthaltung aller äußeren Bedingungen mittlere Abweichungen der Analysenergebnisse nach oben und unten um einen Faktor 1,2 bis 4 je nach Element auf. Auf der Suche nach den Ursachen dieser mangelnden Reproduzierbarkeit wurde beobachtet, daß die Nachbeschleunigungsspannung wegen der großen zeitlichen Schwankungen des Ionenstroms aus dem Funken und den hohen Spitzenbelastungen in wechselndem Maße zusammenbrach. Es lag deshalb die Vermutung nahe, daß eine Änderung der Beschleunigungsspannung zu einer Änderung der Analyse führen könnte. Da der Massenspektrograph als Energiefilter wirkt und nur Ionen einer bestimmten Energie durchläßt, bedeutet eine Verringerung der Nachbeschleunigungsspannung, daß

* Ergebnisse der Dissertation J. FRANZEN, Mainz (D 77).

¹ A. J. DEMPSTER, Amer. Phil. Soc. 75, 755 [1935].

² A. J. DEMPSTER, Atomic Energy Commission Paper MDDC-370, April 1946.

³ R. M. ELLIOT, R. D. CRAIG u. G. A. ERROCK, The Analysis of Solids by Mass Spectrometry. In: Instruments and Measurements, Proc. 5. Int. Instruments and Measurements Conf., Sept. 13—16, 1960, Stockholm, Sweden. Vol. 1. Automatic

Process Control. Academic Press, New York und London 1961, S. 271/79.

⁴ C. F. ROBINSON, G. D. PERKINS u. N. W. BELL, A Mass Spectrometer System for Materials Research. Wie unter ³, S. 260 bis 270.

⁵ R. D. CRAIG, G. A. ERROCK u. J. D. WALDRON, Advances in Mass Spectrometry, Pergamon Press, London 1959, S. 136.