MAX-PLANCK-INSTITUT FÜR PLASMAPHYSIK

GARCHING BEI MÜNCHEN

Aufbau und Erprobung eines mehrfach fokussierenden Flugzeitmassenspektrometers

Construction and Performance of a Multiple Focusing Time of Flight Mass Spectrometer

G.-H. Oetjen, W.P.Poschenrieder

IPP 9/15 Januar 1974

Die nachstehende Arbeit wurde im Rahmen des Vertrages zwischen dem Max-Planck-Institut für Plasmaphysik und der Europäischen Atomgemeinschaft über die Zusammenarbeit auf dem Gebiete der Plasmaphysik durchgeführt.

IPP 9/15

G.-H. Oetjen
W.P. Poschenrieder

Construction and Performance of a Multiple Focusing Time of Flight Mass Spectrometer

January 1974 (in German)

Abstract

A new type of time of flight mass spectrometers (T.O.F.M.S.) achieves first order energy- and directional focusing in time and space by combining linear drift spaces and electrical sector fields. The theory was extended to second order effects. Aberrations in focusing as well as the mass resolution were calculated as function of the energy acceptance and the entrance angle.

A multiple-focusing T.O.F.M.S. with a flight path of 157 cm was constructed and aberrations in focusing were found to be in good agreement with the second order theory. For an energy acceptance of $\frac{\Delta E}{E} = 10\%$, radial and axial entrance angle of 2.5°, and a primary ionpuls width of 65 ηsec a mass resolution of 150 was obtained.

The advantages of the multiple-focusing T.O.F.M.S., such as large energy acceptance and optimal, absolute sensitivity are discussed and compared with linear and focusing T.O.F.M.S. of different design, and a quadrupol and magnetic sector field spectrometer as well as a number of favorable applications for the multiple focusing T.O.F.M.S. are suggested.

Zusammenfassung:

Eine neue Klasse von Flugzeitmassenspektrometern (F.M.S.) erreicht zeitliche und räumliche Energie- und Richtungsfokussierung 1. Ordnung durch geeignetes Hintereinanderschalten von linearen Driftstrecken und elektrischen Sektorfeldern. Die Theorie wurde auf die Effekte 2. Ordnung erweitert und die Fokussierungsfehler sowie die m/e-Auflösung als Funktion der Energieakzeptanz und der Eintrittswinkel ins Spektrometer berechnet.

Es wurde ein mehrfach fokussierendes F.M.S. mit 157 cm Flugstrecke aufgebaut und die in der Näherung 2. Ordnung gegenüber der 1. Ordnung auftretenden Fokussierungsfehler innerhalb der Meßgenauigkeit bestätigt. Bei einer Energieakzeptanz von $\Delta\frac{E}{E_o}$ = 10 %, radialen und axialen Eintrittswinkeln von 2,5°, und einer primären Ionenpulsdauer von 65 nsec wird eine m/e-Auflösung von 150 erreicht.
Die Vorteile des mehrfach fokussierenden F.M.S., hohe Energieakzeptanz und optimale, absolute Empfindlichkeit, werden im Vergleich mit einem linearen F.M.S., anderen fokussierenden F.M.S. und den beiden meist verwendeten Massenspektrometern, dem Quadrupol und dem magnetischen Sektorfeldspektrometer, dargestellt. Es werden Anwendungungen beschrieben, bei denen der Einsatz des mehrfach fokussierenden F.M.S. Vorteile bringt.

Inhalt :

1. Einleitung

2. Zeitliche und räumliche Fokussierungen

3. Berechnung der zeitlichen und räumlichen Fokussierungsfehler und der Auflösung R in der Näherung 2.Ordnung

3.1 Berechnung der zeitlichen Fokussierungsfehler
3.2 Berechnung der Massenauflösung R in der 2. Ordnung
3.3 Berechnung der räumlichen Fokussierungsfehler

4. Aufbau des Toroidkondensators

5. Justierung des Spektrometers

6. Messungen zur räumlichen Fokussierung

6.1 Messungen zur räumlichen Richtungsfokussierung
6.2 Messungen zur räumlichen Energiefokussierung

7. Messungen zur zeitlichen Fokussierung

7.1 Messungen zur zeitlichen Energiefokussierung
7.2 Messungen zur zeitlichen Richtungsfokussierung

8. Vergleich mit einem linearen Flugzeitspektrometer gleicher Länge

9. Massen- und Energieauflösung des Spektrometers

9.1 m/e-Auflösung R
9.2 Energieauflösung des Spektrometers

10. Vergleich mit anderen Massenspektrometern

10.1 Vergleich mit anderen fokussierenden F.M.S.
10.2 Vergleich mit dem Quadrupol und dem magnetischen Sektorfeldspektrometer

11. Anwendungsmöglichkeiten aus dem Bereich der Oberflächen- und Plasmaphysik

11.1 Anwendungsmöglichkeiten als Massenanalysator mit großer Energieakzeptanz
11.2 Anwendungsmöglichkeiten als Massen- und Energieanalysator
11.3 Anwendungen als Koinzidenzspekzrometer

12. Schlußdiskussion

Anhänge:

Anhang 1: Ionenquelle, Herstellung der Ionenpakete und Berechnung ihrer Länge

Anhang 2: Ionennachweis und Aufnahme des Massenspektrums

Anhang 3: Vakuumsystem

1. Einleitung

Ein Ionenstrahl wird durch drei Größen charakterisiert: Die spezifische Masse $^m/_e$ der Ionen, ihre Energie oder eine andere mit der Geschwindigkeit verknüpfte Größe und den Strom jeder einzelnen Komponente.
Um in einer Massenanalyse den Strom als Funktion der spezifischen Masse aufnehmen zu können, benötigt man ein dispersives Element. Als solches kommt in Frage das elektrische Feld mit Energiedispersion, das magnetische Feld mit Impulsdispersion und das HF Feld mit Zeitdispersion. Da die Trennung in all diesen Feldern eine Funktion sowohl der Masse als auch der Geschwindigkeit ist, muß der Einfluß einer Energiestreuung ausgeschaltet werden. Dazu gibt es zwei Wege: Entweder kann ein Strahl genügend konstanter Energie hergestellt und in nur einem dispersiven Feld analysiert werden, oder der Ionenstrahl muß zwei verschiedenartige,dispersive Felder durchlaufen.
Spektrometer, die zur Massenaufspaltung ein statisches, elektrisches oder magnetisches Feld benutzen, fallen unter den Begriff der statischen, solche die ein HF Feld zur Massenaufspaltung benutzen, unter den Begriff der dynamischen Massenspektrometer.
Die Entwicklung der statischen Massenspektrographen begann mit dem Parabelspektrographen von Thomson 1913 /1,2/. Im Parabelspektrograph wird ein paralleler Ionenstrahl durch ein elektrisches und ein überlagertes, paralleles, magnetisches Feld analysiert. Auf einer senkrecht zum Strahl stehenden Photoplatte entsteht für jedes $^m/_e$ ein Parabelast. Die verschiedenen Punkte eines Astes entsprechen den Geschwindigkeiten dieser Ionenart. Da in der Massenspektroskopie oft nur die spezifische Masse der Ionen, nicht aber ihre Geschwindigkeit interessiert, könnte bei Vereinigung aller Ionen einer Masse mit verschiedenen Geschwindigkeiten an einem Punkt ein wesentlich intensiveres Bild entstehen.
Aston hat 1919 /3/ die Geschwindigkeitsfokussierung durch Hintereinanderschalten von einem elektrischen und einem magnetischen Feld erreicht. Die Felder stehen senkrecht zueinander. Ein parallel in das elektrische Feld eintretender Ionenstrahl wird nach Energien aufgespalten. Durch geschicktes Ausnützen der Impulsdispersion des anschließenden Magnetfeldes werden die Ionen einer Masse mit verschiedenen Geschwindigkeiten in einer Linie auf der Photoplatte vereint.

In die beiden,eben beschriebenen Spektrographen muß ein durch Ausblenden parallel gemachter Ionenstrahl eingeschossen werden (Lochkamera). Dadurch wird die Intensität des analysierten Strahles stark verringert.

Dempster hat 1918 /4/ in seinem Spektrographen durch radiale Richtungsfokussierung in einem 180° Magnetfeld alle Ionen einer Masse mit verschiedenen,radialen Eintrittsrichtungen ins Spektrometer auf einer Linie fokussiert und erreichte dadurch eine hohe Intensität des analysierten Ionenstrahls. In diesem Spektrographen gab es jedoch keine Geschwindigkeitsfokussierung, so daß wegen der Anfangsenergie der Ionen keine hohe Auflösung erreicht wurde.
Das erste statische Massenspektrometer mit Doppelfokussierung (Geschwindigkeits- und radialer Richtungsfokussierung) haben Mattauch und Herzog /5/ 1934 entworfen. Mit einem weiterentwickelten Gerät dieser Art wurden höchste Auflösungen ($\frac{m}{\Delta m}$ = 100 000) erreicht. Damit war die statische Massenspektroskopie auf einem gewissen Höhepunkt angelangt.
Die Ausdehnung der Richtungsfokussierung auch auf die axiale Richtung wurde von Herzog 1953 /6/ durch Verwendung von elektrischen Toroidfeldern und inhomogenen Magnetfeldern erreicht.

Flugzeitmassenspektrometer (F.M.S.) gehören zur Klasse der dynamischen Spektrometer, deren Zeit nach 1945, begünstigt durch die kriegsbedingte Entwicklung in der Elektronik, anbrach.
Die ersten F.M.S. wurden von Stephens /7/ 1946, Cameron und Eggers /8/ 1948 und Keller /9/ 1949 gebaut.
In der einfachsten Form der F.M.S. läuft ein um gleiche Energie oder gleichen Impuls beschleunigtes Ionenpaket durch eine feldfreie, lineare Driftstrecke. Dabei separiert sich das ursprüngliche Ionenpaket zeitlich in Teilpakete nach der spezifischen Masse $^{m}/e$.
Der besondere Vorteil der F.M.S. gegenüber anderen Massenspektrometern liegt in ihrer prinzipiell höheren Empfindlichkeit. Diese beruht darauf, daß alle entstandenen Teilpakete mit verschiedenen $^{m}/e$ nacheinander zum Detektor gelangen und nachgewiesen werden. In allen anderen Spektrometern, die einen "Scan" erfordern, kann jeweils nur eine Masse des gesamten Ionenstrahls nachgewiesen werden. Alle anderen Massen gehen für den Nachweis verloren. Diese speziell hohe, absolute Empfindlichkeit hat Müller /10/ eindrucksvoll in der "FIM-Atom-Probe" durch Nachweis einzelner Ionen dargestellt.

Die F.M.S. fanden in der Anfangszeit ihrer geringen Auflösung wegen nur wenig Verbreitung. Einer der Gründe für die unbefriedigende Auflösung war die Anfangsenergiestreuung der Ionen der für ein F.M.S. erforderlichen Pakete. Sie läßt das Ionenpaket einer Masse auf dem Weg durch das Spektrometer langsam auseinanderlaufen. Begrenzte Abhilfe schufen hier erst Wiley und McLaren /11,12/ durch die Zweifeldionenquelle mit dynamischer Fokussierung ("time-lag- and space-focusing"). Die Verwendung dieser Ionenquelle ist jedoch an bestimmte Voraussetzungen gebunden: Die Ionisation muß im feldfreien Raum stattfinden, die Anfangsenergie darf 1 bis 2 eV nicht überschreiten. Außerdem widersprechen sich die beiden Fokussierungsbedingungen, so daß mit einem Kompromiß der beiden gearbeitet werden muß.
Durch Anfügung statischer Felder mit Energie- oder Impulsdispersion wurde zuweilen versucht, die Auflösung des F.M.S. zu verbessern, ohne daß dabei die fokussierenden Eigenschaften solcher Felder ausgenutzt wurden. Verglichen mit dem Stand statischer, mehrfach fokussierender Massenspektrometer muten solche Versuche eher als ein Rückschritt an.
Ein F.M.S. mit Fokussierungseigenschaften, die denen des statischen Instruments von Herzog /6/ entsprechen, wird von Poschenrieder /13, 14/ beschrieben. Er gibt Wege zur zeitlichen und räumlichen Energie- und Richtungsfokussierung 1. Ordnung an.

2. Zeitliche und räumliche Fokussierungen

Bei beiden Arten von F.M.S., dem mit Beschleunigung der Ionen um gleichen Impuls und dem mit Beschleunigung der Ionen um gleiche Energie, wird die zeitliche Energiefokussierung auf sehr ähnlichem Wege erreicht /13, 14/. Im Weiteren wird ein Spektrometer mit Beschleunigung um gleiche Energie behandelt.

> Die zeitliche Energiefokussierung bewirkt, daß jedes Massenpaket trotz der Anfangsenergiestreuung der Ionen am Detektor wieder die ursprüngliche Länge hat. Selbstverständlich bleiben die Pakete der verschiedenen $^{m}/e$ getrennt. Die zeitliche Energiefokussierung bezieht sich also immer nur auf eine Masse.

Sie beruht auf folgendem Prinzip:
In einem Spektrometer mit Beschleunigung um gleiche Energie wird ein Ion mit kleinerer als der mittleren Anfangsenergie eine lineare Driftstrecke langsamer durchlaufen, als ein Ion gleicher Masse der mittleren Anfangsenergie, d.h., es hält sich länger in der linearen Driftstrecke auf.
In einem elektrischen Sektorfeld werden Ionen entsprechend ihren Energien Bahnen zugeordnet, die massenunabhängig sind. Stellt man das Potential im elektrischen Sektorfeld so ein, daß die Ionen der mittleren Anfangsenergie auf der kreisförmigen Mittelbahn laufen, so laufen Ionen mit größerer als der mittleren Anfangsenergie auf weiter außen gelegenen und damit längeren und Ionen mit kleinerer als der mittleren Anfangsenergie auf weiter innen im Feld gelegenen und damit kürzeren Bahnen. Außerdem laufen die Ionen mit größerer als der mittleren Anfangsenergie auf weiter außen gelegenen Bahnen auf ein höheres Potential hinauf und werden dadurch abgebremst. Ionen mit niedrigerer als der mittleren Anfangsenergie werden entsprechend beschleunigt. Aufgrund der kürzeren Weglängen und der Beschleunigung im Sektorfeld halten sich Ionen mit niedrigerer als der mittleren Anfangsenergie gegenüber denen mit mittlerer Anfangsenergie kürzer im Sektorfeld auf.
Die Zeitdifferenzen auf der linearen Driftstrecke und im Sektorfeld können sich also kompensieren.
Ionen gleicher Masse und verschiedener Anfangsenergie kommen also in einer geeigneten Kombination von linearen Driftstrecken und elektrischen Sektorfeldern zur gleichen Zeit am Detektor an. Zur Erklärung der Fokussierungsbedingungen werden nach Abb. 1 die folgenden Größen eingeführt:

ϕ_o = Ablenkwinkel zwischen den effektiven Feldgrenzen

r_o = radialer Mittelradius im Toroidkondensator

R_o = axialer Mittelradius im Toroidkondensator

c = Verhältnis von radialem zu axialem Mittelradius = $\frac{r_o}{R_o}$

$p^2 = 2 - c^2; \qquad q^2 = c$

$u = \frac{r - r_o}{r_o}$ = relative, radiale Koordinate

$v = \frac{z - z_o}{r_o}$ = relative, axiale Koordinate

α = radialer Winkel gegen die Mittelbahn

β = axialer Winkel gegen die Mittelbahn

g_r = Abstand des radialen, räumlichen Fokussierungspunktes von der effektiven Feldgrenze

g_a = Abstand des axialen, räumlichen Fokussierungspunktes von der effektiven Feldgrenze

$g = g_r = g_a$

d = Summe der linearen Driftstrecken im Spektrometer

$\delta = \frac{\Delta E}{E_o} = \frac{\Delta U}{U_o}$ = relative Änderung der Ionenenergie bzw. der Beschleunigungsspannung.

Die Zahlen am Anfang und Ende der Driftstrecken, des Kondensatorfeldes und der Randfelder werden zur Indizierung der Bahnkoordinaten gebraucht.

Es bedeutet (Abb. 1):

0	Anfang der ersten, linearen Driftstrecke (Eintrittsspalt)
1	Ende der ersten, linearen Driftstrecke (vor dem Eingangsrandfeld)
2	Anfang des Toroidfeldes (nach dem Eingangsrandfeld)
3	Ende des Toroidfeldes (vor dem Ausgangsrandfeld)
4	Anfang der zweiten, linearen Driftstrecke (nach dem Ausgangsrandfeld)
5	Ende der zweiten, linearen Driftstrecke (Multiplierеingang)

u_o bedeutet also z.B. die halbe radiale, v_o die halbe axiale Spaltbreite.

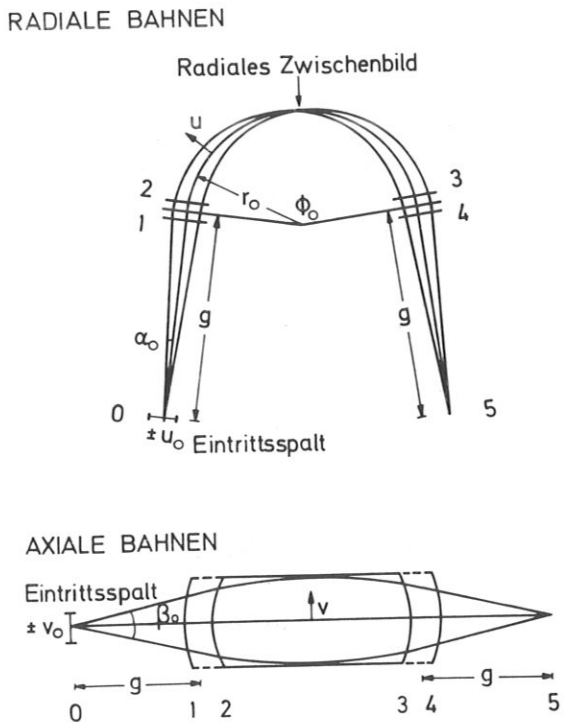


Abb. 1: Darstellung der geometrischen Größen des Kondensators. Die Zahlen geben die Indizierung der Bahnkoordinaten am entsprechenden Ort an.

Die Bedingung für zeitliche Energiefokussierung am Detektor folgt nach Poschenrieder aus der Gleichung für die Flugzeitdispersion 1. Ordnung im Spektrometer: Der Faktor, der bei der relativen Energieänderung δ steht, muß null sein. Daraus ergibt sich:

$$\text{Gl. (12) /14/} \qquad \frac{d}{4} = r_o \left[\left(\frac{1}{p^2} - \frac{1}{4} \right) \phi_o - \frac{\sin p\phi_o}{p^3} \right]$$

Aus derselben Gleichung für die Flugzeitdispersion 1. Ordnung im Spektrometer ergibt sich die Bedingung für die zeitliche Richtungsfokussierung.

> Zeitliche Richtungsfokussierung bedeutet, daß die Flugzeit der Ionen von der Einschußrichtung ins Spektrometer unabhängig ist.

Die Bedingung lautet:

Gl.(9) /14/ $$g_r = \frac{u_o\, r_o}{\alpha_o} = \frac{r_o}{p}\, tg\, (180^o - \frac{p\phi_o}{2})$$

Gl.(9) /14/ ist gleichzeitig die Bedingung für räumliche Energiefokussierung.

> Räumliche Energiefokussierung bewirkt, daß Ionenstrahlen mit verschiedenen Anfangsenergien räumlich wieder an einem Punkt (dem Detektor) zusammenlaufen. Ein System mit dieser Eigenschaft ist dispersionsfrei.

Gl.(9) /14/ ist außerdem die Bedingung für radiale, räumliche Richtungsfokussierung.

> Räumliche Richtungsfokussierung bewirkt, daß Ionenstrahlen mit verschiedenen Eintrittsrichtungen ins Spektrometer räumlich wieder an einem Punkt (dem Detektor) zusammenlaufen.

Ist außer Gl.(9) /14/ auch

Gl.(23) /14/ $$g_r = g_a = \frac{r_o}{p}\, tg\, (180^o - \frac{p\phi_o}{2}) = \frac{r_o}{2 - p^2}\, cot\, \frac{\sqrt{2 - p^2}}{2}\, \phi_o$$

erfüllt, so besteht radiale und axiale, räumliche Richtungsfokussierung, d.h. das System bildet stigmatisch ab.
Bestände die lineare Driftstrecke d im Spektrometer nur aus den beiden linearen Driftstrecken g vor und hinter dem Kondensator, würde ein Ionenpaket, das im Eintrittsspalt entsteht, räumlich und zeitlich auf den Detektor fokussiert. Da eine Erzeugung von Ionenpaketen im Eintrittsspalt nicht immer zu verwirklichen ist (siehe Anhang 1 S.37), wird in die lineare Driftstrecke d noch eine kurze Driftstrecke a einbezogen, die zeitlich vom Toroidfeld kompensiert wird. Diese kann auch dazu dienen, den Detektor hinter den Punkt der stigmatischen Abbildung zu fahren, falls dort ein Austrittsspalt eingesetzt werden soll. Damit gilt $d = 2\, g + a$.

Der radiale Mittelradius wird aus Gründen der angestrebten Auflösung und der Begrenzung der Dimensionen der Apparatur auf $r_o = 20$ cm festgelegt. Dann wird für die Geometrie ohne axiales Zwischenbild aus Gl.(23) /14/ $c = f\, (\phi_o)$ bestimmt und in Gl.(12) /14/ und Gl.(9) /14/ eingesetzt. Über die Beziehung $d = 2\, g + a$ wird aus den beiden letztgenannten Gleichungen ϕ_o berechnet.
Es ergeben sich folgende Zahlenwerte:

$$\phi_o = 164{,}4^o$$
$$c = 0{,}253$$
$$d = 2\, g_r + a = (90 + 5)\ cm.$$

Die Auswertung erfolgte graphisch.

Der maximale, radiale und axiale Eintrittswinkel ins Spektrometer ergibt sich aus g und dem Plattenabstand sowie der Plattenhöhe des Kondensators (Aufbau des Kondensators siehe Abschnitt 4) zu $\alpha_o = \beta_o = \pm 2{,}2 \times 10^{-2}$.
Im folgenden sollen nun die zeitlichen und räumlichen Fokussierungsfehler berechnet werden, die durch Berücksichtigung von Termen 2. Ordnung in u_o, v_o, α_o, β_o und δ gegenüber den angegebenen Fokussierungseigenschaften entstehen.

3. Berechnung der zeitlichen und räumlichen Fokussierungsfehler und der Auflösung R in der Näherung 2. Ordnung

3.1 Berechnung der zeitlichen Fokussierungsfehler

In der Näherung 2. Ordnung ist das Potential im Toroidkondensator nach Wollnik /15/

$$\text{Gl.1} \qquad \varphi(u,v) = -F_o r_o \left(u - \frac{1\,(1+c)}{2}\, u^2 + \frac{c}{2} v^2\right)$$

In Gl.1 ist F_o die radiale Feldstärke auf der Mittelbahn. Das Potential auf der Mittelbahn ist gleich null gesetzt. Tritt ein einfach geladenes Ion der Energie $\frac{m\,v_g^2}{2}\,(1+\delta)$ in den Kondensator ein, so ist seine Geschwindigkeit im Feld:

$$\text{Gl.2} \qquad v_F = v_g \left[1 + \frac{\delta}{2} - u + \frac{c}{2}(u^2 - v^2) - \frac{\delta^2}{8} - \delta\frac{u}{2}\right]$$

Die Länge eines Wegelementes ds, das gegen die Mittelbahn um den radialen Winkel α und den axialen Winkel β geneigt ist, beträgt in Abhängigkeit des Ablenkwinkels $\emptyset$:

$$\text{Gl.3} \qquad ds = \frac{r\, d\emptyset_o}{\cos\alpha \cos\beta}\,; \qquad\qquad r = r_o\,(1+u)$$

Aus Gl.2 und 3 ergibt sich die differentielle Flugzeit im Toroidfeld:

$$\text{Gl.4} \qquad dt_T = \frac{r_o}{v_g}\, d\emptyset \left[1 - \frac{\delta}{2} + 2\,u(\emptyset) + \left(2 - \frac{c}{2}\right) u^2(\emptyset) + \frac{c}{2} v^2(\emptyset) + \frac{3}{8}\delta^2 - 2\delta\, u(\emptyset) + \frac{\alpha^2}{2}(\emptyset) + \frac{\beta^2}{2}(\emptyset)\right]$$

In Gl.4 sind die Koordinaten u, v, α und β Funktionen des Ablenkwinkels $\emptyset$. Der funktionale Zusammenhang wird durch die Bahngleichungen in der Näherung 2.Ordnung nach Wollnik /15/ gegeben:

$$\text{Gl.5} \qquad u^{II}(\emptyset) = u_2 D_u + \alpha_2 D_\alpha + \delta D_\delta + u_2^2 D_{uu} + u_2\alpha_2 D_{u\alpha} + u_2\delta D_{u\delta} + \alpha_2^2 D_{\alpha\alpha} + \alpha_2\delta D_{\alpha\delta} + \delta^2 D_{\delta\delta} + v_2^2 D_{vv} + v_2\beta_2 D_{v\beta} + \beta_2^2 D_{\beta\beta}$$

$$v^{II}(\emptyset) = v_2 D_v + \beta_2 D_\beta + v_2 u_2 D_{vu} + v_2\alpha_2 D_{v\alpha} + v_2\delta D_{v\delta} + \beta_2 u_2 D_{\beta u} + \beta_2\alpha_2 D_{\beta\alpha} + \beta_2\delta D_{\beta\delta}$$

$$\alpha^{II}(\emptyset) = u_2 D'_u + \alpha_2 D'_\alpha + \delta D'_\delta + u_2^2 D'_{uu} + u_2\alpha_2 D'_{u\alpha} + u_2\delta D'_{u\delta} + \alpha_2^2 D'_{\alpha\alpha} + \alpha_2\delta D'_{\alpha\delta} + \delta^2 D'_{\delta\delta}$$

$$\beta^{II}(\emptyset) = v_2 D'_v + \beta_2 D'_\beta + v_2\alpha_2 D'_{v\alpha} + v_2\delta D'_{v\delta} + \beta_2 u_2 D'_{\beta u} + \beta_2\alpha_2 D'_{\beta\alpha} + \beta_2\delta D'_{\beta\delta}$$

Die Koeffizienten D_{ij}, die aus trigonometrischen Funktionen der Argumente $p\emptyset_o$ und $q\emptyset_o$ bestehen, werden in /16/ abgeleitet. Spätere Korrekturen von Wollnik /17/ und Matsuda /18/ wurden für die Berechnung berücksichtigt. Die Koordinaten u, v, α und β sind nach Abb. 1 - Abschnitt 2 indiziert. Der Index 2 in Gl.5 bedeutet also, daß die Bahnen noch nicht mit den Eingangsrandfeldtermen korrigiert sind. Die Gl.5 wird in Gl.4 eingesetzt. Da v, α und β in Gl.4 nur quadratisch vorkommen, fallen alle Terme der 2.Ordnung aus Gl.5 weg. Nach Matsuda /18/ wird das Eingangsrandfeld durch die folgenden Transformationen ausgedrückt:

Gl.6 $u_2 = u_1 + \frac{u_1^2}{2}$ $\qquad \alpha_2 = \alpha_1 - 2\, u_1 \alpha$

$v_2 = v_1$ $\qquad \beta_2 = \beta_1 + u_1 \beta_1$

Außerdem ist der Zusammenhang zwischen den Eintrittskoordinaten ins Randfeld und der Winkeldivergenz in axialer und radialer Richtung zu berücksichtigen:

Gl.7 $u_1 = u_o + \alpha_o \frac{g}{r_o}$; $\quad v_1 = v_o + \beta_o \frac{g}{r_o}$; $\quad \alpha_1 = \alpha_o$; $\quad \beta_1 = \beta_o$

Integriert man Gl.4 unter Berücksichtigung von Gl.5, Gl.6 und Gl.7 über den Ablenkwinkel $\emptyset$, erhält man die Flugzeit im Sektorfeld in der Näherung 2.Ordnung als Funktion des Ablenkwinkels $\emptyset_o$, der Anfangskoordinaten u_o, v_o, α_o und β_o sowie des relativen Energieunterschiedes δ im Ionenstrahl. Subtrahiert man davon die Flugzeit eines Ions mit $\delta = 0$ auf der Mittelbahn, so erhält man die Flugzeitdispersion im Sektorfeld Δt_T. Diese wird in Gl.11 angegeben.
Die Rechnung berücksichtigt das Eingangsrandfeld durch die Veränderung der Koordinaten nach Gl.6. Nicht berücksichtigt wird die Flugzeitdispersion im Randfeld selber. Da die Koordinatenänderungen durch das Randfeld kleine Größen 2.Ordnung sind, und die Ausdehnung des Randfeldes zusätzlich klein gegen die des Sektorfeldes ist, darf diese Vernachlässigung gemacht werden. Genauere Betrachtungen von Poschenrieder /58/ kommen zum gleichen Ergebnis.

Um die Flugzeitdispersion im ganzen Spektrometer zu errechnen, werden jetzt die linearen Driftstrecken der Länge $\frac{d}{2}$ vor und hinter dem Toroidkondensator betrachtet. Die Flugzeitdifferenz auf der linearen Driftstrecke $\frac{d}{2}$ zwischen einem Ion der Energie $\frac{mv_g^2}{2}(1+\delta)$ mit den Winkeln α und β gegen die Mittelbahn und einem Ion der Energie $\frac{mv_g^2}{2}$ auf der Mittelbahn beträgt:

Gl.8 $$\Delta t_d = \frac{d}{2v_g}\left(\frac{1}{(1+\delta)^{1/2} \cos\alpha \cos\beta} - 1 \right)$$

Die Entwicklung in der 2.Ordnung ergibt

Gl.9 $$\Delta t_d = \frac{d}{2v_g}\left(\frac{\alpha^2 + \beta^2}{2} - \frac{\delta}{2} + \frac{3}{8}\delta^2 \right)$$

Für die Driftstrecke (Abb.1) vor dem Sektorfeld ist $\alpha = \alpha_o$ und $\beta = \beta_o$ und für die Driftstrecke nach dem Sektorfeld ist $\alpha = \alpha_4$ und $\beta = \beta_4$ zu setzen:

Gl.10 $$\Delta t_d = \frac{d}{2v_g}\left(\frac{\alpha_o^2 + \alpha_4^2 + \beta_o^2 + \beta_4^2}{2} - \delta + \frac{3}{4}\delta^2 \right)$$

Aus den nach Matsuda /18/ verbesserten Übergangsmatrizen von Wollnik /17/ können α_4^2 und β_4^2 entnommen werden. In dieser Näherung geht in die beiden Quadrate das Randfeld am Ausgang des Kondensators nicht mehr ein, da die Anteile der Randfeldterme in α_4 und β_4 schon kleine Größen 2.Ordnung sind.
Bildet man nun aus Gl.4 die Flugzeitdispersion im Sektorfeld und addiert die der beiden Driftstrecken (Gl.10) sowie die hier ebenfalls eingehende Länge des Ionenpaketes Δt_i (Anhang 1), so erhält man den gesamten zeitlichen Bildfehler zu:

Gl.11 $$\Delta t = \Delta t_T + \Delta t_d + \Delta t_i$$

$$\Delta t = \frac{1}{v_g}\Big[2\,|u_o A| + 2\,|\alpha_o B| + |u_o^2 C| + 2\,|u_o \alpha_o D| + 2\,|u_o \delta E| + |\alpha_o^2 F| + 2\,|\alpha_o \delta G| + |\delta^2 H| + |v_o^2 J| + 2\,|v_o \beta_o K| + |\beta_o^2 L| \Big] + \Delta t_i$$

In Gl.11 wurden folgende Abkürzungen eingeführt: (Integrationsgrenzen sind 0 und ϕ_o)

$$A = r_o \int (2D_u - 4J_\alpha D_\alpha)\, d\phi$$

$$B = r_o \int (-4\frac{g}{r_o} J_\alpha D_\alpha)\, d\phi$$

$$C = r_o \int (D_u + 2D_{uu} + \frac{D_u'^2}{2} + (2 - \frac{c}{2}) D_u^2)\, d\phi + d\,\frac{D_u'^2}{4}$$

$$D = r_o \int (\frac{g}{r_o} D_u + 2D_{u\alpha} + D_u'D_\alpha' + (4-c)D_uD_\alpha + \frac{g}{r_o}(2D_{uu} + \frac{D_u'^2}{2} + (2 - \frac{c}{2})D_u^2))\, d\phi$$

$$+ \frac{d}{2}(\frac{g}{r_o} D_u'^2 + D_u'D_\alpha')$$

$$E = r_o \int (2D_{u\delta} - 2D_u + D_u'D_\delta' + (4-c)D_uD_\delta)\, d\phi + \frac{d}{2} D_u'D_\delta'$$

$$F = r_o \int (\frac{g^2}{r_o^2}(2D_{uu} + D_u + \frac{D_u'^2}{2} + (2 - \frac{c}{2}) D_u^2) + \frac{g}{r_o}(2D_{u\alpha} + D_u'D_\alpha' + (4-c)D_uD_\alpha)$$

$$+ (2D_{\alpha\alpha} + \frac{D_\alpha'^2}{2} + (2 - \frac{c}{2}) D_\alpha^2))\, d\phi + \frac{d}{2}(\frac{g^2}{2r_o^2} D_u'^2 + \frac{D_\alpha'^2}{2} + \frac{g}{r_o} D_u'D_\alpha' + \frac{1}{2})$$

$$G = r_o \int (\frac{g}{r_o}(2D_{u\alpha} - 2D_u + D_u'D_\alpha' + (4-c)D_uD_\alpha) + 2D_{\alpha\delta} - 2D_\alpha + D_\alpha'D_\delta' + (4-c)D_\alpha D_\delta)\, d\phi$$

$$+ \frac{d}{2}(\frac{g}{r_o} D_u'D_\delta' + D_\alpha'D_\delta')$$

$$H = r_o \int (2D_{\delta\delta} - 2D_\delta + \frac{3}{8} + \frac{D_\delta'^2}{2} + (2 - \frac{c}{2}) D_\delta^2)\, d\phi + \frac{d}{2}(\frac{3}{4} + \frac{D_\delta'^2}{2})$$

$$I = r_o \int (2D_{vv} + \frac{D_v'^2}{2} + \frac{c}{2} D_v^2)\, d\phi + \frac{d}{2}\,\frac{D_v'^2}{2}$$

$$K = r_o \int (2\frac{g}{r_o}(2D_{vv} + \frac{D_v'^2}{2} + \frac{c}{2} D_v^2) + 2D_{v\beta} + D_v'D_\beta' + \sqrt{c}\, D_vD_\beta)\, d\phi + \frac{d}{2}(D_v'D_\beta' + \frac{g}{r_o} D_v'^2)$$

$$L = r_o \int (\frac{g^2}{r_o^2}(2D_{vv} + \frac{D_v'^2}{2} + \frac{c}{2} D_v^2) + \frac{g}{r_o}(2D_{v\beta} + D_v'D_\beta' + \sqrt{c}\, D_vD_\beta) + 2D_{\beta\beta} + \frac{D_\beta'^2}{2} + \frac{c}{2} D_\beta^2)\, d\phi$$

$$+ \frac{d}{2}(\frac{g}{r_o} D_v'D_\beta' + \frac{D_\beta'^2}{2} + \frac{g^2}{2r_o^2} D_v'^2 + \frac{1}{2})$$

Um das maximale Δt zu finden, wurden die Beträge der einzelnen Summanden addiert. Da alle Koordinaten mit beiden Vorzeichen gleichberechtigt vorkommen, sind die Summanden, bei denen das Vorzeichen positiv und negativ sein kann, mit einem Faktor 2 multipliziert worden. In Gl.11 ist die Fokussierungsbedingung aus /14/ schon eingesetzt. Damit besteht B nur noch aus einem Randfeldterm. (J_α s.Gl.14,Abschn.4). $\alpha_o B$ hat die Wirkung einer Dispersionslinse und kann durch Veränderung von g um 5/1000 kompensiert werden. Ein linearer Fehler kommt also nur von der Spaltweite $\pm u_o$. In anderen geometrischen Anordnungen von Sektorfeldern und Driftstrecken ist es prinzipiell möglich, auch diesen Fehler zu kompensieren /14/.

Die Berechnung der Zahlenwerte der Koeffizienten A bis L wurde auf der Rechenanlage durchgeführt und ergab:

A = - 16,692	G = - 5,160
B = 3,897	H = 64,946
C = 18,901	I = 4,816
D = 23,023	K = 48,546
E = - 31,202	L = 78,739
F = - 5,160	Δt_i = 65 nsec (Ionenpaketlänge aus Anhang 1)

Die Koeffizienten haben die Dimension einer Länge. Mit ihnen läßt sich der Einfluß der verschiedenen Parameter ermitteln. Der Fehler der Spaltweite u_o geht linear ein und wurde schon in /14/ diskutiert. Ferner erweisen sich die Fehler von $u_o\alpha_o$, $u_o\delta$, $\alpha_o\delta$

und v_o^2 als vernachlässigbar. Damit verbleiben die Fehler von $\delta^2, \alpha_o^2, \beta_o^2$ und $v_o \beta_o$, im folgenden mit $\delta_F^2, \alpha_F^2, \beta_F^2$ und $(v_o \beta_o)_F$ bezeichnet. δ_F^2 wird in Abb. 2, α_F^2 in Abb.3 β_F^2 und $(v_o \beta_o)_F$ in Abb. 4 dargestellt.

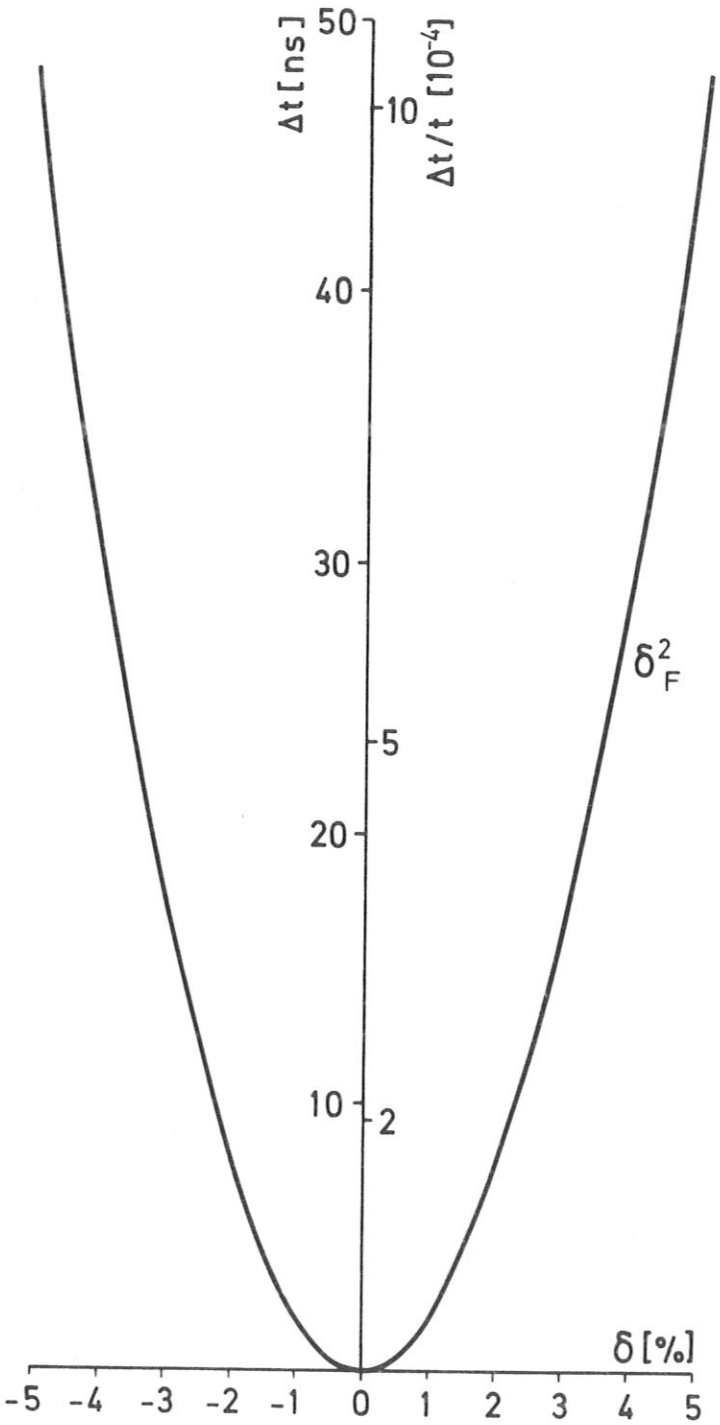


Abb. 2: δ_F^2 = quadratischer, zeitlicher Fokussierungsfehler der Energiebreite δ im mehrfach fokussierenden F.M.S. Die absolute Zeitachse gilt für Kr^+, die relative für alle Massen. t = Flugzeit der betrachteten Masse, Δt = Flugzeitänderung.

Auf den rechten Seiten der Zeitachsen in Abb. 2, 3 und 4 sind relative Einheiten (für alle Massen gültig), auf den linken Seiten die für Kr^+ gültigen, absoluten Einheiten aufgetragen. Für Kr^+ und die folgenden, maximalen Werte der Parameter

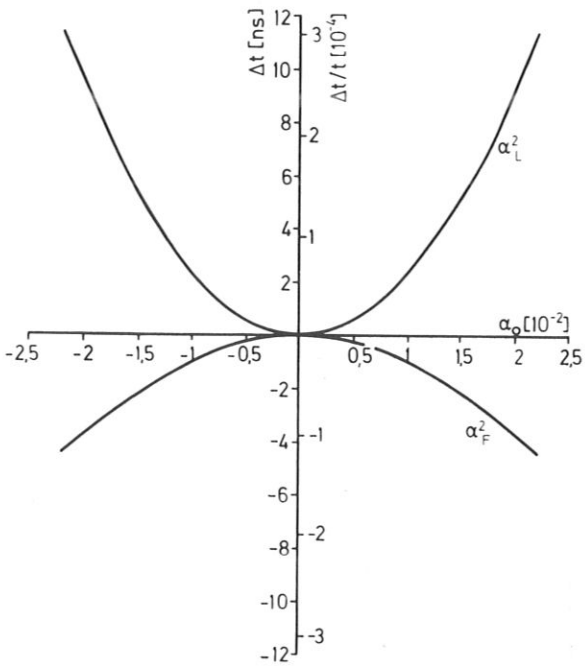
$\alpha_o = \pm 2{,}2 \times 10^{-2}$ $\quad u_o = \pm 2{,}2 \times 10^{-2}$

$\beta_o = \pm 2{,}2 \times 10^{-2}$ $\quad v_o = \pm 10^{-3}$ $\quad \delta = \pm 5\,\%$

ergeben sich die oben genannten 4 wichtigsten Fehler zu:

$\delta_F^2 = 48{,}12$ nsec $\quad \alpha_F^2 = -4{,}38$ nsec

$\beta_F^2 = 11{,}29$ nsec $\quad (v_o\beta_o)_F = 6{,}33$ nsec



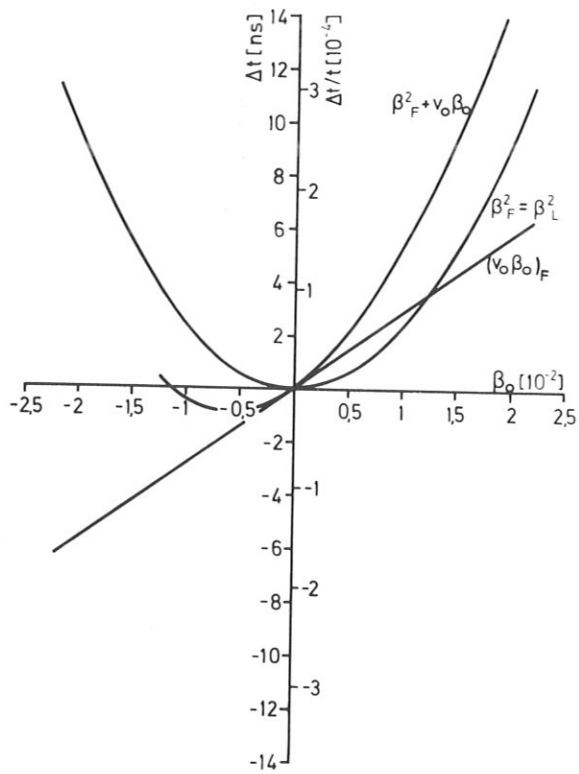


Abb. 3:

α_F^2 = quadratischer, zeitlicher Fokussierungsfehler des radialen Eintrittswinkels α_o im mehrfach fokussierenden F.M.S.

α_L^2 = quadratischer, zeitlicher Fokussierungsfehler des radialen Eintrittswinkels α_o im linearen Gerät.

Abb. 4:

β_F^2 = quadratischer, zeitlicher Fokussierungsfehler des axialen Eintrittswinkels β_o im mehrfach fokussierenden F.M.S.

β_L^2 = quadratischer, zeitlicher Fokussierungsfehler des axialen Eintrittswinkels β_o eines linearen Gerätes gleicher Länge.

$(v_o\beta_o)_F$ = gemischter, zeitlicher Fokussierungsfehler der Pulsspalthöhe und des axialen Eintrittswinkels β_o

$\beta_F^2+(v_o\beta_o)_F$: Beide zeitlichen Fokussierungsfehler addieren sich.

Die absolute Zeitachse gilt für Kr^+, die relative für alle Massen.

Die Diskussion der von α_o, β_o und δ abhängenden Fokussierungsfehler erfolgt in Abschnitt 7 und 8 im Vergleich mitdem Experiment und einem nicht fokussierenden F.M.S. gleicher Länge.

3.2 Berechnung der Massenauflösung in der 2.Ordnung.

Die Auflösung wird nach

$$\text{Gl.12} \qquad R = \frac{m}{\Delta m} = \frac{1}{2}\,\frac{t}{\Delta t} = \frac{1}{2}\,\frac{\emptyset_o r_o + 2\,d}{v_g\,\Delta t}$$

berechnet.

Δt als Funktion von α_o, β_o, δ, u_o und v_o sowie der Ionenpaketlänge Δt_i wird dazu aus Abschnitt 3.1 übernommen. Die Auflösung ist als Funktion von α_o, von β_o und von δ mit den anderen, oben angegebenen Größen als festen oder variablen Parametern in Abb.5a, 5b bzw. 5c dargestellt. In den Abbildungen sind die veränderlichen Parameter in eckigen Klammern angegeben. Die festen Parameter sind nach den veränderlichen aufgeführt. Die Diskussion der Auflösung erfolgt in Abschnitt 9.1 in Zusammenhang mit den Messungen.

3.3 Berechnung der räumlichen Fokussierungsfehler.

Es werden nur die radialen, räumlichen Bildfehler, die von α_o, β_o und δ herrühren, berechnet, da die wesentlichen Fokussierungseigenschaften (zeitliche Energiefokussierung und radiales Zwischenbild) in erster Linie den radialen Strahlengang verändern. Der Fehler x_5 am Bildpunkt des Spektrometers im Abstand g von der effektiven Feldgrenze beträgt nach Liebl /19/:

$$\begin{aligned}\text{Gl.13} \qquad x_5 = {} & \alpha_o\left[r_o(\varkappa_\alpha + \tfrac{g}{r_o}\varkappa_u) + g(\lambda_\alpha + \tfrac{g}{r_o}\lambda_u)\right] + \delta\left[r_o\varkappa_\delta + g\lambda_\delta\right] \\ & + \alpha_o^2\left[r_o(\varkappa_{\alpha\alpha} + \tfrac{g}{r_o}\varkappa_{\alpha u} + (\tfrac{g}{r_o})^2\varkappa_{uu}) + g(\lambda_{\alpha\alpha} + \tfrac{g}{r_o}\lambda_{\alpha u} + (\tfrac{g}{r_o})^2\lambda_{uu})\right] \\ & + \beta_o^2\left[r_o(\varkappa_{\beta\beta} + \tfrac{g}{r_o}\varkappa_{\beta v} + (\tfrac{g}{r_o})^2\varkappa_{vv}) + g(\lambda_{\beta\beta} + \tfrac{g}{r_o}\lambda_{\beta v} + (\tfrac{g}{r_o})^2\lambda_{vv})\right] \\ & + \alpha_o\delta\left[r_o(\varkappa_{\alpha\delta} + \tfrac{g}{r_o}\varkappa_{u\delta}) + g(\lambda_{\alpha\delta} + \tfrac{g}{r_o}\lambda_{u\delta})\right] + \delta^2\left[r_o\varkappa_{\delta\delta} + g\lambda_{\delta\delta}\right]\end{aligned}$$

Der Zusammenhang zwischen $\varkappa_{ij}$ sowie λ_{ij} und D_{ij} ist gegeben durch ($I'_\alpha = I''_\alpha = I_\alpha$, $Q = \infty$, siehe Abschnitt 5):

$$\begin{aligned}
\varkappa_u &= D_u - 2\,J_\alpha D_\alpha & \lambda_u &= D'_u - 2\,D'_\alpha J_\alpha - 2\,D_u J_\alpha \\
\varkappa_\alpha &= D_\alpha & \lambda_\alpha &= D'_\alpha - 2\,D_\alpha J_\alpha \\
\varkappa_\delta &= D_\delta & \lambda_\delta &= D'_\delta - 2\,D_\delta J_\delta \\
\varkappa_{\alpha\alpha} &= D_{\alpha\alpha} - \frac{D_\delta^2}{2} & \lambda_{\alpha\alpha} &= D'_{\alpha\alpha} \\
\varkappa_{u\alpha} &= D_{u\alpha} - D_\alpha D_u & \lambda_{u\alpha} &= D'_{u\alpha} \\
\varkappa_{uu} &= D_{uu} - \frac{D_u}{2} - \frac{D_u^2}{2} & \lambda_{uu} &= D'_{uu} + \frac{D'_u}{2} \\
\varkappa_{\alpha\delta} &= D_{\alpha\delta} - D_\alpha D_\delta & \lambda_{\alpha\delta} &= D'_{\alpha\delta} \\
\varkappa_{\delta u} &= D_{\delta u} - D_u D_\delta & \lambda_{\delta u} &= D'_{\delta u} \\
\varkappa_{\delta\delta} &= D_{\delta\delta} - \frac{D_\delta^2}{2} & \lambda_{\delta\delta} &= D'_{\delta\delta} \\
\varkappa_{\beta\beta} &= D_{\beta\beta} & \lambda_{\beta\beta} &= D'_{\beta\beta} \\
\varkappa_{\beta v} &= D_{\beta v} & \lambda_{\beta v} &= D'_{\beta v} \\
\varkappa_{vv} &= D_{vv} & \lambda_{vv} &= D'_{vv}
\end{aligned}$$

Nimmt man für α_o, β_o und δ die maximalen Werte $\alpha_o = \pm\,2{,}2 \times 10^{-2}$, $\beta_o = \pm\,2{,}2 \times 10^{-2}$ und $\delta = \pm\,5\,\%$, erhält man die folgenden Fehler:

α_o	Fehler:	$\pm$ 0,76 mm	β_o^2	Fehler:	$\pm$ 0 mm
δ	Fehler:	$\pm$ 0,38 mm	$\alpha_o\delta$	Fehler:	$\pm$ 0,44 mm
α_o^2	Fehler:	$\pm$ 0 mm	δ^2	Fehler:	- 0,21 mm

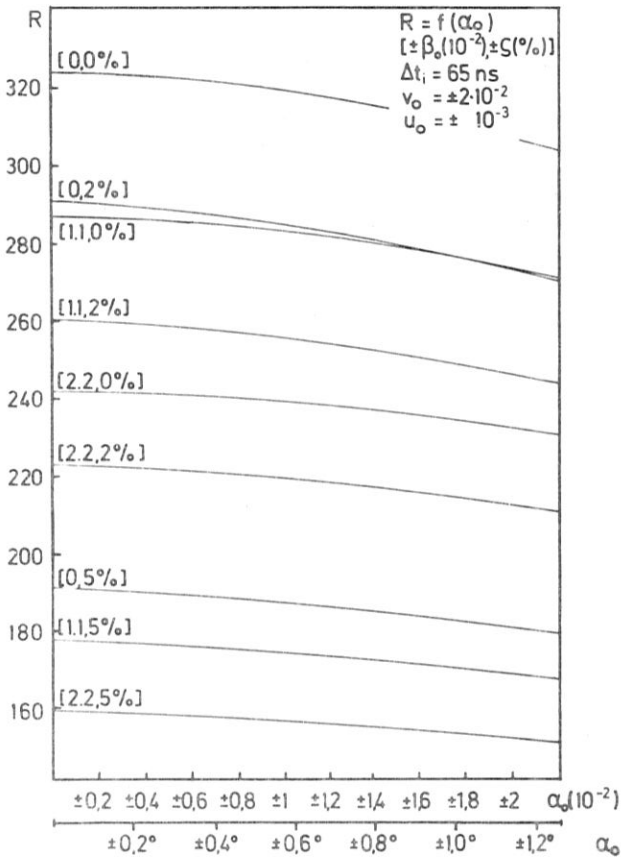


Abb.5a:

Auflösung R als Funktion des radialen Eintrittswinkels α_o für die Parameter:

$\pm\ \beta_o$ [rad] : 0 $1,1\times10^{-2}$ $2,2\times10^{-2}$

$\pm\ \delta$ [%] : 0 2 5

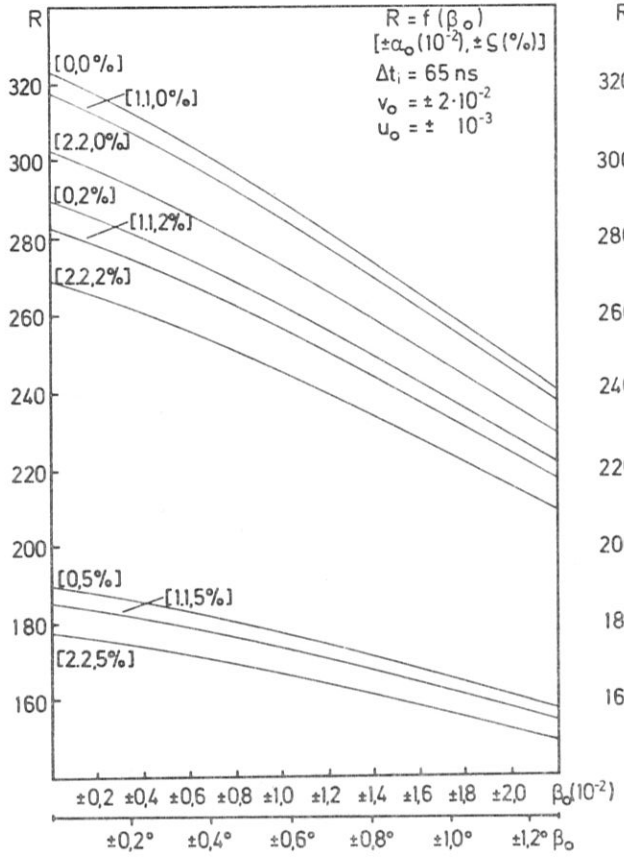


Abb.5b:

Auflösung R als Funktion des axialen Eintrittswinkels β_o für die Parameter:

$\pm\ \alpha_o$ [rad] : 0 $1,1\times10^{-2}$ $2,2\times10^{-2}$

$\pm\ \delta$ [%] : 0 2 5

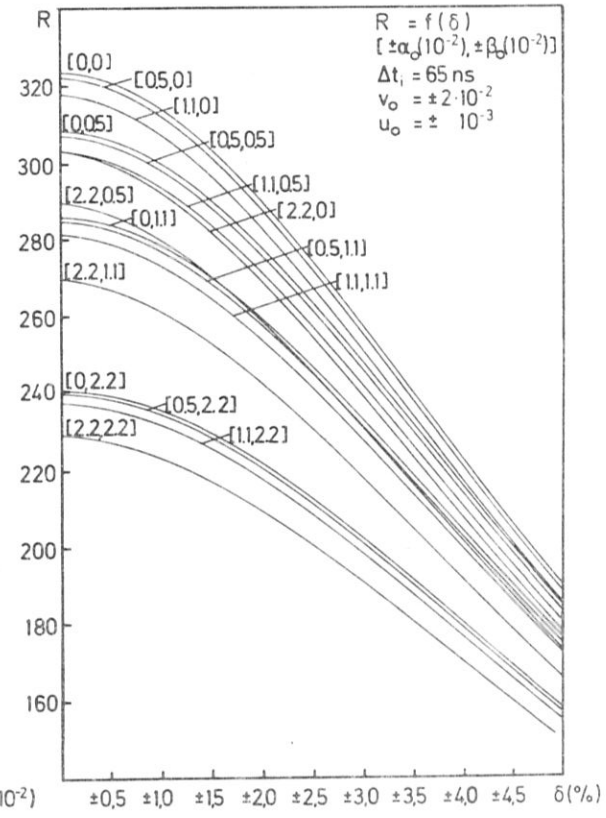


Abb.5c:

Auflösung R als Funktion der Energiebreite δ für die Parameter:

$\pm\ \alpha_o$ [rad] : 0 $1,1\times10^{-2}$ $2,2\times10^{-2}$

$\pm\ \beta_o$ [rad] : 0 $1,1\times10^{-2}$ $2,2\times10^{-2}$

Es ist sofort ersichtlich, daß die beiden zuletzt genannten Fehler kleine Größen 2. Ordnung sind. Berücksichtigt man die Fokussierungsbedingung 1. Ordnung aus /14/ in Gl.13, so sieht man, daß in den Klammern bei α_o und δ nur Terme vorkommen, in denen die relative Streufeldausdehnung I_α (siehe Abschnitt 4) enthalten ist. Da auch $I_\alpha = -2 \times 10^{-2}$ eine kleine Größe ist, sind der α_o- und der δ-Fehler kleine Größen 2. Ordnung. Quadratische Fehler von α_o und β_o entstehen aus Symmetriegründen (Abschnitt 6.1) nicht. Die Diskussion der Fehler und der Vergleich mit dem Experiment erfolgt in Abschnitt 6.

4. Aufbau des Toroidkondensators (Abb.6 Seite 20).

Wie schon in Abschnitt 2 angedeutet, müssen zum Aufbau des Kondensators noch die folgenden Größen festgelegt werden:

$2b$ = Abstand der Kondensatorplatten = 2,5 cm
h = Höhe der Kondensatorplatten = 5 cm
Q = axialer Krümmungsradius der Plattenenden = ∞

Die Größen der Zahlenwerte resultieren aus folgenden Überlegungen:
Der Abstand 2 b der Kondensatorplatten ergibt sich aus der Forderung, daß Ionenstrahlen mit um 10 % verschiedener Energie den Kondensator noch ungehindert passieren sollen.
Die Höhe der Kondensatorplatten wurde im Verhältnis zum Plattenabstand relativ klein gehalten, um die Auswirkung der später in diesem Abschnitt beschriebenen Feldkorrekturelektroden ersehen zu können.
Schließlich wurden die Kondensatorplatten mit geraden Enden versehen (axialer Krümmungsradius ∞), da ein zusätzlicher, freier Parameter nicht benötigt wurde und diese Entscheidung die Herstellung der Platten erleichterte.

Nun wird die Begrenzung des Kondensatorfeldes am Ein- und Ausgang und in axialer Richtung beschrieben.
Um den Einfluß der Randfelder am Kondensatorein- und -ausgang bestimmen zu können, wurden "dicke Blenden" nach Herzog /20,21,22/ angebracht. Ihre geometrischen Abmessungen sind:

$2s$ = radiale Öffnung = 2 cm
d = Abstand von den Kondensatorplatten = 1 cm

Damit ergibt sich die relative Ausdehnung des Streufeldes

Gl.14 $$J_\alpha = -\frac{0{,}8b + 0{,}4\,d + s}{6\,r_o}$$

nach der Näherung von Ewald und Wollnik /23/ zu - 0,02.

Die Blenden liegen auf Erdpotential. Es wird angenommen, daß sich das Toroidfeld über die Enden der Kondensatorplatten bis zu den effektiven Feldgrenzen ausdehnt.

Um das Toroidfeld in seiner Höhe möglichst weit ausnutzen zu können, wurden Feldkorrekturelektroden, wie sie von Matsuda /24/ angegeben wurden, angebracht. Matsuda berichtet über Feldkorrekturelektroden in Plattenform, die den Kondensator nach oben und unten abschließen und regt die Aufteilung der Platten in mehrere Einzelelektroden an. Daher wurden die Feldkorrekturelektroden in Form von je drei Drähten ober- und unterhalb des Kondensators angebracht (Abb.7).

Die Elektroden sind äquidistant zueinander zwischen den Kondensatorplatten befestigt. Je eine obere ist mit der entsprechenden unteren Elektrode elektrisch verbunden. Ihr Durchmesser beträgt 1 mm. Die oberen Elektroden sind genau wie die unteren als Einheit gegenüber den Kondensatorplatten radial und axial justierbar. Die Kondensatorplatten selber können gegeneinander nicht verschoben werden.

Kondensatorplatten und Korrekturelektroden werden isoliert auf einer Grundplatte aufgebaut. Die Grundplatte ist an drei Schiebedurchführungen im Rohrkrümmer aufgehängt. Dadurch kann der Kondensator im Betrieb gegenüber dem Ionenstrahl in der Höhe und der Neigung nachjustiert werden. Die dabei auftretenden, kleinen Winkel und Versetzungen zwischen den Durchführungen und der Grundplatte werden von drei flexiblen Kupplungen ausgeglichen.

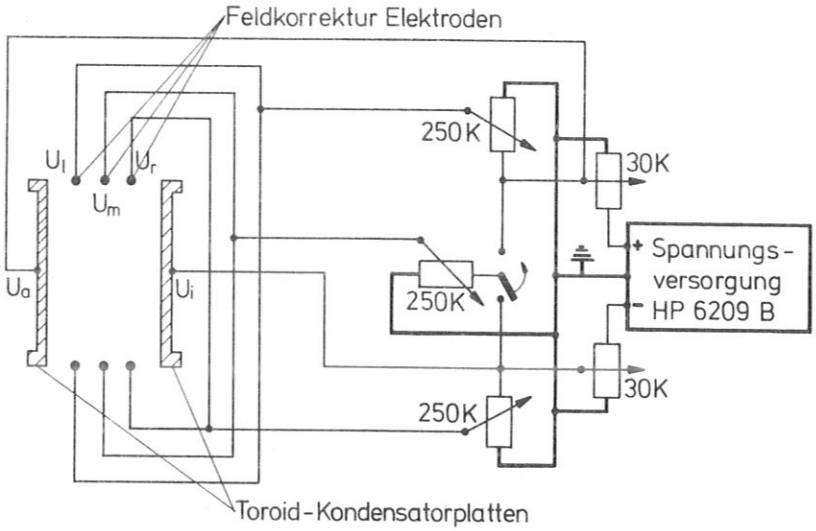


Abb. 7: Spannungsversorgung der Kondensatorplatten und der Feldkorrekturelektroden.

Um den Eintrittswinkel α_o ins Spektrometer und die relative Energiebreite δ des Strahls begrenzen zu können, sind zwei Blenden vorgesehen.
In der Ebene des radialen Zwischenbildes bei $\emptyset = 82{,}2^o$ ist in den Kondensatorplatten und in den Korrekturelektroden eine 6 mm breite Unterbrechung. In diesen Schlitz kann radial eine Blende gefahren werden. Sie begrenzt die relative, durchgelassene Energiebreite δ des Ionenstrahls. Nach Gleichung 18 /14/ entspricht eine Öffnung dieser Blende von 1 mm einem δ von 0,66 %. Die Blende besteht aus zwei Backen, die über zwei gegenläufige Gewinde von einer Drehbewegung auf- oder zugefahren werden. Eine auf dieselbe Achse übertragene Schiebebewegung versetzt die Blende bei konstantem Backenabstand bis zu $\pm$ 5 mm radial aus der Mittelstellung. Die Blende wird durch einen Manipulator der Firma Leybold bedient.
Die Kanten der Blendenbacken sind dem axialen Krümmungsradius R_o angepaßt. Die Blendenbacken sind isoliert montiert, so daß entweder eine Vorspannung angelegt oder bei geschlossener Blende der auffallende Ionenstrom gemessen werden kann. Ist die Blende ganz geöffnet, werden die Blendenbacken auf das Potential der entsprechenden Kondensatorplatte gelegt.

Eine gleichartige Blende befindet sich zur Begrenzung des radialen Eintrittswinkels α_o ins Spektrometer vor der eingangsseitigen Randfeldblende des Kondensators. Der axiale Eintrittswinkel β_o ins Spektrometer kann nur nach Belüftung der Apparatur durch eine stufenweise verstellbare Blende an der gleichen Stelle begrenzt werden.

Die erforderlichen Potentiale der Kondensatorplatten und der Feldkorrekturelektroden wurden aus der Näherung 2. Ordnung für das Potential /15, 25, 26/ nach

Gl. 1 $$\varphi(u,v) = 2\,U_o \left[u - \frac{1}{2}(1+c)\,u^2 + \frac{c}{2}\,v^2\right]$$

errechnet. Es ergeben sich folgende Werte: (Abb. 7)

$$U_i = -64{,}98\ V$$
$$U_a = +60{,}05\ V$$
$$U_l = +32{,}62\ V$$
$$U_m = +1{,}98\ V$$
$$U_r = -29{,}88\ V$$

Die Spannungsversorgung des Kondensators mit Mittelerdung ist in Abb. 7 dargestellt. Die Unsymmetrie der Spannungen wird über einen Potentialteiler mit veränderlichen Widerständen eingestellt.
Die Kondensatorplatten wurden folgendermaßen angefertigt: Zuerst wurde ein Ring mit dem radialen Plattenradius gedreht. Der axiale Plattenradius wurde dann von einer Schablone abkopiert. Anschließend wurden die Oberflächen der Kondensatorplatten poliert. Beim Drehen der Radien wurden Toleranzen von 0,05 mm eingehalten. Am zusammengesetzten und auf die Grundplatte montierten Kondensator ist die Höhenversetzung der Platten gegeneinander kleiner als 0,1 mm. Der Abstand der Platten weicht vom Sollwert um maximal 0,1 mm ab.

5. Justierung des Spektrometers

Um die zeitlichen und räumlichen Fokussierungen des Spektrometers, die zusammenfassend in /27/ dargestellt werden, überprüfen zu können, muß der Strahlengang justiert werden. Der radiale Strahlengang im Spektrometer für verschiedene α_o und δ wird in Abb. 8 dargestellt. Der Aufbau des Spektrometers ist in Abb. 9 zu sehen. Die Beschreibung der technischen Einzelheiten, wie der Ionenquelle mit der Einheit zur Pulsung des Strahls, des Ionennachweises und der elektronischen Steuerung des Gerätes findet sich in Anhang 1 und 2.

Zur Justierung des Strahlengangs wird an mehreren Stellen im Spektrometer der Strahlquerschnitt mit einem "Channelplate" Bildverstärker sichtbar gemacht und mit folgenden Mitteln justiert: (siehe Abb. 9, Aufbau des Spektrometers)

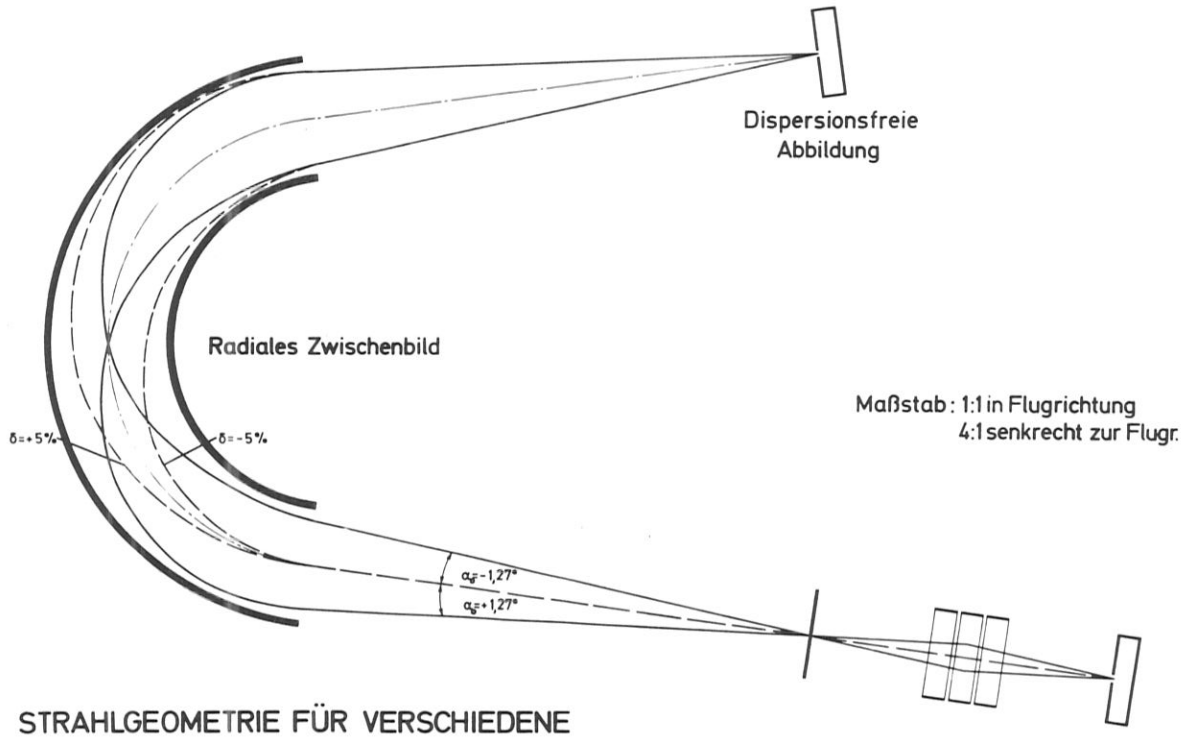
dem Abstand des Eintrittsspaltes von der effektiven Feldgrenze am Kondensatoreintritt,

dem Abstand und dem Winkel des magnetischen Elektronen Multipliers (MEM II) zu der effektiven Feldgrenze am Kondensatoraustritt,

der Höhe und Neigung des Kondensators gegen den Ionenstrahl,

den Spannungen an den Ablenkeinheiten 1 und 3 sowie an den Kondensatorplatten und Korrekturelektroden (siehe Abschnitt 4).

Der Strahlquerschnitt wird am Ort des Eintrittsspaltes, vor dem Kondensatoreingang und hinter dem Kondensatorausgang sowie am Ort des MEM II angesehen (Abb. 9). Dabei zeigt sich, daß die in Anhang 1 beschriebene Einzellinse bei einem Verhältnis der Linsenspannung U_L zur Beschleunigungsspannung U_0 von 0,652 den Austrittsspalt des Ionisationsraums auf den Eintrittsspalt abbildet. Um das Bild genau auf den Eintrittsspalt zu schieben, wird die Ablenkeinheit 1 benutzt. Eine Änderung der Beschleunigungsspannung bringt wegen der Wahrung der Proportionalität der Ionenquellenpotentiale (Anhang 1) keine räumliche Änderung des Bildes mit sich. Das Bild wird lediglich bei höherer Beschleunigungsspannung wegen des größeren Ionenstroms heller.



STRAHLGEOMETRIE FÜR VERSCHIEDENE
ENERGIEN UND WINKEL

Abb. 8: Räumliche Richtungs- und Energiefokussierung

Strichpunktierte Linie	=	Mittelbahn
Gestrichelte Linien	=	Bahnen für verschiedene Energien
Volle Linien	=	Bahnen für verschiedene Winkel α_0

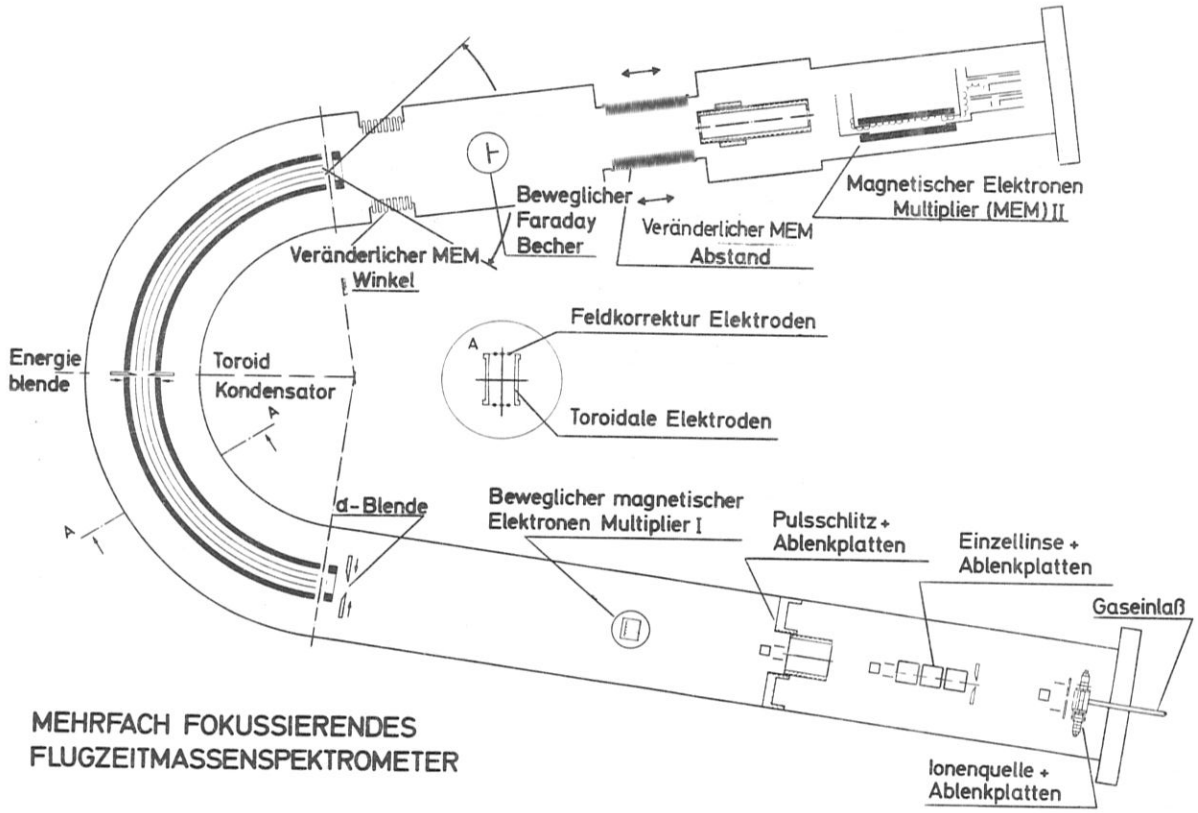


Abb. 9: Aufbau des mehrfach fokussierenden F.M.S.

Als nächstes wird die Ausleuchtung des Toroidkondensators überprüft und der Ionenstrahl mit der Ablenkeinheit 3 (Abb. 16 Anhang 1) auf den Kondensatoreingang zentriert. Der "Channelplate" Bildverstärker ist am Ort der in Abschnitt 4 beschriebenen Begrenzungsblende am Feldeintritt angeordnet. Hier zeigt sich, daß der radiale Eintrittswinkel α_0 voll ausgeleuchtet ist. In axialer Richtung überschreitet die Blendenhöhe die des "Channelplates" um $\pm$ 1 cm. Die dargestellte Fläche ist gleichmäßig ausgeleuchtet und besonders an den Rändern in axialer Richtung ist keine Abschwächung der Intensität zu bemerken, so daß auf eine weitere Ausdehnung des Strahls über die beobachtbare Fläche hinaus geschlossen werden kann. Die Ausleuchtung hängt auch hier räumlich nicht von der Strahlenenergie ab.
Nun wird der Strahlengang im Toroidkondensator überprüft. Dazu werden α_0 und β_0 auf $\pm$ 0,318° begrenzt, so daß sich ein quadratischer Eintrittsquerschnitt von 5 x 5 mm ergibt. Die Rechnung 1. Näherung zeigt, daß die ausgeleuchteten Flächen am Kondensatorein- und -ausgang gleich sein sollen.
In radialer Richtung werden durch das Zwischenbild Strahlen mit $+u_1$ und $-u_1$ als Eintrittskoordinaten vertauscht. Der Strahl mit $u_1 = \alpha_0 g$ hat auf der Austrittsseite die Koordinate $- u_3 = - \alpha_3 g$. Wegen der Symmetrie gilt außerdem $u_1 = - u_3$. Wegen des am Ort des radialen Zwischenbildes axial parallelen Strahlenganges sind Ein- und Austrittskoordinaten $v_1 = \beta_0 g$ und $v_3 = \beta_3 g$ in 1. Näherung gleich.

Außerdem soll ein Strahl mit einer mittleren Energie von eU_0 = 500 eV bei Einschuß auf dem Mittelradius auch auf dem Mittelradius aus dem Sektorfeld austreten, ein Strahl mit höherer Energie entsprechend auf einem größeren und ein Strahl mit niedrigerer Energie auf einem kleineren Radius r (Abb. 8).
Der oben beschriebene, quadratische Strahlquerschnitt wird bei Änderung der Strahlenergie verschoben und ist an den berechneten Stellen zu finden. Allerdings müssen zur Herstellung eines quadratischen Strahlquerschnittes andere als in Abschnitt 4 angegebene Spannungen an die beiden außerhalb der Mitte befindlichen Korrekturelektrodenpaare gelegt werden. (U_l = 42,6 V, U_r = -39,9 V). Dies ist auf Feldverzerrungen zurückzuführen, die die geringe Höhe des Kondensators im Verhältnis zum Plattenabstand mit sich bringt. Um zu sehen, wie weit das Kondensatorfeld in radialer Richtung ausgenutzt werden kann, wird α_0 bei kleinem β_0 bis zum maximalen Wert von $\pm$ 2,2 x 10^{-2} vergrößert. Es zeigt sich, daß dabei keine Verzerrungen des Strahlquerschnitts erkennbar sind. In radialer Richtung kann das Kondensatorfeld also voll ausgenutzt werden.
Abschließend wird der Strahl am Ort des Multipliers justiert. Um das Bild in die Mitte des Bildverstärkers zu bringen, wird das Rohr mit dem eingebauten Bildverstärker in radialer Richtung um den Mittelpunkt der effektiven Feldgrenze gedreht. In axialer Richtung wird das Bild durch Anheben oder Absenken des Kondensators mit den 3 in Abschnitt 4 beschriebenen Schiebedurchführungen in die Mitte des Bildverstärkers gebracht. Außerdem wird durch eine Verstellung des Abstandes von der effektiven Feldgrenze der Fokus der stigmatischen Abbildung aufgesucht. Die letzte Justierung ist nicht genau, da eine Änderung des Abstandes um 1 cm nur eine Verbreiterung des Bildes um ca. 0,5 mm erbringt. Das Minimum des Strahlquerschnittes ist deshalb nicht deutlich zu sehen. Das ist auch nicht kritisch, da der Abstand des Detektors von der effektiven Feldgrenze ohnehin über die Bedingung für zeitliche Energiefokussierung anhand der Linienbreite im gepulsten Betrieb eingestellt werden muß.
An dem so justierten Gerät soll gezeigt werden, daß keine radialen, räumlichen und zeitlichen Fokussierungsfehler 1. Ordnung auftreten. Die der 2. Ordnung sollen bestimmt werden.

6. Messungen zur räumlichen Fokussierung

6.1 Messungen zur räumlichen Richtungsfokussierung

In der Näherung 2. Ordnung bleiben von α_0 und β_0 nur räumliche Fokussierungsfehler 2. Ordnung mit gemischten Termen übrig. (siehe Abschnitt 3.3) Fokussierungsfehler mit quadratischen Termen von α_0 und β_0 allein treten nämlich wegen der Symmetrie des Strahlenganges in α und β nicht auf. (Bei der gewählten Geometrie ist der Strahlengang in Bezug auf α zum radialen Zwischenbild als Symmetrieachse symmetrisch. In axialer Richtung ist der Strahlengang zur Äquatorialebene (v = 0) spiegel-symmetrisch (Abb. 1)). Es verbleibt ein radialer Fehler 2. Ordnung, der von der Wirkung des Ein- und Ausgangsstreufeldes auf den Eintrittswinkel α_0 herrührt. Dieser Fehler ist eine kleine Größe 2. Ordnung, da die relative Streufeldausdehnung I_α eine kleine Größe darstellt. (Abschnitt 4). Bei symmetrischer Ausleuchtung des Kondensators ist dadurch eine beidseitige Verbreiterung des Bildes in radialer Richtung um 0,76 mm zu erwarten, die auf den Bildern des Strahlquerschnittes am Rande der Meßgrenze liegt. Außerdem übertönen zwei andere Effekte die Verbreiterung des Strahlquerschnittes: Für β_0 größer als $\pm 1^\circ$ entstehen Verzerrungen des Bildes dadurch, daß das Sektorfeld in axialer Richtung für eine saubere, räumliche Abbildung zu weit ausgenutzt wird.
Außerdem ändert sich die Intensität des Bildes bei einer Änderung von α_0 und β_0. Fotographien ähnlich Abb. 10 zeigen, daß der Mittelpunkt der Bilder erhalten bleibt, auch wenn sich die Form leicht ändert.

6.2 Messungen zur räumlichen Energiefokussierung

Es wird der Einfluß der Strahlenergie auf den räumlichen Fokus geprüft. Ein räumlicher Fokussierungsfehler 1. Ordnung von α_0 tritt nicht auf, da das Gerät dispersionsfrei abbildet. In 2. Ordnung bleibt ein Produktterm von der Energiebreite δ und der Randfeldausdehnung I_α, sowie ein Mischglied der Energiebreite δ und des radialen Eintrittswinkels α_0 übrig. Der erste Term erreicht einen Maximalwert von 0,38 mm, der zweite von 0,44 mm. Bei symmetrischem Betrieb des Gerätes sollte eine beidseitige Verbreiterung in radialer Richtung erfolgen.
Weiterhin wurde ein von δ^2 herrührender, radialer, räumlicher Fokussierungsfehler errechnet, der den Fokus einseitig zum Krümmungsmittelpunkt hin um 0,2 mm verbreitern sollte. Die Richtung der Verbreiterung oder das Vorzeichen des Fehlers in der Energiefokussierung läßt sich aus dem Vergleich mit dem Kugelkondensator, der ohne jegliche räumliche Energiedispersion fokussiert, ersehen. Die Abweichung der Feldstärke von der Linearität im Toroidkondensator bedingt einen stärkeren Zuwachs der Rückstellkraft als im Kugelkondensator. Daher werden Strahlen mit $\delta \neq 0$ zum radialen Krümmungsmittelpunkt hin versetzt. Außerdem versetzt auch das Ausgangsrandfeld den Fokus entsprechend Gl.6 $u_4 = u_3 - u_3^2$ (Indizierung siehe Abb. 1) koordinatenabhängig zum Krümmungsmittelpunkt hin, so daß sich die Versetzungen zum Krümmungsmittelpunkt hin addieren. Die konstante Versetzung am Ein- und Ausgangsrandfeld wird nicht berücksichtigt, da sich beide Versetzungen aufheben /23/. Außerdem verändert das Ausgangsrandfeld den Austrittswinkel $\alpha_4 = \alpha_3 - 2u_3 I_\alpha$, so daß der Strahl nochmals etwas zum Krümmungsmittelpunkt gerichtet wird. Die Fotographien (Abb. 10) des Strahlquerschnitts auf dem "Channelplate"-Bildverstärker zeigen keine Änderung des Bildmittelpunktes (bei der Auswertung muß die Lage des Bildmittelpunktes zum Fenster des Leuchtschirms gesehen werden), wohl aber geringe Veränderungen in Bildform und Intensität. Die Änderungen sind darauf zurückzuführen, daß der Kondensator maximal 10 % Energiebreite durchläßt. Kommt zusätzlich noch eine Auffächerung des Strahls bei großen α_0 hinzu, werden die die Kondensatorplatten berührenden Strahlen weggeschnitten. Außerdem macht sich der schon in Abschnitt 5 beschriebene, axiale Feldfehler bemerkbar, so daß die im Bereich von einigen zehntel Millimetern liegenden, räumlichen Bildfehler nicht beobachtet werden können. Ihre Größe überschreitet die berechnete Größe jedoch nicht, da Fehler in der Größe von Millimetern in Abb. 10 gut zu erkennen wären.

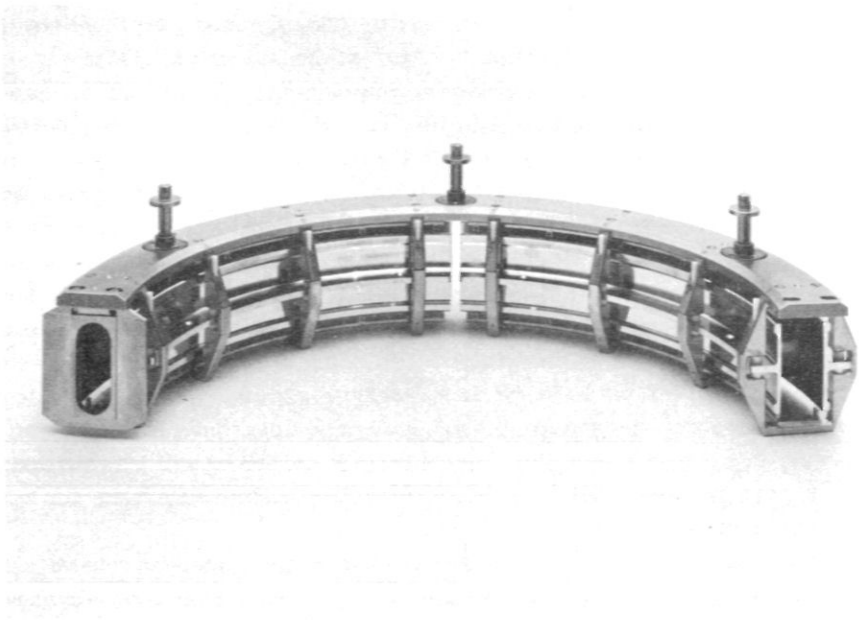


Abb.6: Toroidkondensator,
Feldbegrenzungsblende auf der Austrittsseite des Kondensators abgenommen.

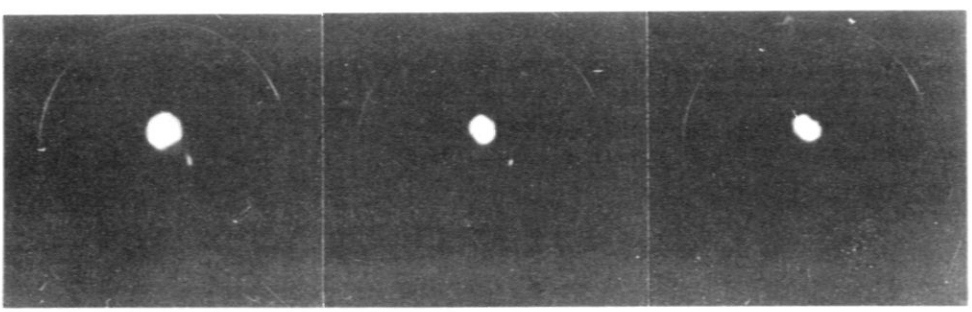
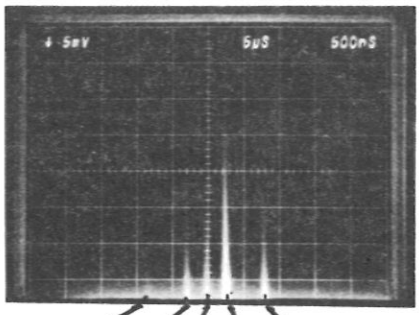
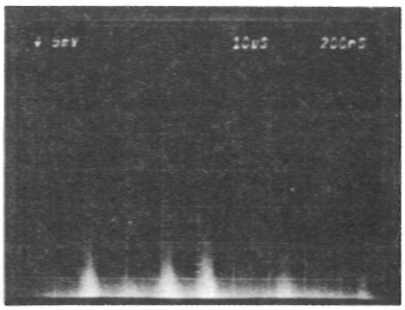


Abb.10: Strahlquerschnitt am Fokus des Spektrometers für U_o = 500 V (links)
$U_o + \Delta U$ = 525 V (mitte)
$U_o - \Delta U$ = 475 V (rechts)
Der Kreis stellt die Begrenzung des Fensters vom Leuchtschirm hinter dem "Channelplate"-Bildverstärker dar.

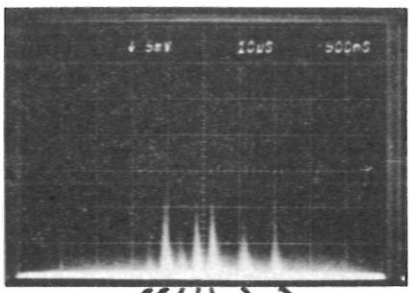
Abb.11: (aufgenommen mit verschiedenen Belichtungszeiten)



Kr^+ (500 nsec/Div)

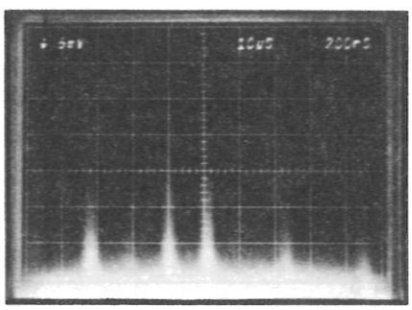


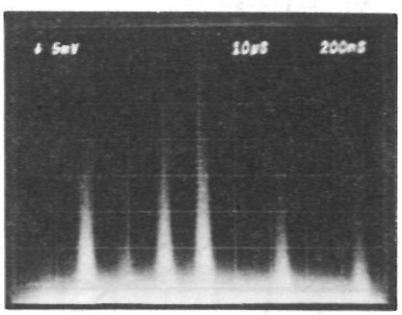
Xe^+(200 nsec/Div)



Xe^+ (500 nsec/Div)

Abb.13:





Xe^+ Linien (200 nsec/Div). Änderung des radialen Öffnungswinkels α_o. $\alpha_o = \pm 0{,}255^o$ (links), $\alpha_o = \pm 1{,}27^o$ (rechts). Eine Veränderung der Linienbreite ist nicht zu erkennen. Die Intensität der Linien steigt bei Vergrößerung des Eintrittswinkels.

Zusammenfassend kann nach Abschnitt 6.1 und 6.2 gesagt werden, daß die räumlichen Fokussierungsfehler qualitativ mit den berechneten übereinstimmen.
Alle beschriebenen, räumlichen Fokussierungsfehler sowie die Feldverzerrung in axialer Richtung bei großen β_0 spielen für die Empfindlichkeit des Spektrometers keine Rolle, da der Strahlquerschnitt am Fokus und seine Veränderungen klein gegen die Ausmaße der Kathode des verwendeten Multipliers sind, (2 cm Durchmesser). Für die zeitlichen Fokussierungen, die im nächsten Abschnitt behandelt werden, ist jedoch eine Justierung des Strahlengangs und die Einhaltung der räumlichen Fokussierungen unerläßlich.

7. Messungen zur zeitlichen Fokussierung

7.1 Messungen zur zeitlichen Energiefokussierung

Zur Messung der Flugzeit der Ionen in Abhängigkeit von der Beschleunigungsspannung U_0 wird der "Channelplate"-Bildverstärker durch den Multiplier II ersetzt. Der Multiplier verstärkt den Strom der Ionenpakete, der über einem Arbeitswiderstand Spannungspulse erzeugt. Sie sind auf dem Oszillographen zu sehen. Abb. 11(Seite 21) zeigt das Massenspektrum von einfach geladenem Kr und Xe. Weitere Einzelheiten über die Aufnahme der Spektren finden sich in Anhang 2. Wie in Abschnitt 2 dargestellt, wird die negative Energiedispersion der linearen Driftstrecke d durch die positive Energiedispersion im Sektorfeld in der Näherung 1. Ordnung ausgeglichen.

In Abschnitt 3.1 sind alle zeitlichen Fokussierungsfehler 2. Ordnung berechnet. In Abb. 12 ist der von δ^2 herrührende Fehler δ_F^2 dargestellt. Er ist mit ca. 50 nsec. für Kr^+ bei $\delta = \pm 5$ % und einer Meßgenauigkeit von $\pm$ 10 nsec auf dem Bildschirm des Oszillographen gut meßbar.

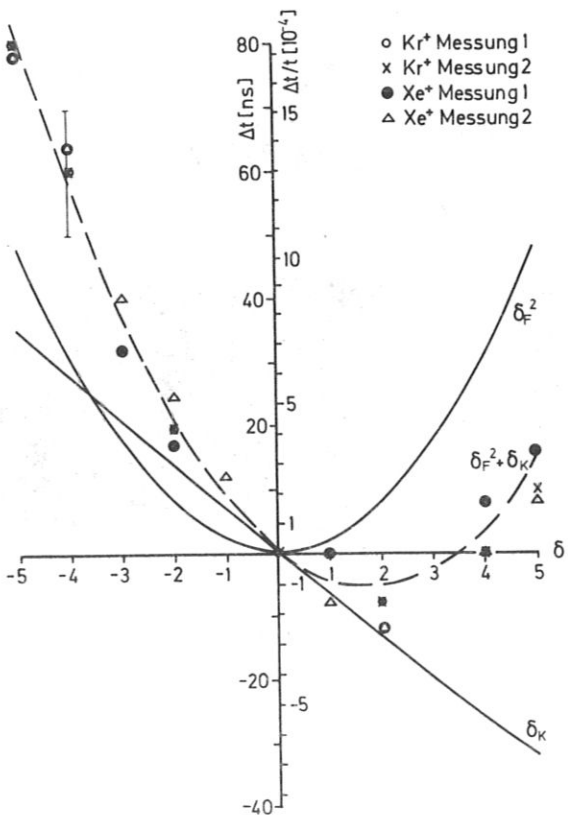


Abb. 12:

δ_F^2 = quadratischer, zeitlicher Fokussierungsfehler der Energiebreite δ

δ_K = zeitlicher Fokussierungsfehler der Energiebreite δ auf einer 4,5 cm langen, nicht kompensierten Driftstrecke.

$\delta_F^2 + \delta_K$ = im Experiment meßbare Kurve. Die absolute Zeitachse gilt für Kr^+, die relative für alle Messungen.

Im Spektrometer ist außer der vom Toroidfeld kompensierten, linearen Driftstrecke $d = 2g + a$ auch noch eine kurze, nicht kompensierte Driftstrecke von 4,5 cm vorhanden. Sie resultiert aus der Forderung nach einem möglichst großen Abstand zwischen der zur Pulsung des Ionenstrahls benutzten Ablenkeinheit 2 und dem Eintrittsspalt. (Pulsung des Ionenstrahls siehe Anhang 1).
Der durch diese Driftstrecke entstehende, zusätzliche, zeitliche Fokussierungsfehler δ_K ergibt für Kr^+ bei $\delta = \pm 5\,\%$ ein $\Delta t = \pm 30$ nsec (siehe Abb. 12). (Bei allen in Abschnitt 11 beschriebenen Anwendungen kann diese Driftstrecke vermieden werden, wenn die zu analysierende Oberfläche an die Stelle des Eintrittsspaltes gestellt und außerdem mit einem gepulsten Primärstrom gearbeitet wird, oder wenn sie von vornherein mit in die zu kompensierende Driftstrecke einbezogen wird). Es muß nicht nur die Parabel δ_F^2 aus Abb. 12 berücksichtigt werden sondern auch die zeitliche Energiedispersion δ_K dieser linearen Driftstrecke.
In Abb. 12 ist die Addition der beiden Kurven $\delta_F^2 + \delta_K$ gestrichelt eingezeichnet. Die für Kr^+ und Xe^+ gemessenen Werte sind ebenfalls eingetragen. Die absolute Zeitachse gilt nur für die Kr^+ Messung. Die relative Zeitachse gilt für alle Massen. Innerhalb der Meßgenauigkeit von $\pm$ 10 nsec stimmen die Messungen gut mit der errechneten Kurve überein. In allen weiteren Betrachtungen wird von der Parabel ausgegangen. Das Spektrometer hat also in der 1. Ordnung keine zeitliche Energiedispersion. Der relative Fehler 2. Ordnung liegt bei maximaler Energiebreite $\delta = \pm 5\,\%$ in der Größe von $^1/_{1000}$ der Flugzeit. (Abb. 12).
Hat der Ionenpuls nur die natürliche Energiebreite von 1,3 eV, ist die Pulslänge am Multiplier II innerhalb der Meßgenauigkeit nicht von der berechneten und aus den Messungen am Multiplier I extrapolierten Pulslänge zu unterscheiden.

7.2 Messungen zur zeitlichen Richtungsfokussierung

Die Flugzeit hängt bei Erfüllung von Gl. 9 /14/ nicht mehr linear vom radialen Eintrittswinkel α_o ins Spektrometer ab. Da sich der Weg in axialer Richtung mit $1/\cos\beta$ ändert, ergibt die Entwicklung von vornherein keine lineare Abhängigkeit in β_o. Der von β_o^2 herrührende Fehler β_F^2 sowie der von der Spalthöhe v_o und β_o herrührende Fehler $(v_o \beta_o)_F$ sind in Abb. 4 dargestellt. Auch von α_o bleibt der quadratische Fehler α_F^2 bestehen. Er ist in Abb. 3 dargestellt. Diese zeitlichen Fokussierungsfehler sind nach δ_F^2 die nächst größten.

Außer dem quadratischen Fehler der Winkel bleibt je ein Fehler mit gemischten Gliedern zwischen Winkel und Energie sowie Winkel und Spaltbreite bestehen. Alle Fehler, die von den Winkeln α_o und $\beta_o = \pm 2{,}2 \times 10^{-2}$ (bei maximaler Öffnung) herkommen, liegen jedoch genau wie der lineare Term der Spaltweite unterhalb der Meßgrenze von $\pm$ 10 nsec.
Vergleiche der Linienbreiten bei ganz geöffneter und fast geschlossener α-Blende bestätigen die Rechnung (Abb. 13, Seite 21). Es ist kein Unterschied in den Linienbreiten zu sehen. Die Rechnungen und Messungen stimmen also innerhalb der Meßgenauigkeit gut überein.

8. Vergleich mit einem linearen Flugzeitspektrometer gleicher Länge.

Die Vorteile des mehrfach fokussierenden Flugzeitmassenspektrometers zeigen sich am deutlichsten in der Gegenüberstellung mit einem linearen Gerät gleicher Länge ohne Fokussierungseigenschaften. In Abb. 14 wird der von der Energiebreite des Ionenpaketes herrührende, zeitliche Fokussierungsfehler der beiden Geräte verglichen. Bei einem relativen Energieunterschied der Ionen von 10 % ergibt sich für das fokussierende Spektrometer eine relative Flugzeitdispersion

von 1/1000 (δ_F^2) und für das lineare Instrument von 5 % (δ_L). Hierin liegt der Hauptvorteil des fokussierenden Instrumentes.

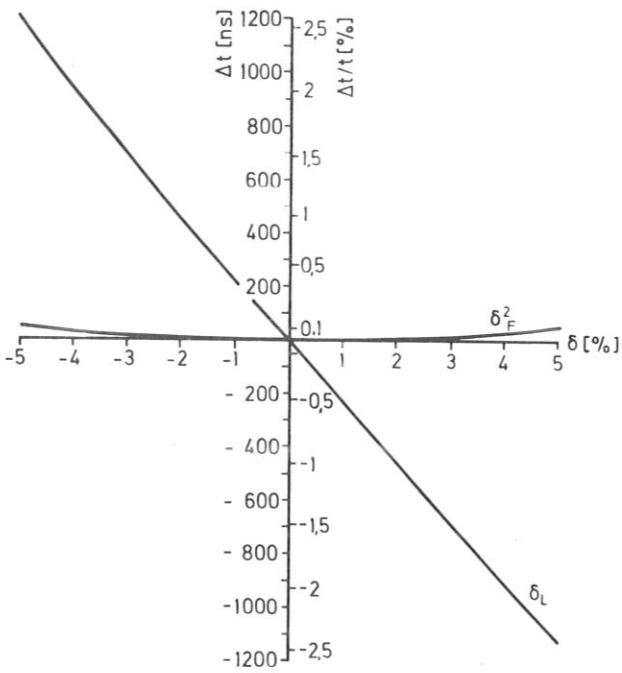


Abb. 14:
Vergleich des zeitlichen Fokussierungsfehlers der Energiebreite δ_F^2 im fokussierenden Instrument mit dem eines linearen Instruments δ_L gleicher Länge.

Vergleicht man die von β_o^2 herrührende Flugzeitdispersion im fokussierenden (β_F^2) und im linearen Gerät (β_L^2), so zeigt sich innerhalb der Rechengenauigkeit kein Unterschied (Abb. 4). Die Hinzunahme des gemischten Fehlers $(v_o\ \beta_o)_F$ bringt einen geringen Nachteil (ca. 6 nsec) für das fokussierende Instrument.
Im α_o^2 Fehler des fokussierenden Instrumentes (α_F^2) kompensieren sich die Anteile des Sektorfeldes und der linearen Driftstrecken teilweise, so daß dieser sogar kleiner wird als beim linearen Instrument (α_L^2). Er hat außerdem ein negatives Vorzeichen, da der negative Sektorfeldanteil größer ist als der positive der linearen Driftstrecke (Abb. 3).
Bei vielen Anwendungen, wie z.B. in der Mikrostrahlsonde (Abschnitt 11) stellt sich die Ionenquelle als punktförmiger Fleck dar. Bei der Verwendung von punktförmigen Ionenquellen hat das mehrfach fokussierende F.M.S. gegenüber dem linearen Gerät ohne Fokussierung erhebliche Vorteile in der Intensität. Bei einer sehr ausgedehnten Ionenquelle hat das lineare Gerät dagegen Vorteile, da es prinzipiell mit großen Spaltweiten arbeiten kann. Andererseits läßt sich die Abhängigkeit der Flugzeit von der Spaltweite im mehrfach fokussierenden F.M.S. durch die Wahl einer der anderen, in /14/ dargestellten Geometrien erreichen. Man sieht hieraus, daß sinnvolle Vergleiche von verschiedenartigen Geräten nur im Zusammenhang mit speziellen Anwendungen und deren Versuchsbedingungen durchgeführt werden können.

Bei gleicher Kathodengröße des Multipliers (2cm Durchmesser) hat das lineare Instrument eine Transmission $T_R = \frac{2\alpha_o \, 2\beta_o}{4\pi}$ von $1{,}15 \times 10^{-5}$. Sie wird nur durch die Kathodengröße bestimmt. Im fokussierenden Gerät wird die Transmission durch die Höhe und den Plattenabstand des Kondensators bestimmt. Sie beträgt im vorliegenden Gerät $1{,}54 \times 10^{-4}$, ist also um einen Faktor 13 größer. Daher sind die Ionenpulse im fokussierenden Instrument gleicher Länge erheblich intensiver. Eine Vergrößerung des vorhandenen Kondensatorquerschnittes ist möglich, da die Flugzeitdispersion der Winkel klein gegen die der Energiebreite ist.

Zusammenfassend läßt sich sagen:
Der zeitliche Fokussierungsfehler der Energiebreite δ bestimmt die Auflösung. Im linearen Gerät ist er um einen Faktor 50 größer als im mehrfach fokussierenden F.M.S..Die Empfindlichkeit wird aufgrund der größeren Transmission des mehrfach fokussierenden Flugzeitmassenspektrometers bei der betrachteten Anwendung um einen Faktor 13 größer.

9. Massen- und Energieauflösung des Spektrometers.

Das Spektrometer kann bei großer, relativer Energiebreite der zu analysierenden Ionenpakete ($\delta = \pm 5$ %) und ganz geöffneter Energieblende (Abb.9) zur m/e-Analyse oder bei fast geschlossener Energieblende (Backenabstand 0,5 mm) zur m/e- und gleichzeitigen Energieanalyse verwendet werden. Zur Energieanalyse wird die Tatsache genutzt, daß am Ort des radialen Zwischenbildes eine räumliche Energiedispersion besteht. Im folgenden soll nun zuerst die m/e-Auflösung und dann die Energieauflösung behandelt werden.

9.1 m/e-Auflösung R

In Abschnitt 3.2 wird aus den zeitlichen Fokussierungsfehlern die Auflösung nach Gl.12 bei maximaler Transmission $T_R = \frac{2\alpha_o \, 2\beta_o}{4\pi}$ und größter, relativer Energiebreite δ berechnet. Um die Auflösung zu finden, wurden alle Fehler, die mit beiden Vorzeichen auftreten können, mit einem Faktor 2 multipliziert. Dabei braucht nicht berücksichtigt zu werden, daß ein Teil dieser Fehler sich mit einem Teil der quadratischen Fehler kompensiert. Das Resultat der sich teilweise kompensierenden Kurven ist als Beispiel für den von $v_o \beta_o$ und β_o^2 verursachten Fehler in Abb. 4 dargestellt. Die Resultierende aus den beiden Fehlern ist $\beta_F^2 + (v_o \beta_o)_F$. Der Unterschied in der Auflösung bei Berücksichtigung beider oder nur eines Vorzeichens aller Terme in Gl.12 ist kleiner als 10 %.
In Abb.5 ist deutlich zu sehen, daß die Auflösung bei einer Vergrößerung von α_o (Abb.5a) nur unmerklich abnimmt, da sich, wie in Abschnitt 3.1 gezeigt, die von α_o herrührenden Flugzeitdispersionen des Sektorfeldes und der Driftstrecken teilweise kompensieren. Der Einfluß von β_o (Abb.5b) ist etwas stärker. Schließlich zeigt das rechte Diagramm (Abb.5c), daß die maximal durchgelassene relative Energiebreite δ die untere Grenze der Auflösung gibt. Die obere Grenze für δ, α_o und $\beta_o \to 0$ wird durch die Spaltbreite $2\,u_o$ und die Ionenpulslänge Δt_i gegeben. Von diesem Gesichtspunkt her wären kürzere Pulse für eine höhere Auflösung wünschenswert. Andererseits verliert das Spektrometer dadurch an absoluter Empfindlichkeit. Man sieht auch, daß man $2\,u_o$ zur Optimierung der Luminosität noch etwas größer wählen könnte. Da im erprobten Gerät jedoch der Eintrittsspalt mit dem Pulsspalt identisch ist, würde dies zu einer gleichzeitigen Vergrößerung von Δt_i führen.

Bei Messungen der Auflösung als Funktion von α_o (Abb. 13) konnte keine Änderung festgestellt werden. Bei Messungen der Auflösung als Funktion von δ wurden deutliche Veränderungen festgestellt. Bei diesen Messungen wurde nicht, wie bei den Messungen der zeitlichen Fokussierungsfehler, die Beschleunigungsspannung diskret verändert, sondern wie in Anhang 1 beschrieben, die Beschleunigungsspannung U_o mit einer sinusförmigen Spannung von 50 Hz moduliert und dann die Verbreiterung der Linien beobachtet. Weiterhin wurde sichergestellt, daß alle Energien des eingestellten Energieintervalls den MultiplierI? auch erreichen und nicht im Kondensator abgeschnitten werden. Für $\alpha_o = \beta_o = \pm 2{,}2 \times 10^{-2}$ und $\delta = \pm 5$ % werden die Xe^+ Isotope 131 und 132 noch vollständig aufgelöst (Abb. 15). Die Auflösung ist also größer als 130, was mit den berechneten 150 innerhalb der Ablesegenauigkeit von Abb.15 übereinstimmt. Für $\delta \rightarrow 0$ und die oben genannten Winkel ergibt sich aus Abb.15 (oben) in Übereinstimmung mit der Rechnung eine Auflösung von über 200. Auch andere Kurven der Schar in Abb. 5c lassen sich punktweise nachmessen.

9.2 Energieauflösung des Spektrometers

Die Energieauflösung in der Näherung 1.Ordnung wird in

Gl.19 /14/ $$\frac{E}{\Delta E_o} = \frac{(1-\cos\frac{P\phi_o}{2})}{p^2\,(\cos\frac{P\phi_o}{2})\,2u_o}$$ angegeben.

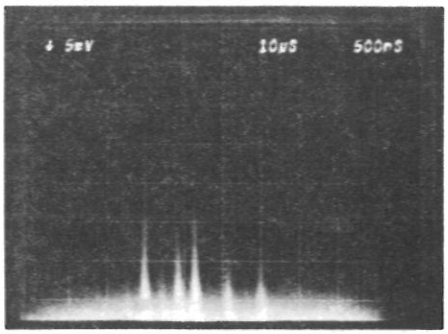
In Gl.19 /14/ ist die Verkleinerung des Eintrittsspaltes im radialen Zwischenbild des Toroidkondensators berücksichtigt. Die Energieauflösung $\frac{E}{\Delta E_o}$ ergibt sich zu 1180. Um diese Auflösung zu erreichen, müßte der Abstand der Blendenbacken der errechneten Zwischenbildbreite von 0,13 mm entsprechen. Ferner muß die Backenform der mittleren Äquipotentialfläche angepaßt sein. Außerdem muß das Potential auf den Backen in radialer Richtung dem Potential des Feldes folgen, um dieses nicht zu stören. Diese drei Bedingungen sind nur näherungsweise zu erfüllen.

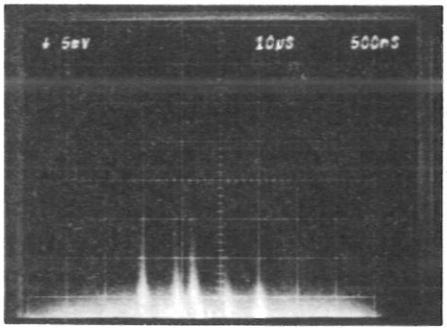
Der kleinste, mechanisch reproduzierbare Blendenbackenabstand ist ca. 0,5 mm. Die Schneiden der Backen folgen zwar dem axialen Mittelradius, aber jede Blendenbacke kann nur auf ein Potential gelegt werden, so daß immer eine Feldverzerrung bei nicht aus dem Feld gefahrener Blende entsteht. Am "Channelplate" Bildverstärker wurde gezeigt, daß $\pm$ 10 V an den Blendenbacken bei 0,5 mm Abstand eine ungestörte Abbildung am Bildpunkt des Spektrometers ergeben. Bei Öffnungen $\geq$ 0,5 mm tritt der Strahl ohne Intensitätsverluste durch die Blende. Berücksichtigt man eine Blendenöffnung von 0,5 mm, so ergibt sich eine Energieauflösung von $\frac{E_o}{\Delta E} = 300$.

Bei einer Mittelenergie $E_o = eU_o$ des Strahls von 500 eV entspricht die Energieauflösung also ca. 1,7 eV.

Um die natürliche Energiebreite des Strahls zu bestimmen, wird der ungepulste Strahl mit einer modulierten Spannung beschleunigt. Der Beschleunigungsspannung U_o wird eine 50 Hz Sinusspannung mit 60 V Amplitude überlagert. Dadurch wird der kontinuierliche Ionenstrahl über die 0,5 mm geöffnete Energieblende radial hinweggeführt. Am Multiplier entsteht so ein Signal, dessen zeitliche Intensitätsverteilung der Energieverteilung des Strahls entspricht.

Erhöht man nun die Beschleunigungsspannung U_o um einen gegen 60 V kleinen, aber genau bekannten Betrag, so kann aus der zeitlichen Verschiebung und der zeitlichen Ausdehnung der Linie die Energiebreite von ca. 3 eV bestimmt werden.





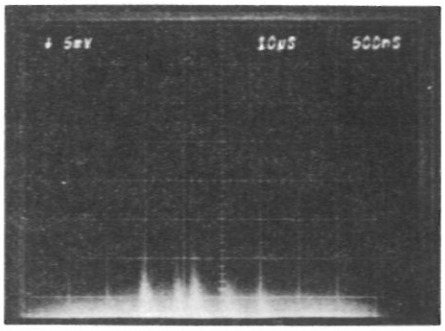


Abb. 15:

Xe^+ (500 nsec/Div) Modulation der Beschleunigungsspannung U_o mit einer sinusförmigen Wechselspannung. Amplitude der Modulationsspannung ΔU = 0 V (oben), 15 V (mitte), 25 V (unten).

Davon entfallen 1,7 eV auf die Auflösung. Die verbleibenden 1,3 eV sind teils auf die natürliche Energiebreite und teils darauf zurückzuführen, daß die in 1. Ordnung errechnete Auflösung von 1,7 eV sicher nicht völlig erreicht wird. Damit stellen die 1,3 eV die obere Grenze für die natürliche Energiebreite des Strahls dar.
Der Ionenstrahl kann verschiedene Energie in der Ionenquelle dadurch erlangen, daß nicht an allen Orten, an denen Ionen entstehen, das gleiche Potential herrscht. Das Potentialgefälle im Ionisationsraum wird durch den Durchgriff der Beschleunigungsspannung U_0 bestimmt. Berechnungen der Potentialverteilung nach Mautz und Harrington /28 / im Ionisationsraum haben gezeigt, daß das Potential in der Zone des Elektronenstrahls nur um einige zehntel eV schwankt, solange die Raumladung keinen Einfluß hat. Hinzu kommt noch die thermische Energie von einigen 1/100 eV (0,025 eV bei 293°).
Aus dieser Überlegung kann geschlossen werden, daß die natürliche Energiebreite kleiner ist als 1,3 eV und damit Energieunterschiede zwischen 1,7 und 3 eV noch aufgelöst werden können.

10. Vergleich mit anderen Massenspektrometern.

Nachdem in Abschnitt 8 ein Vergleich der Fokussierungsfehler des mehrfach fokussierenden Flugzeitmassenspektrometers mit denen eines linearen Instruments gleicher Länge vorgenommen wurde, sollen im folgenden Abschnitt 10.1 andere fokussierende Flugzeitspektrometer mit dem mehrfach fokussierenden Flugzeitmassenspektrometer verglichen werden. Dabei wird, soweit das möglich ist, von den Einflüssen der Ionenquelle abgesehen. In einem weiteren Abschnitt 10.2 wird das mehrfach fokussierende F.M.S. mit den am häufigsten verwendeten Massenspektrometern, dem Quadrupol und dem magnetischen Sektorfeldspektrometer verglichen.

10.1 Vergleich mit anderen fokussierenden F.M.S.

Die ersten beiden in Tabelle 1 aufgeführten Instrumente gleichen die negative Energiedispersion auf den linearen Driftstrecken durch eine positive Energiedispersion im elektrischen Feld in der Näherung 1. Ordnung aus. Weitergehende Fokussierungseigenschaften können prinzipiell nur Geräte haben, deren Strahlengang in α und β symmetrisch ist. Der Strahlengang der mehrfach fokussierenden F.M.S. ist in α und β völlig symmetrisch. Deshalb fokussiert das Gerät in der 1. Ordnung ein Ionenpaket zeitlich und räumlich vollständig auf den Multipliereingang. Wegen der unsymmetrischen Anordnung von Driftstrecken und elektrischen Feldern haben Gerät 2 und 3 diese Eigenschaft nicht.

Die räumliche Energiefokussierung von Gerät 2 ist nur im Spiratron, nicht dagegen in der vorgeschalteten, linearen Driftstrecke vorhanden. Daher muß der Strahlquerschnitt in der linearen Driftstrecke möglichst klein und der Strahlengang parallel gehalten werden.
In der Beschreibung von Gerät 3 wird nicht die vollständige, positive, zeitliche Energiedispersion des Sektorfeldes berücksichtigt: Ionen mit höherer als der Mittelenergie U_0 werden gegenüber Ionen mit der Mittelenergie nicht nur durch den längeren Weg im Sektorfeld aufgrund des größeren Radius verzögert sondern auch durch die Abbremsung auf dem Weg durch Gebiete höheren Potentials bei nicht kreisförmigen Bahnen. Um das Gerät betreiben zu können, müßte man einen parallelen Ionenstrahl mit radial von innen nach außen wachsender Energie herstellen. Nur dann würden die Ionenbahnen im Sektorfeld konzentrische Kreise darstellen. Daher erscheint die Anordnung unpraktikabel.

Tabelle 1: Fokussierende F.M.S.

Erfinder des Gerätes	1 Poschenrieder /13,14/	2 Bakker /29/	3 Moorman /30/	4 Sysoev et.al. /31/	5 Karataev et.al. /32/	6 Wiley /11,12/
Fokussierung des Ionenpulses:						
durch zeitl.Energiefokussierung	1.Ordnung	1.Ordnung	1.Ordnung	-	2.Ordnung	time-lag and space focusing
durch räuml.Energiefokussierung	1.Ordnung	prinzipiell im el.Feld in rad.Richtung nach einem Ablenkwinkel von $n\pi\sqrt{2}$	-	1.Ordnung	-	
durch zeitl.Richtungsfokussierung	1.Ordnung	-	-	-	-	-
durch räuml.Richtungsfokussierung.	1.Ordnung	-	-	1.Ordnung in rad.Richtung	-	-
Verwendetes Feld	el.Toroidfeld +lin.Driftstrecke	el.Zylinderfeld (Spiratron)+lin. Driftstrecke	Sektorfeld +lin.Driftstrecke	el.Zylinderfeld +lin.Driftstrecke	zweistufiges el.Gegenfeld +lin.Driftstrecke	zweistufiges el.Beschleunigungsfeld +lin. Driftstrecke
m/e Auflösung	150-350	Gerät befindet sich im Aufbau	Beschreibt keine praktikable Lösung	≤100	Ergebnisse werden in Instr.Exp.Techn. erscheinen	250-500
bei Energiebreite	10 %			0,55 %		2 eV ≃ 0,12%
Energieauflösung	~220			200		-

Über Gerät 2 und 3 sind weitere Angaben zur Zeit noch nicht zugänglich. Gerät 4 ist ausführlich beschrieben /31 /, so daß es vom Informationsstand her am besten verglichen werden kann. Obwohl die Kombination von linearen Driftstrecken und elektrischen Zylinderfeldern in diesem Gerät, sowie die in α symmetrische Geometrie mit radialem Zwischenbild und die Richtungsfokussierung in radialer Richtung dem mehrfach fokussierenden F.M.S. schon stark ähnelt, werden entscheidende Möglichkeiten nicht genutzt. Der schwerwiegendste Nachteil ist, daß die beiden elektrischen Zylinderfelder zwar ihre zeitliche Richtungsdispersion dank des Zwischenbildes kompensieren, nicht aber die zeitliche Energiedispersion. Weiterhin fokussiert das Gerät axial nicht, da Zylinderkondensatoren anstelle von Toroidkondensatoren benutzt werden. Durch die nur teilweise vorhandene Energiefokussierung ist die vom Gerät akzeptierte Energiebreite δ = 0,55 % verhältnismäßig klein. In der Anwendung als Energie- und Massenanalysator sind die erreichbaren Auflösungen jedoch wesentlich höher als die anderer Geräte /33 /, wenn sie auch an die Auflösungen des mehrfach fokussierenden F.M.S. nicht heranreichen. Für δ = 1 % hat das mehrfach fokussierende F.M.S. eine Massenauflösung von über 220 bei einer Energieauflösung von ungefähr gleicher Größe.
Gerät 5 aus Tabelle 1 ist besonders interessant, weil es als einziges eine zeitliche Energiefokussierung 2. Ordnung besitzt. Dadurch wird bei gleicher, relativer Energiebreite ($\delta = \pm 5$ %) der relative Fehler der zeitlichen Energiefokussierung $\frac{\Delta t}{t}$ auf 1/10 gegenüber dem des mehrfach fokussierenden F.M.S. reduziert. In /32 / werden über die verwendeten Ionenpaketlängen keine genauen Angaben gemacht. Nimmt man zu Vergleichszwecken daher die gleiche Paketlänge (Δt_1 = 65 nsec)an, die im mehrfach fokussierenden F.M.S. benutzt wird, so ersieht man aus Gl. 12, Abschnitt 3.2, daß die Reduzierung des von δ herrührenden Fokussierungsfehlers auf 1/10 eine Erhöhung der Auflösung auf maximal das Doppelte erbringt. Eine Optimierung der Auflösung erhält man nur dann, wenn gleich große Fehler gleichermaßen verringert werden.
Da in /32 / außer dem Hinweis, daß α_o und β_o möglichst klein gehalten werden müssen, keinerlei weitere, räumliche oder zeitliche Fokussierungen beschrieben werden, ist mit einem in α_o und β_o begründeten Verlust an Auflösung durch verschieden lange Wege sowie durch unterschiedliche Geschwindigkeit in Feldrichtung zu rechnen. Außerdem wird die Empfindlichkeit ungefähr der eines linearen Gerätes gleicher Länge entsprechen, da wie im linearen Gerät keine räumliche Abbildung entsteht.
Zuletzt sei noch auf das von Wiley und McLaren /11, 12/ erfundene und bisher mit großem Erfolg gebaute Bendix-Spektrometer eingegangen. Seine Fokussierungseigenschaften stammen aus der Zweifeldionenquelle mit "time-lag- and space-focusing". Das "time-lag-focusing" dient zur zeitlichen Fokussierung verschiedener Anfangsenergien und arbeitet nach folgendem Prinzip: Gasatome werden im feldfreien Raum durch Elektronenstoß ionisiert und im Potential des Elektronenstrahls zuerst festgehalten. Nach Abschalten des Elektronenstrahls laufen die Ionen wegen ihrer Anfangsenergie auseinander. Das Einschalten der Absaugspannung erfolgt verzögert. Im eingeschalteten Feld befinden sich dann Ionen mit verschiedener Anfangsenergie entsprechend der Zeitverzögerung auf verschiedenen Potentialen. Bei richtiger Wahl der Zeitverzögerung der Absaugspannung und weiterer Beschleunigung werden Ionen mit verschiedenen Anfangsenergien am Detektor zeitlich fokussiert. Das "space-focusing" beruht auf dem gleichen Prinzip, nur daß durch die Potentialdifferenz in der ersten Beschleunigungsstrecke jetzt nicht die verschiedenen Anfangsenergien, sondern der Unterschied im Entstehungsort ausgeglichen wird.
Dabei ist jedoch zu bemerken, daß sich die Bedingungen für die beiden verwendeten Fokussierungsarten prinzipiell widersprechen und deshalb mit einem Kompromiß gearbeitet wird. Man sieht schon an der relativ kleinen, fokussierbaren Energiebreite von wenigen eV, daß das Gerät für andere Zwecke als die

vorangehenden Geräte gebaut wurde. Bei kleinen δ erreichen Bendix Geräte Auflösungen bis 500. Weitergehende Abbildungseigenschaften hat das Gerät nicht. Besondere Anwendung findet das Spektrometer bei der Analyse chemischer Vorgänge und seit neuestem auch als Restgasanalysator hoher Empfindlichkeit ($\geq 10^{-12}$ Torr) /34 /.

10.2 Vergleich mit dem Quadrupol und dem magnetischen Sektorfeldspektrometer

Das mehrfach fokussierende F.M.S. soll nun auch im Hinblick auf die in Abschnitt 11 beschriebenen Anwendungen mit dem Quadrupol und dem magnetischen Sektorfeldspektrometer verglichen werden. Es sei jedoch darauf hingewiesen, daß bei einem Vergleich so verschiedener Geräte in der Größe der gewählten Parameter eine gewisse Willkür liegt. (Vergleich in Tabelle 2).

Die Angaben über den zum Vergleich gewählten Quadrupol wurden aus /35 , 36 / entnommen. Um diesem Quadrupol einen vergleichbaren und nicht zu schweren Magneten gegenüberzustellen, wurde ein klassisches, magnetisches Sektorfeldspektrometer mit r_o = 10 cm betrachtet, das bei einer Massenauflösung von 100 eine Energiebreite von $\pm$ 5 % fokussiert. Der Radius des verglichenen, mehrfach fokussierenden F.M.S. wurde dem des Magneten (r_o = 10 cm) angepaßt. Dadurch sinkt die in Abschnitt 3.2 berechnete Auflösung auf ca. 100 und die Flugzeit verringert sich für Xe^+ auf ca. 30 μsec. Für den Vergleich wurde nicht ein Magnet, bei dem alle theoretisch unter Umständen korrigierbaren Bildfehler korrigiert sind/37/, gewählt, sondern ein doppelfokussierendes, magnetisches Spektrometer.
Bei dem hier beschriebenen, mehrfach fokussierenden F.M.S. sind Auflösung und Akzeptanz auch noch nicht optimiert, da es darum ging, die Fokussierungsprinzipien nachzuweisen. Die Fehlerrechnungen haben jedoch gezeigt, daß ohne größeren Auflösungsverlust die Winkelakzeptanz verdoppelt werden kann. Das ist in Tabelle 2 berücksichtigt. Außerdem ist es prinzipiell möglich, weitere, zeitliche Fokussierungsfehler durch Wahl anderer Geometrien (den linearen Fokussierungsfehler der Spaltbreite) und durch Verwendung weiterer, freier Parameter (etwa von R_e' , der Änderung des axialen Krümmungsradius bei einer Änderung des radialen Krümmungsradius, den zeitlichen Fokussierungsfehler δ_F^2 der Energiebreite oder durch gekrümmte Kondensatorplattenenden (axialer Krümmungsradius Q), den β_o^2 Fehler) auszuschalten.

Die für den Vergleich in Tabelle 2 aufgeführten Einflußgrößen werden wie folgt erklärt:
Unter der "vollständigen Akzeptanz" soll das Produkt aus räumlicher Akzeptanz und Energieakzeptanz verstanden werden. Die Energieakzeptanz ist bei dem magnetischen Sektorfeldspektrometer und dem mehrfach fokussierenden F.M.S. von der Ionenenergie abhängig.
Das Verhältnis T_N der Nachweiszeit pro Masse zur gesamten Meßzeit für ein Spektrum wird für Quadrupol und Magneten umgekehrt proportional zum abgetasteten Massenbereich sein. Außerdem ist bei beiden Geräten unter den gewählten Bedingungen im Schnitt während der Hälfte der "Scanzeit" keine Masse zu erwarten, wenn man von mehrfach geladenen Ionen bei nicht ganzzahligen, spezifischen Massen absieht. Daraus ergibt sich für Quadrupol und Magneten bei einem Massenbereich von 100 ein T_N von 5×10^{-3}.

Tabelle 2:

Einflußgröße	Quadrupol	magn. Sektorfeldsp.	mehrfach fok. F.M.S.
Eintrittsöffnung A $[cm^2]$	Kreisfläche 0,3cm ϕ	0,3 cm x 0,04 cm	0,3 cm x 0,04 cm
radialer Eintrittswinkel α_o	$\pm 20^o \hat{=} \pm 0{,}35$ rad	$\pm 2^o \hat{=} \pm 0{,}035$ rad	$\pm 2{,}5^o \hat{=} \pm 0{,}045$ rad
axialer Eintrittswinkel β_o	$\pm 10^o \hat{=} \pm 0{,}175$ rad	$\pm 1^o \hat{=} \pm 0{,}0175$ rad	$\pm 1{,}27^o \hat{=} \pm 0{,}022$ rad
Räumliche Akzeptanz $2\alpha_o\ 2\beta_o\ A\ [cm^2]$	$1{,}73 \times 10^{-2} \times 10^{-\frac{m}{150}}$ massenabhängig	$2{,}94 \times 10^{-5}$	$4{,}65 \times 10^{-5}$
Energieakzeptanz $\Delta E\ [eV]$	10 eV	100 eV bei E_o = 1 KeV	100 eV bei E_o = 1 KeV
vollständige Akzeptanz $2\alpha_o\ 2\beta_o\ A\Delta E\ [cm^2\ eV]$	für m = 1 $1{,}7 \times 10^{-1}$ für m = 100 $3{,}73 \times 10^{-2}$ Mittelwert für m = 1...100 $8{,}84 \times 10^{-2}$	$2{,}94 \times 10^{-3}$	$4{,}65 \times 10^{-3}$
Gewinn in der Strahlungsdichte durch Nachbeschleunigung von 10 eV auf 1 KeV	1 da Nachbeschleunigung nicht möglich	100	100
T_N = Verhältnis von Nachweiszeit pro Masse zur Aufnahmezeit für das Spektrum (Massenbereich 1...100)	5×10^{-3}	5×10^{-3}	2×10^{-3}
Verhältnis von nachgewiesenem zu primärem Strom (Ionenquelle mit kontinuierlichem Ionenstrom)	$4{,}42 \times 10^{-4}$ (Mittelwert im Massenbereich 1...100)	$1{,}47 \times 10^{-3}$	$9{,}3 \times 10^{-4}$
Verhältnis von nachgewiesenem zu primärem Strom (gepulste Ionenquelle)	-	-	$4{,}65 \times 10^{-1}$

Für das mehrfach fokussierende F.M.S. wird T_N durch das Verhältnis von primärer Ionenpaketlänge (Δt_i = 65 nsec) zur Flugzeit der größten Masse (für Xe^+ ca. 30 μsec) bestimmt. Multipliziert man die "vollständige Akzeptanz" mit dem Gewinn an Strahlungsdichte durch Nachbeschleunigung und T_N, so erhält man das Verhältnis von nachgewiesenem zu primärem Strom für eine Ionenquelle mit kontinuierlichem Ionenstrahl, d.h. für das mehrfach fokussierende F.M.S. wird der kontinuierliche Strom nachträglich gepulst. Dies ist für das Verhältnis von nachgewiesenem zu primären Strom im mehrfach fokussierenden F.M.S. sehr ungünstig, da der Strom zwischen den durch die Pulsung herausgenommenen Ionenpaketen für den Nachweis verloren geht. Der Verlust läßt sich durch die Benutzung einer gepulsten Ionenquelle vermeiden. Die Betriebsart mit gepulstem Primärstrom läßt sich jedoch nicht sinnvoll mit dem "Massenscan" in Quadrupol und Magnet verbinden.

Die beiden letzten Zeilen in Tabelle 2 zeigen also, daß das Verhältnis von nachgewiesenem zu primärem Strom im mehrfach fokussierenden F.M.S. für einen kontinuierlichen Primärstrom zwischen dem des Quadrupols und dem des Magneten liegt. Der deutliche Vorteil des mehrfach fokussierenden F.M.S. von mehr als zwei Größenordnungen im Verhältnis von nachgewiesenem zu primärem Strom zeigt sich bei Anwendungen mit gepulstem Primärstrom. Das Verhältnis wächst nämlich um T_N^{-1}.
Anwendungen, bei denen der zu analysierende Strom schon gepulst ist oder ohne andere Nachteile gepulst werden kann, werden im folgenden Abschnitt beschrieben.

11. Anwendungsmöglichkeiten aus dem Bereich der Oberflächen- und Plasmaphysik.

Die Anwendungsmöglichkeiten lassen sich nach den in Abschnitt 2,3 und 8 besprochenen Eigenschaften des Spektrometers in drei Gruppen unterteilen:
In der ersten Gruppe wird das Gerät bei großer Energieakzeptanz als Massenspektrometer benutzt. In der zweiten Gruppe wird es gleichzeitig als Energie- und Massenanalysator eingesetzt, und in der dritten Gruppe wird es als Koinzidenz-F.M.S. betrieben. In den folgenden drei Abschnitten werden zu jeder Gruppe von Anwendungsmöglichkeiten die wichtigsten Beispiele aufgeführt und die Vorteile beim Einsatz eines mehrfach fokussierenden F.M.S. beschrieben. Die Beispiele sind aus dem Bereich der Oberflächenuntersuchungen und der Plasmadiagnostik entnommen.

11.1 Anwendungsmöglichkeiten als Massenanalysator mit großer Energieakzeptanz

Beschießt man Festkörperoberflächen mit Edelgasionen über 50 eV Energie, werden Sekundärionen mit einer breiten Energieverteilung emittiert. Ein Überblick über die Zerstäubung wird in /38 / gegeben. Die wahrscheinlichste Energie der Verteilung liegt bei einigen eV. Ein beträchtlicher Anteil der Ionen wird jedoch mit Energien bis zu einigen hundert eV emittiert /39 ,40 /. Bei der Analyse von Oberflächen durch Sekundärionenmassenspektrometrie (SIMS) besteht primär Interesse an der Masse der zerstäubten Ionen bei hoher Nachweisempfindlichkeit, nicht aber an der Energieverteilung. Daher sollen möglichst alle Ionen einer Masse mit verschiedenen Energien zu einem Signal beitragen. Außerdem ist ein "Scan", bei dem der größte Teil der Ionen nicht nachgewiesen wird, unerwünscht. Die oben genannten Bedingungen werden am besten von einem mehrfach fokussierenden F.M.S. erfüllt. Es bestehen deshalb bereits Pläne, ein mehrfach fokussierendes F.M.S. bei SIMS Untersuchungen einzusetzen /41 /. Eine Ionenmikrostrahlsonde mit einem mehrfach fokussierenden F.M.S. befindet sich im Planungsstadium /42 /. Damit wäre es möglich, ein dreidimensionales Bild aller Massen des zerstäubten Volumens zu erhalten. Bisher ist es nur möglich, das dreidimensionale Bild einer bestimmten,im zu analysierenden Volumen befindlichen Masse aufzunehmen.
Ein anderer Zweig der Massenspektrometrie, der in den letzten 10 Jahren aufgekommen ist, benutzt Laser Riesenpulse zur Verdampfung von Festkörpern. Der Laserpuls wird auf die Oberfläche fokussiert. Die dabei entstehenden Ionen haben eine breite Energieverteilung, die bis zu einigen 100 eV / 43 / oder in einigen Fällen sogar bis zu einem KeV /44, 45 / hinaufreicht. Daher wird die Massenanalyse in linearen Flugzeitspektrometern nur in Verbindung mit einer Energieselektion z.B. in einem Zylinderkondensator durchgeführt /46 /. Das mehrfach fokussierende F.M.S. hat gegenüber dieser Anordnung, die den gleichen Aufwand erfordert (Sektorfeld, Flugrohr),den Vorteil der großen Energieakzeptanz und den der in der räumlichen Fokussierung begründeten, größeren Transmission, die die

Empfindlichkeit steigert. Das Vorhandensein eines für die Flugzeitmassenspektroskopie genügend kurz gepulsten Primärprozesses kommt dem Einsatz von F.M.S. besonders entgegen.

11.2 Anwendungsmöglichkeiten als Massen- und Energieanalysator

Im Gegensatz zur SIMS gibt es auch eine Reihe von physikalischen Gebieten, bei denen außer der Massenverteilung die Energieverteilung der Ionen interessiert.
Hier ist besonders die Plasmadiagnostik zu erwähnen.
Die Plasmen werden durch Laserpulse /47, 48/ oder in Plasmaeinschlüssen / 49, 50 / hergestellt. Die Untersuchung von Laserplasmen und die Lasermassenspektrometrie haben natürlich vieles gemeinsam, doch sind ihre Fragestellungen verschieden.
Die Untersuchung von Plasmen aus Plasmaeinschlüssen unterscheidet sich in zwei wesentlichen Dingen von der Untersuchung von Laserplasmen. Der aus dem Plasma austretende Ionenstrom muß für Flugzeitmessungen nachträglich gepulst werden / 49, 31 /, da die Pulslängen einer gepulsten Plasmamaschine (millisec) zur Flugzeitanalyse zu lang sind. Außerdem muß durch Abschirmung des Magnetfeldes / 51 / gewährleistet sein, daß der Ionenpuls ungehindert durch das Spektrometer gelangt. Zur Beobachtung von Neutralteilchen muß nachionisiert werden /31,52/.
In allen,in diesem Abschnitt erwähnten Arbeiten außer /48 / wird eine lineare Driftstrecke zur Massenanalyse und ein elektrisches oder magnetisches Sektorfeld zur Energieanalyse der Ionen benutzt. Wie in dem in Abschnitt 10.1 ausführlicher diskutierten Gerät von Sysoev /31/ werden auch in anderen Anordnungen gewisse Fokussierungseigenschaften der Sektorfelder ausgenutzt. Eine räumliche und zeitliche Fokussierung im ganzen Gerät wird nirgends verwirklicht. Oron und Paiss /48 / haben in ihrem Spektrometer eine lineare Driftstrecke und ein den Ankunftszeiten der Massen entsprechend zeitlich veränderliches Gegenfeld verwendet und damit eine räumliche Energiefokussierung erreicht. Die Energieauflösung wird mit $\frac{E_0}{\Delta E} = 100$ angegeben. Die Massenauflösung beträgt $\frac{m}{\Delta m} = 6$. Als Beispiel wurden die Li-Isotopen getrennt und auf zwei räumlich getrennten Auffängern nachgewiesen.

Für die elektroneninduzierte Ionendesorption, über die Madey und Yates /53 / eine ausführliche Übersicht geben, wird in /33 / ein spezieller Massen- und Energieanalysator beschrieben. Er besteht aus einem Quadrupol zur Massenanalyse. Die Energie der massenselektierten Ionen wird über die Flugzeit durch den Quadrupol bis zu einem "Channeltron" Multiplier bestimmt.

Bei den oben erwähnten Experimenten ließe sich durch die Verwendung des mehrfach fokussierenden F.M.S. eine erhebliche Verbesserung an Massen- und Energieauflösung erreichen und durch die räumliche Fokussierung die Empfindlichkeit steigern.

11.3 Anwendungen als Koinzidenzspektrometer

In der Literatur werden mehrere Koinzidenzspektrometer beschrieben. In einem Koinzidenzspektrometer wird ein Ion und das bei der Ionisation entstandene Elektron nachgewiesen. Die Ionisation kann mit Elektronen / 54 /

oder Photonen / 55, 56 / erfolgen. Das erste Koinzidenzspektrometer wurde von Rosenstock 1961 verwendet / 57 /. Alle außer dem von v.Puttkammer / 55 / beschriebenen Instrument sind F.M.S. Das Startsignal für die Flugzeitmessung gibt das Sekundärelektron. Eine Pulsung des Ionenstroms entfällt dadurch. Um einen großen Teil der Sekundärelektronen zu erfassen und das Ion ins Spektrometer zu schicken, soll die Ionisation im Feld stattfinden. Diese Bedingung ist mit der Bedingung des "time-lag-focusing" (Ionisation im feldfreien Raum) der Wiley'schen Ionenquelle nicht verträglich /11,12/Die thermische Energiebreite der Ionen, die die Auflösung linearer F.M.S. stark begrenzt, läßt sich also durch das "time-lag-focusing" hier nicht eliminieren.

Das mehrfach fokussierende F.M.S. würde die Auflösung und Empfindlichkeit der bisherigen Koinzidenzspektrometer noch erheblich verbessern. Dabei soll jedoch ausdrücklich darauf hingewiesen werden, daß durch das Prinzip der zeitlichen Energiefokussierung die "turn-around-time" nicht kompensiert werden kann.

Eine andere, interessante Untersuchung mit einem Koinzidenzflugzeitmassenspektrometer wird von Poschenrieder / 58 / vorgeschlagen. In weiteren Arbeiten der letzten Zeit wird über die Emission von Photonen /59/, Sekundärelektronen /60/ und besonders Augerelektronen /61, 62 / bei Beschuß von Metall- und Halbleiteroberflächen mit Edelgasionen von 3 KeV /63 / bis 100 KeV /64/ berichtet.

Gleichzeitig wird die Oberfläche natürlich auch zerstäubt, ein Teil der zerstäubten Atome wird als Ionen nachgewiesen. Zur Klärung der Prozesse der Ionisation und Anregung bei der Zerstäubung könnte der gleichzeitige Nachweis eines aus einem Atom entstandenen Elektrons und Ions dienen: Ist durch den Ionenbeschuß ein Atom zerstäubt und ionisiert worden, so kann als Folge dieses Prozesses ein Elektron entstanden sein. Nach Überlegungen und Messungen von Blaise et.al./ 65 / sind Augerelektronen, die von zerstäubten, angeregten Atomen emittiert werden, für die Ionisierung bei der Zerstäubung zumindest teilweise verantwortlich. Elektronen allein können unter anderem auch durch "Potential-" oder "kinetische" Emission entstehen. Aus dem gegenüber den zerstäubten Ionen um ca. 2 Zehnerpotenzen größeren Angebot an sekundären Elektronen müssen also auf irgendeinem Weg einige, wenige Elektronen ausgesucht werden, um dann zu untersuchen, ob es zu diesen Elektronen koinzidente Sekundärionen gibt.

Nach dem oben erwähnten Vorschlag /58/ sollen die Augerelektronen durch Energieanalyse von den Sekundärelektronen getrennt werden. Werden dann zu diesen Augerelektronen koinzidierte Ionen gefunden, kann angenommen werden, daß beide Teilchen von einem zerstäubten, ionisierten Atom herrühren.

Damit wäre man der Klärung der Ionisation und Anregung bei der Zerstäubung einen Schritt näher gekommen.
Bei dieser Anwendung würde außer der gegenüber einem linearen F.M.S. größeren Transmission und Energieakzeptanz ein weiterer Vorteil entstehen: Durch die zeitlichen Fokussierungen kann die Koinzidenztorweite wesentlich kleiner gehalten und eine sicherere Aussage erreicht werden.

12. Schlußdiskussion

Im mehrfach fokussierenden F.M.S. werden die Prinzipien der zeitlichen und räumlichen Energie- und Richtungsfokussierung zum ersten mal verwirklicht. Der Aufbau des Gerätes wird beschrieben. Die in der Näherung 1. Ordnung von Poschenrieder / 13, 14 / berechneten Fokussierungseigenschaften werden nachgewiesen. Die Rechnung wird auf die Näherung 2. Ordnung erweitert und die

zeitlichen und räumlichen Fokussierungsfehler gegenüber der Näherung 1. Ordnung mit Hilfe der Rechenanlage berechnet.

Soweit die Fehler nicht unterhalb der Meßgrenze von $\pm$ 10 ns liegen, werden sie in den Messungen bestätigt.
Die Messungen zeigen weiterhin, daß die in der Näherung 2. Ordnung berechnete Auflösung von 150 erreicht wird, wenn ein relativer Energieunterschied δ = 10 % der Ionen und die volle Raumakzeptanz von $A = 2{,}3 \times 10^{-5}$ [cm^2] ausgenutzt wird.
Bei einer Öffnung der Energieblende von 0,5 mm wird eine Energieauflösung von ca. 200 erreicht.
Im Vergleich mit einem linearen Instrument wird gezeigt, daß der bisher die m/e-Auflösung begrenzende δ Fehler von 5 % auf 1/1000 sinkt.
Vergleiche mit den anderen fokussierenden F.M.S. ergeben, daß eine vollständige Fokussierung (räumlich und zeitlich) in keinem Instrument außer im mehrfach fokussierenden F.M.S. erreicht wird.
Der Vergleich von Quadrupol und magnetischem Sektorfeldspektrometer mit einem mehrfach fokussierenden F.M.S. (r_o = 10 cm) zeigt bei einem üblichen Massenbereich bis 100 den Vorteil des mehrfach fokussierenden F.M.S. bei gepulstem Primärstrom in dem um mehr als zwei Zehnerpotenzen größeren Verhältnis von nachgewiesenem zu primärem Strom.
Entsprechend den Eigenschaften des Spektrometers werden Beispiele aus drei Anwendungsgebieten erläutert:

1. Anwendungen als Massenspektrometer bei großer Energieakzeptanz (δ = 10 %),
2. Anwendungen als Energie- und Massenspektrometer,
3. Anwendungen als Koinzidenzspektrometer.

Es wird angegeben, welche Experimente mit dem mehrfach fokussierenden F.M.S. geplant sind, und bei welchen Experimenten erhebliche Verbesserungen durch den Einsatz des mehrfach fokussierenden F.M.S. zu erwarten sind.

Herrn Dr.E.W.Blauth und Herrn Dr.H.Vernickel danke ich für die Möglichkeit, diese Arbeit am Institut für Plasmaphysik durchführen zu können. Mein besonderer Dank gilt Herrn Dr.W.Poschenrieder für die Anregung zu dieser Arbeit sowie für seine Unterstützung und viele kritische Diskussionen. Herrn Dr.H.Liebl danke ich für nützliche Hinweise. Außerdem danke ich Herrn G.Hocke für die Durchführungen der Rechnungen auf der Rechenmaschine und Herrn W.Graf für seine Mitarbeit bei den Experimenten. Weiterhin danke ich der Werkstatt für die präzise Anfertigung der Apparatur. Meinen Dank aussprechen möchte ich Herrn Priv.-Doz. Dr. E.Konecny, der sich nach dem unerwarteten Ableben von Herrn Dr.E.W.Blauth freundlicherweise bereit erklärt hat, das Amt des 1. Referenten zu übernehmen.

Anhänge:

Anhang 1:

Ionenquelle, Herstellung der Ionenpakete und Berechnung ihrer Länge.
Das Blockschaltbild der Ionenquelle ist in Abb. 16 dargestellt.

Die Ionen entstehen im Ionisationsraum durch Elektronenstoß. Die Elektronenenergie wird durch die Potentialdifferenz von 50 bis 150 V zwischen der Kathode und dem Ionisationsraum bestimmt. Der Heizstromkreis der Kathode ist in Abb. 17 dargestellt.

Bei 6 A Heizstrom beträgt der Elektronenstrom am Auffänger 150 μA. Höhere Elektronenströme lassen sich in der Ionenquelle wegen des Raumladungseffektes nicht erreichen / 66 /. Die Kathode, die Beschleunigungselektrode und der Elektronenauffänger werden durch eine erdfreie Spannungsversorgung und einen an den Ionisationsraum angeschlossenen Spannungsteiler auf die in Abb. 16 angegebenen Potentiale gelegt.

Die Ionen werden durch die Potentialdifferenz U_o zwischen der geerdeten Absaugelektrode und dem Ionisationsraum (Abstand 1,5 mm) beschleunigt. Ihre mittlere Energie kann zwischen 200 und 1000 eV variiert werden. Die natürliche Energiebreite des Ionenstrahls ist bei 500 eV kleiner als 1,3 eV (siehe Abschnitt 9.2).

Um die Energieakzeptanz des Spektrometers zu testen, kann die Absaugspannung U_o = 500 V mit einer 50 Hz Wechselspannung von ΔU = 25 V maximaler Amplitude moduliert werden. Dadurch läßt sich eine Energieänderung relativ zur mittleren Energie bis 10 % einstellen. Diese relative Energieänderung wird durch den Parameter $\delta = \frac{\Delta E}{E_o} = \frac{\Delta U}{U_o}$ beschrieben.

Die Absaugspannung U_o wird außerdem über einen Spannungsteiler an die Ablenkeinheit 1, das mittlere Rohr der Einzellinse und die Ablenkeinheit 3 gelegt. Jedes der beiden Ablenksysteme besteht aus zwei zueinander senkrechten, hintereinander angeordneten Plattenpaaren. Aufgabe der beiden Plattenpaare ist es, mechanische Fehler der Apparatur auszugleichen. Die Ablenksysteme werden daher mit geringen Feldstärken von einigen V/cm betrieben. Bei einer Modulation der Absaugspannung U_o bleibt das Verhältnis der Spannungen an den eben genannten Teilen zu U_o konstant und damit ändert sich zwar die Energie, nicht aber nach den Ähnlichkeitssätzen der Ionenoptik die Bahn der Ionen / 67 /.

Das Ablenksystem 1 richtet den Strahl auf den Pulsschlitz, der gleichzeitig der Eintrittsspalt ins Spektrometer ist.

Die Fokussierung des aus der Ionenquelle (0,4 x 3 mm^2) divergent austretenden Strahlenbündels auf den Pulsschlitz (0,4 x 3 mm^2) wird mit einer Rohreinzellinse erreicht. Sie bildet den Austrittsspalt der Ionenquelle im Verhältnis 1 : 1 auf den Eintrittsspalt ab.

IONENQUELLE MIT ABLENKEINHEITEN UND EINZELLINSE

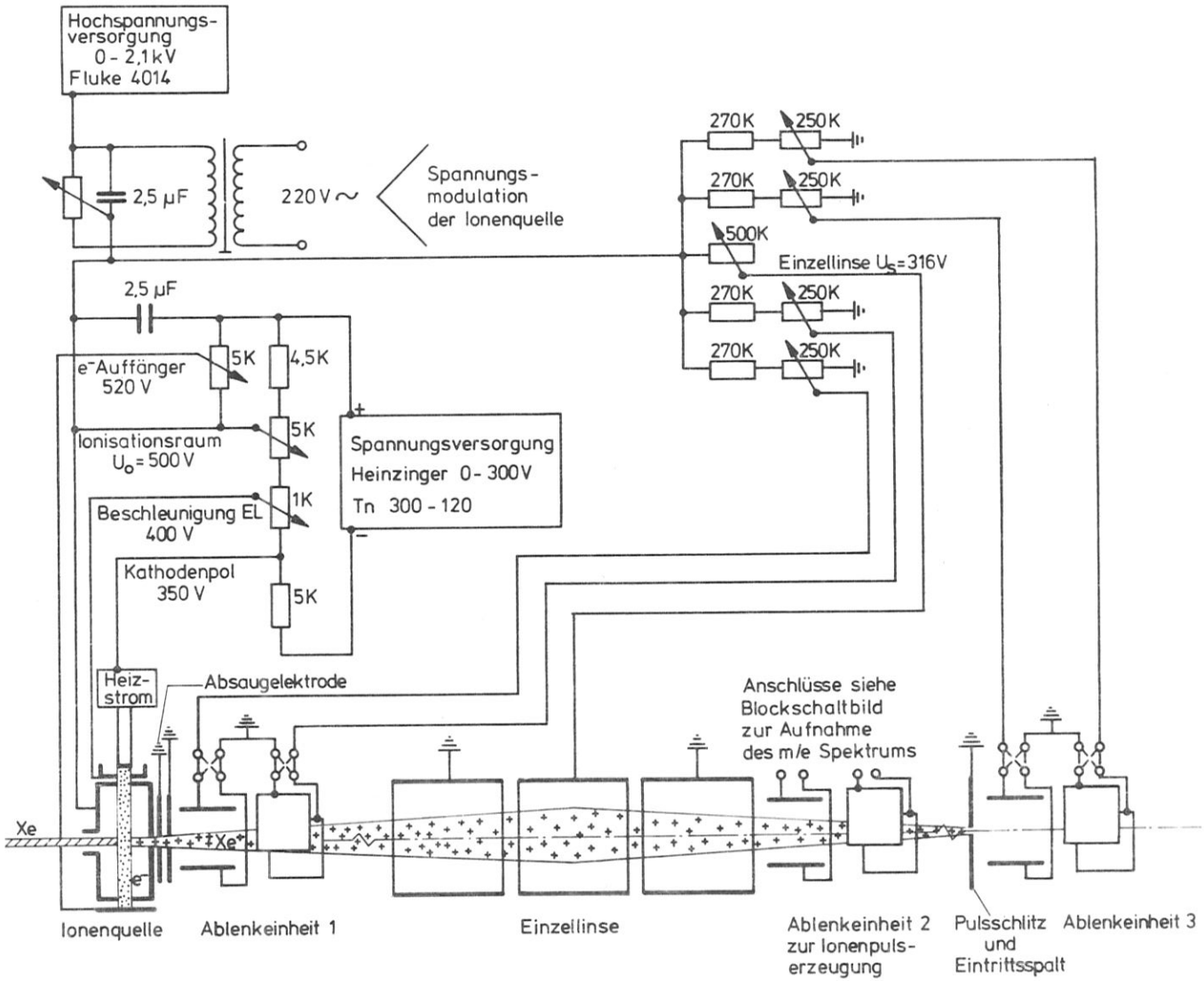


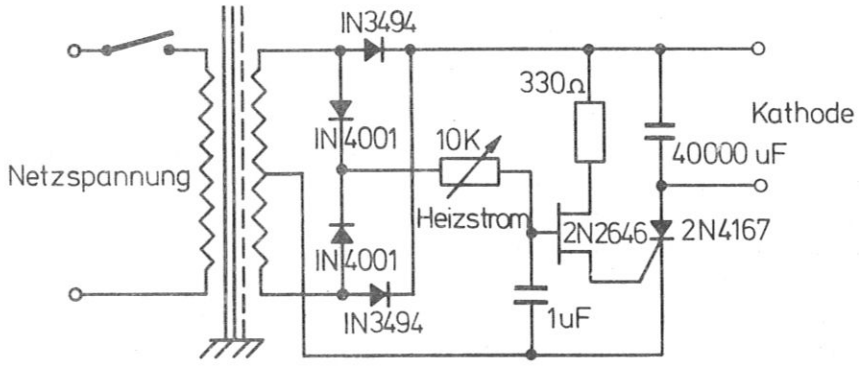
Abb.16: Blockschaltbild der Ionenquelle

Die Linse hat einen Durchmesser von 2 cm und jedes Rohrstück ist 2 cm lang. Neue analytische und numerische Berechnungen von Rohreinzellinsen finden sich in / 68, 69 / und / 70 /. Im Abstand von 1 cm vor der Linse ist eine Blende von 8 mm Durchmesser zur Strahlbegrenzung angebracht. Das Ablenksystem 3 hinter dem Eintrittsspalt richtet den Strahl auf den Kondensatoreingang. Im statischen Betrieb gelangen bei einem Druck von ca. 4×10^{-4} Torr in der Ionenquelle 2×10^{-9} A Ionenstrom in den Toroidkondensator.

Zur Aufnahme des m/e-Spektrums im F.M.S. muß der Ionenstrahl gepulst sein. Bei ersten Experimenten wurde die Herstellung der Ionenpakete durch Pulsung des ionisierenden Elektronenstrahls erreicht. Diese Pulsung brachte Ionenpaketlängen bis hinunter zu einer μsec. Diese Grenze wurde durch den Durchgriff der Absaugspannung in den Ionisationsraum, die "turn-around-time" und die thermische Energie der Ionen festgelegt. Bei der endgültig benutzten Pulsung durch Ablenkung über einen Spalt (Eintrittsspalt) fallen die ersten beiden Einflußfaktoren weg.

Zur Pulsung des Ionenstrahls befindet sich die Ablenkeinheit 2 in einem Abstand von 3 mm hinter der Einzellinse. Bakker führt in / 71 / aus, daß der Ionenpuls zeitlich bereits im Ablenkfeld und nicht erst am Eintrittsspalt entsteht, da am Ausgang des Ablenkfeldes die Flugrichtung der Ionen festliegt. Durch den Eintrittsspalt gelangen nur Ionen, die keine oder nur sehr geringe Ablenkung im Feld erfahren haben.
Im weiteren soll unter Durchlaßzeitpunkt der Zeitpunkt verstanden werden, zu dem der Strahl die Ablenkeinheit unabgelenkt passieren kann.

Abb. 17 Heizstromkreis der Kathode



An die Pulsung des Ionenstrahls werden nun die folgenden Anforderungen gestellt: Die Pulse müssen kürzer als 100 nsec sein, um eine guteAuflösung des Gerätes zu gewährleisten. Durchlaßzeitpunkt und Pulslänge sollen nicht von der Masse oder der Energie der Ionen abhängen.
Bei Ablenkung eines monoenergetischen Ionenstrahls in einem veränderlichen elektrischen Feld der Länge l, kann man zwei Fälle unterscheiden:

Ist die Anstiegszeit T der Ablenkspannung kurz gegenüber der Durchflugzeit eines Ions der Geschwindigkeit v_g durch das Feld, so werden alle Ionen senkrecht zur Flugrichtung auf gleichen Impuls beschleunigt und daher verlassen Ionen verschiedener Massen das Ablenkfeld unter verschiedenen Winkeln.

Ist die Anstiegszeit T der Ablenkspannung dagegen lang gegen die Durchflugzeit, wird die Ablenkung wie im statischen Feld nicht explizit von der Masse, sondern nur von der Energie der Ionen abhängen. Haben alle Ionen die gleiche Energie, wird ein Strahl mit verschiedenen Massen im "quasi statischen Feld" gleiche Ablenkung erfahren / 72 /. Dazu muß gelten:

$$T > \frac{l}{v_g}$$

Um weiterhin zu gewährleisten, daß der Durchlaßzeitpunkt für Ionen mit verschiedenen Energien gleich ist, wird die Geometrie der Anordnung so gewählt, daß der unabgelenkte Strahl (für den Nulldurchgang der Feldstärke) durch den Eintrittsspalt läuft.
Nun muß noch die Länge der Ionenpulse und ihre Energieabhängigkeit berechnet werden. Dazu werden die folgenden Bezeichnungen verwendet:

Δt_i	=	Ionenpulslänge
T	=	Anstiegszeit der Sägezahnspannung
B	=	Breite der Austrittsöffnung des Ionisationsraumes
S	=	$2u_o r_o$ = Breite des Pulsschlitzes
w	=	Winkelgeschwindigkeit des Ionenstrahls
f_1	=	Gegenstandsweite der Einzellinse
f_2	=	Bildweite der Einzellinse
a	=	Abstand des Ablenkfeldes von der Linsenmitte
F_{AB}	=	$F_o\ (t - T/2)(T)^{-1}$ = Ablenkfeldstärke

Die Rechnung ergibt:

$$\text{Gl. 15} \quad \Delta t_i = \frac{S + B\ f_2/f_1}{w\ (f_2 - a)} = \frac{2\ T\ U_o\ (S + B\ f_2/f_1)}{l\ F_o\ (f_2 - a)}$$

Aus Gl. 15 ersieht man, daß bei gegebenem Abbildungsverhältnis der Linse f_2/f_1 (bei der gewählten Anordnung 1 : 1) der Abstand $(f_2 - a)$ der Ablenkeinheit zum Eintrittsschlitz möglichst groß gemacht werden muß, um kurze Ionenpakete zu erhalten. Außerdem sieht man, daß die Pulslänge Δt_i von der Energie linear abhängt.
Für U_o = 500 eV und T = 1,2 μsec ergibt sich aus der Geometrie der Anordnung eine Ionenpaketlänge von 65 nsec. Eine Änderung der Energie um 10 % bringt eine Änderung der Pulslänge von 6,5 nsec. mit sich. Diese liegt unterhalb der Meßgrenze von ± 10 nsec auf den Oszillographenbildern. Genauere Betrachtungen über die Ablenkung in veränderlichen, elektrischen Feldern /71, 73 / gelangen zu den gleichen Ergebnissen. Durchlaßzeitpunkt und Ionenpaketlänge hängen also bei der verwendeten Ablenkung weder von der Masse noch von der Energie der Ionen ab.

Die Steuerung und Spannungsversorgung der Ablenkeinheit 2 zur Pulsung des Ionenstrahls ist in Abb. 18 zu sehen.

AUFNAHME DES MASSENSPEKTRUMS UND DER IONENPULSLÄNGE

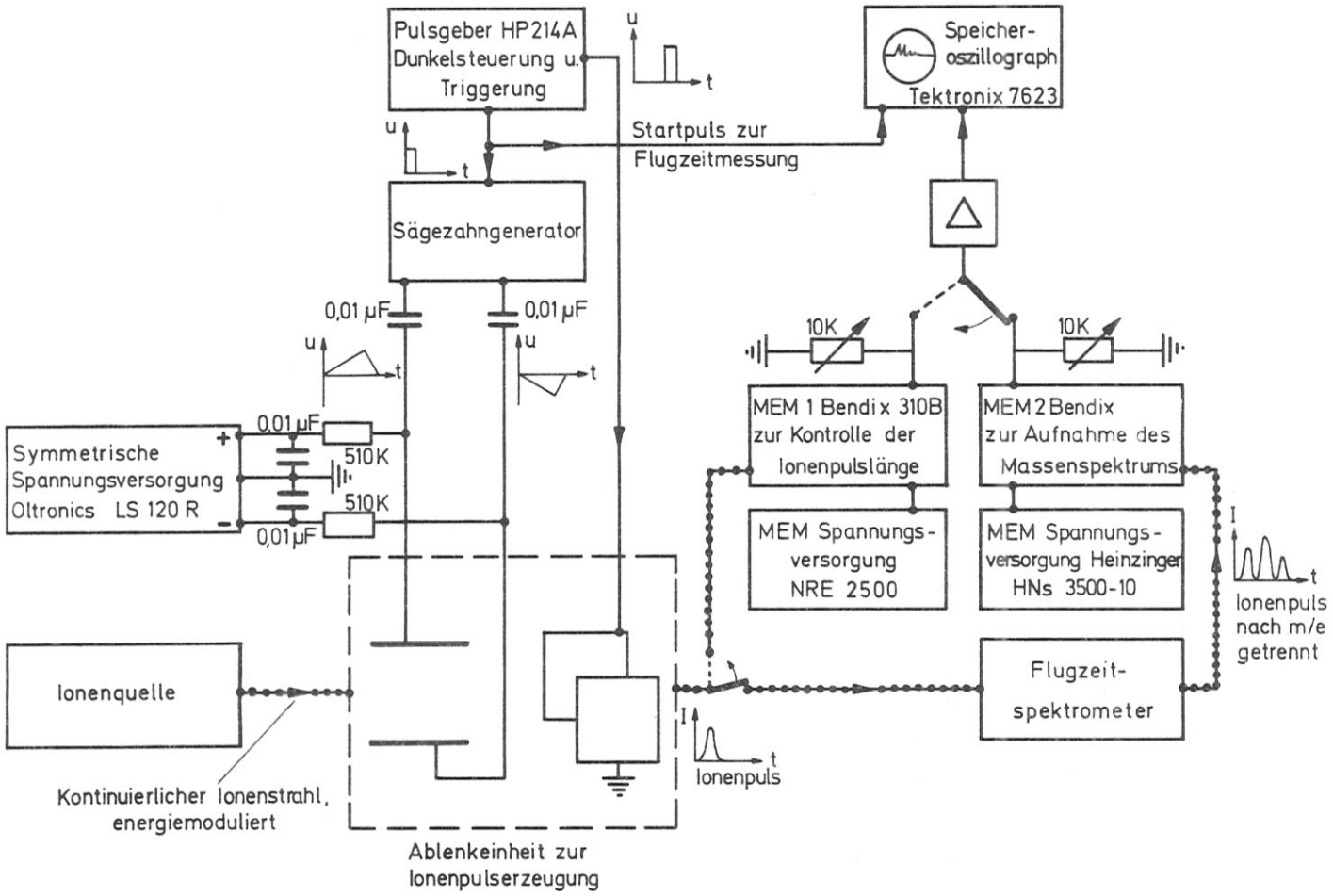


Abb. 18: Blockschaltbild des Spektrometers

Der Pulsgenerator HP 214 A steuert die Anordnung als Pulsgeber mit einer Frequenz von 16 KHz. Er triggert den Sägezahngenerator, der gleichzeitig zwei Sägezahnspannungen mit einer Amplitude von + 60 V und - 60 V herstellt. Die Anstiegs- und Abfallzeit der Sägezahnspannungen beträgt 1,2 μsec. (Abb. 19). Je eine Sägezahnspannung wird an eine der beiden Ablenkplatten gelegt. Der positiv gerichteten Sägezahnspannung wird eine negative Vorspannung von 30 V sowie der negativ gerichteten eine positive Vorspannung von 30 V überlagert. Durch diese Spannungsanordnung wird ein Ionenpuls genau dann durchgelassen, wenn an beiden Platten keine Spannung liegt. Das ist für die gewählten Spannungen nach der halben Anstiegszeit der Sägezahnspannung der Fall. Durch die Höhe der Vorspannungen läßt sich der Durchlaßzeitpunkt einstellen. Mit dem Triggersignal des Pulsgebers erhält der Oszillograph, mit dem die Flugzeit der Ionen gemessen wird, den Startpuls. Bei einer Absolutmessung der Flugzeit muß die Zeitdifferenz zwischen Triggerpuls und Durchlaßzeitpunkt abgezogen werden.
An eine Platte des zweiten Plattenpaares der Ablenkeinheit wird verzögert zum Triggerpuls ein Rechteckpuls von 50 V als Dunkelsteuerpuls gelegt (Abb. 19). Er verhindert, daß der Rücklauf der Sägezahnspannungen einen zweiten Ionenpuls erzeugt. Der Abstand vom Triggerpuls zum Dunkelsteuerpuls sowie dessen Länge und Amplitude sind am Pulsgenerator regelbar. Es wird mit einer Verzögerung von 750 nsec und einer Länge des Dunkelsteuerpulses von 300 nsec gearbeitet. Das Ionenpaket entsteht in diesem Fall auf dem abfallenden Teil der Sägezähne. Der Anstieg ließe sich jedoch genauso gut verwenden.
Die Ionenquelle, die Linse und die Ablenkeinheiten bestehen aus Edelstahlteilen, die isoliert auf Keramikstangen geschraubt oder geklebt sind. Zum Kleben der Teile wurde Ceramacast 505 verwendet. Dieser Kleber ist nach vierstündigem Ausheizen bei 100°C vakuumfest und hochtemperaturbeständig (bis 1760°C). Als Kathode in der Ionenquelle dient ein Heizband eines Veeco Ionisationsmanometers RG 75. Das Band besteht aus Iridium und ist mit einer Thoriumschicht überzogen.
Die Ionenquelle mit der ersten Ablenkeinheit ist auf einem 6 Zoll Flansch aufgebaut. Alle elektrischen Durchführungen und der Gaseinlaß sind ebenfalls auf dem Flansch montiert, so daß die Ionenquelle als Einheit ein- und ausgebaut werden kann.

Anhang 2

Ionennachweis und Aufnahme des Massenspektrums (Abb. 18)

Der ungepulste sowie der gepulste Ionenstrahl kann auf dem Weg durch das Spektrometer an mehreren Stellen (Abb. 9) zur Kontrolle nachgewiesen werden. Mit einem Keithley Elektrometer ist es möglich, den ungepulsten sowie den Mittelwert des gepulsten Ionenstromes auf der Kathode des ausgeschalteten, magnetischen Elektronen-Multipliers (MEM)I, auf der α - und der Energieblende in geschlossenem Zustand, auf dem beweglichen Auffänger und schließlich auf der Kathode des MEM II zu messen (Abb. 9). Zur Darstellung der Ionenpulse werden die Multiplier in Betrieb gesetzt, und der Spannungsabfall der Ionenpulse wird über einem Ableitwiderstand auf dem Oszillographen betrachtet, der auch von dem in Anhang 1 erwähnten Pulsgeber getriggert wird. Der MEM I kann pneumatisch in den Strahlengang gefahren werden.

Beide Multiplier wurden von der Firma Bendix geliefert. Die Arbeitsweise eines magnetischen Multipliers wird in /74/ beschrieben. Der bewegliche MEM I ist vom Typ Bendix 310b, der zweite am Ende des Massenspektrometers wird im Bendix-Massenspektrometer MA 2 verwendet. Beide Multiplier sind bis 350°C ausheizbar. Die Verstärkung des MEM I kann zwischen 0 und 10^8, die des MEM 2 zwischen 0 und 10^6 geregelt werden. Dabei ist jedoch zu beachten, daß ein verstärkter Elektronenpuls 10^{-12} Coulomb oder der integrierte

Strom 0,25 μA nicht überschreitet, da sonst eine Sättigung durch Raumladungseffekte vor der Anode auftritt. Mit dem Vertikalverstärker 7 A 11 des Tektronix Oszillographen sind trotz dieser Begrenzung Massen geringer Konzentration im Spektrum zu sehen (Abb.11S.21).Zur Kontrolle der in Anhang 1 beschriebenen Eigenschaften der Ionenpakete wird der MEM I in einem Abstand von 13 cm hinter der Pulsblende und 27 cm hinter der Ablenkeinheit pneumatisch in den Strahlengang gefahren. In der am MEM I gemessenen Ionenpaketlänge von 100 $\pm$ 10 nsec ist die von der Anfangsenergie der Ionen herrührende Flugzeitdispersion zu berücksichtigen. Sie beträgt für einfach geladenes Krypton der Masse 84 bei einer Anfangsenergiebreite von ΔE = 1,3 eV Δt = 30 nsec. Weiterhin muß berücksichtigt werden, daß in dem Ionenpuls die Kryptonisotope noch nicht getrennt sind. Hieraus resultiert eine weitere Verbreiterung der Linie. Die N_2^+ Linie (Abb.20) zeigt letztere Verbreiterung nicht. Hier lassen sich die Verhältnisse einfacher mit den für verschiedene Energien aufgenommenen Bildern vergleichen. Man sieht auf diesen Bildern, daß der Durchlaßzeitpunkt nicht von der Energie abhängt. Die beobachtete Linienverschiebung entspricht nämlich genau der zeitlichen Energiedispersion auf 27 cm linearer Driftstrecke. Berücksichtigt man diese Korrekturen, so stimmt die gemessene Halbwertsbreite mit der in Anhang 1 berechneten Pulslänge von 65 nsec gut überein.

Wird der MEM I aus dem Strahlengang gefahren, ist der Weg durch das Spektrometer zum MEM II frei. Am MEM II werden die Massen entsprechend der längeren Wegstrecke und der Fokussierungen besser aufgelöst als am MEM I. Die Massenskala ist proportional zum Quadrat der Flugzeit. Für Xe^+ beträgt die Flugzeit ca. 60 μsec. Die Repetitionsfrequenz des Pulsgebers wird durch das größte im Massenspektrum enthaltene m/e bestimmt. Damit ist die größtmögliche Repetitionsfrequenz, bei der sich die Spektren nicht überschneiden, zu 16 KHz gegeben. Der zeitliche Abstand zweier benachbarter Isotope des Xe^+ beträgt ca. 220 nsec (Abb.11 S.21).
Der Oszillograph kann entweder vom Startpuls an das ganze Massenspektrum oder einen Ausschnitt von interessierenden Massenlinien mit stark vergrößerter Zeitachse darstellen. Auf diesen Bildern lassen sich Veränderungen der Linienbreite bis hinunter zu 20 nsec erkennen (Abb.13 S.21).Vergleicht man den ungepulsten Ionenstrom von 2 x 10^{-9} A mit dem gemittelten, gepulsten Ionenstrom von 2 x 10^{-12} A über die Repetitionsfrequenz von 16 KHz und die Pulslänge von 65 nsec , so stellt man gute Übereinstimmung fest. Das bedeutet, daß der gepulste Ionenstrom keine Gleichstromkomponente als Untergrund hat. Demnach befinden sich in einem Ionenpuls von 65 nsec ca. 750 Ionen (bei einfacher Ladung), die sich auf die verschiedenen Massen aufteilen. Die schwächste, bisher gemessene Linie gehört zum Xe^+ 128. Der prozentuale Anteil dieses Isotops ist 1,92 % (Abb.11 S.21).Bei einer Repetitionsfrequenz von 16 KHz läßt sich also eine Massenlinie mit 15 Ionen pro Puls noch gut auf dem Oszillographen erkennen. Bei dieser Abschätzung brauchen mehrfach geladene Ionen nicht berücksichtigt zu werden, da sie weniger als 10 % des Gesamtstromes stellen. Die Beschleunigungsspannung läßt sich bis ca. 200 V senken. Dann wird die Intensität der Linien jedoch so schwach, daß sie mit der jetzigen Methode nicht mehr nachweisbar sind.
Abb. 21 zeigt Xe^+ Linien, die mit 400 V und 300 V Beschleunigungsspannung aufgenommen wurden.

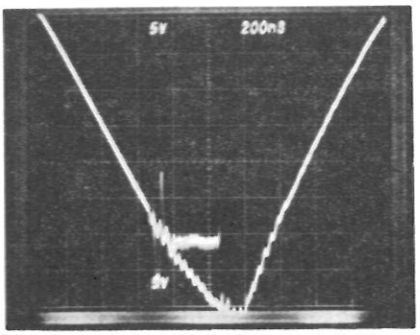


Abb.19:(200 nsec/Div) Sägezahnanstieg oder -abfall 1,2μsec. Dunkelsteuerpuls 300nsec. Der Ionenpuls entsteht während des Abfalls des Sägezahns.

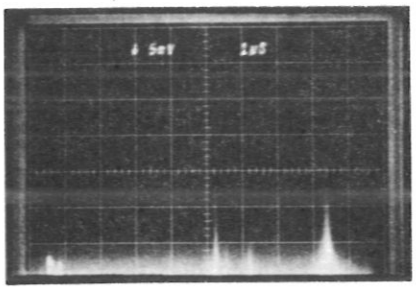
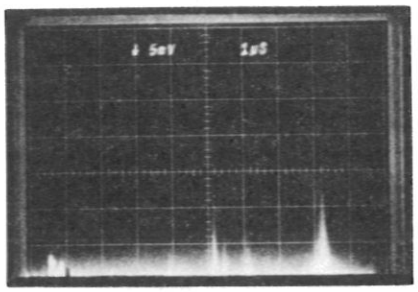


Abb.20: (1μsec/Div)
$eU_o - \Delta U$ = 475 eV (links)
eU_o = 500 eV (unten links)
$eU_o + \Delta U$ = 525 eV (unten rechts)

Die Linien von links nach rechts entsprechen N_2^+, O_2^+, Kr^{++}, Kr^+.

Berechnete Linienverschiebung von 475 eV auf 500 eV:207 nsec.

Berechnete Linienverschiebung von 500 eV auf 525 eV:197 nsec.



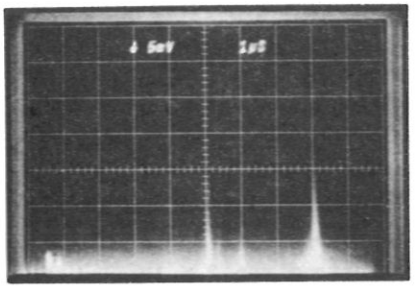
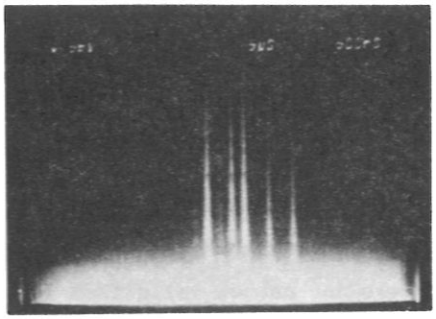
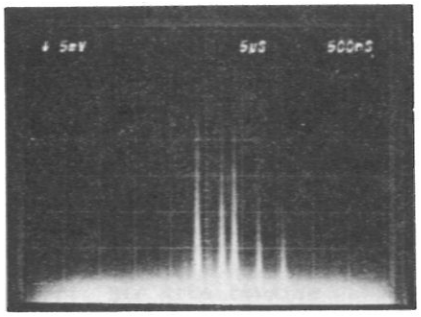


Abb.21: Ke^+(500nsec/Div) Bei Senkung der Beschleunigungsspannung U_o (400 eV li., 300 eV re.) fällt die Intensität des Strahls ab. Die Flugzeit und damit der Abstand der Linien nimmt zu.





Anhang 3

Vakuumsystem (Vakuumplan Abb. 22)

Der Vakuumraum besteht aus zwei Kammern. In die erste ist die Ionenquelle, in die zweite das Spektrometer mit den Multipliern eingebaut. Die beiden Kammern sind aus Edelstahlrohrstücken und einem 164° Krümmer mit 20 cm Mittelradius zusammengesetzt. Der Innendurchmesser von Rohr und Krümmer ist 103 mm. Die Gesamtlänge beträgt 197 cm. Der Rezipient ist kupfergedichtet.
Die Ionenquelle ist mit dem Spektrometer nur durch einen Schlitz von 0,4 x 3 mm^2 verbunden, so daß differentiell gepumpt werden kann. Der Abstand vom Krümmer zum Multiplier II läßt sich um 5 cm verändern. Außerdem kann das Rohr gegen den Krümmer in der Horizontalen um einige Grad geschwenkt werden (Abb. 9).

Das System wird von Öldiffusionspumpen gepumpt. An der Ionenquelle ist eine, am Spektrometer sind zwei Leybold-Öldiffusionspumpen angebracht. Die Saugleistung je Pumpe beträgt 175 l/s bzw. 120 l/s. Die Pumpleistung beträgt am Rezipienten noch ca. 50 l/s für den größeren Pumpentyp. Probleme und neuere Entwicklungen auf dem Gebiet der Öldiffusionspumpen werden von Lucas / 75 / und Hablanian und Maliakal /76/ dargestellt.
Spektrometer und Ionenquelle können durch Schieber von den Diffusionspumpen getrennt werden. Ein stickstoff- und ein wassergekühltes Baffle zwischen Pumpe und Schieber verhindern die Diffusion von Öldämpfen in die Apparatur. Die stickstoffgekühlten Baffles halten den Kohlenwasserstoffpartialdruck unter 10^{-8} Torr, damit Kohlenwasserstoffablagerungen im Multiplier verhindert werden.
Als Totalenddruck mit Stickstoffkühlung wird 1 x 10^{-7} Torr erreicht. Im Betrieb wird die Ionenquelle über zwei Granville Phillips Dosierventile mit Krypton oder Xenon versorgt. Der Druck im Vakuumraum der Ionenquelle wird auf 2 x 10^{-5} Torr gehalten. Der Ionisationsraum der Ionenquelle ist durch einen Leitwert für Luft von 1 l/s mit dem Vakuumraum der Ionenquelle verbunden. Daraus folgt, daß der Druck im Ionisationsraum während des Betriebes etwa 20mal höher ist als im Vakuumraum der Ionenquelle. Eine Vorpumpe vom Typ Leybold D 6 evakuiert jede Diffusionspumpe. Vorpumpen und Diffusionspumpen werden über ein Pumpstandsteuergerät automatisch gesteuert. Der Druck im Vakuumraum wird von drei Ionisationsmanometern Veeco RG 75 in der Nähe der Pumpstutzen, der Vorvakuumdruck von drei LKB Röhren auf der Vorvakuumseite der Diffusionspumpen gemessen.

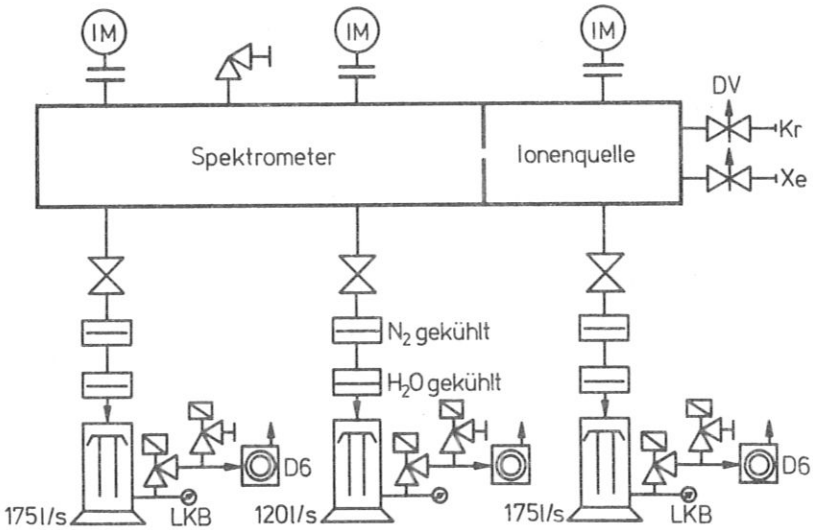


Abb. 22: Vakuumplan, Symbole nach /77/

Literaturverzeichnis:

/1/	J.J.Thomson	Nature 90, 645 und 663 (1913)
/2/	J.J.Thomson	Nature 91, 333 (1913)
/3/	F.W.Aston	Phil.Mag. 38 707 (1919)
/4/	A.J.Dempster	Phys.Rev.11 316 (1918)
/5/	J.Mattauch, R.Herzog	Z.Phys. 89 789 (1934)
/6/	R.Herzog	Z.Naturf.8a 191 (1953)
/7/	W.E.Stephens	Phys.Rev.69 691 (1946)
/8/	A.E.Cameron,D.F.Eggers	Rev.Sci.Instr.19 605 (1948)
/9/	R.Keller	Helv.Phys.Acta 22 382 (1949)
/10/	E.W.Müller,J.A.Panitz,S.Brooks McLane	Rev.Sci.Instr.39 83 (1968)
/11/	W.C.Wiley,J.H.McLaren	Rev.Sci.Instr.26 1150 (1955)
/12/	W.C.Wiley	Science 124 817 (1956)
/13/	W.P.Poschenrieder	J.Mass Sp.Ion P.6 413 (1971)
/14/	W.P.Poschenrieder	J.Mass Sp.Ion P.9 357 (1972)
/15/	Focusing of Charged Particles Septier II	Academic Press New York, London S. 163 ff (1967)
/16/	H.Wollnik	N.Instr.Meth.34 213 (1965)
/17/	H.Wollnik	N.Instr.Meth.52 250 (1967)
/18/	H.Matsuda	N.Instr.Meth.91 637 (1971)
/19/	H.Ewald, H.Liebl	Z.Naturforsch.12a 28 (1957)
/20/	R.Herzog	Arch.Elektrotechn.29 790 (1935)
/21/	R.Herzog	Z.Physik 97 596 (1935)
/22/	R.Herzog	Z.Physik 41 18 (1940)
/23/	H.Wollnik, H.Ewald	N.Instr.Meth.36 93 (1965)
/24/	H.Matsuda	Rev.Sci.Instr.32 850 (1961)
/25/	R.Albrecht	Z.Naturforsch.11a 156 (1956)
/26/	H.Ewald, H.Liebl	Z.Naturforsch.10a 872 (1955)
/27/	W.P.Poschenrieder, G-H.Oetjen	J.Vac.Sci.Tech.9 212 (1972)
/28/	I.R.Mautz, R.F.Harrington	Proc.IEEE 117 850 (1970)
/29/	J.M.B.Bakker	J.Mass Sp.Ion P.6 291 (1971)
/30/	Ch.J.Moorman, J.Q.Parmater	US Pat. 3,576,992
/31/	A.A.Sysoev, B.J.Nikolaev, G.A.Samnonov	Instr.Exp.Techn.14 424(1971)
/32/	V.J.Karataev, B.A.Mamyrin, D.V.Shmikk	Sov.Phys.T.P. 16 1177 (1972)
/33/	S.Z.Bokharey, A.E.Hohne, J.H.Lech, W.J.Thatcher	Vacuum 22 599 (1972)
/34/	D.C.Damoth	Le Vide 163 27 (1973)
/35/	H.Schillalies, J.Schneider	Herbsttagung der Österreichischen Physikalischen Gesellschaft Innsbruck 1.-5.Oktober (1973)
/36/	UTI 100 C Precision Mass Analyser	Operating and Service Manual (1973)
/37/	F.G.Rüdenauer	Vacuum 22 609 (1972)
/38/	J.M.Kaminsky	Atomic and Ionic Impact Phenomena on Metal Surfaces Springer,Berlin(1965)
/39/	R.V.Stuart, G.K.Wehner, G.S.Anderson	J.Appl.Phys.40 803 (1969)
/40/	R.F.K.Herzog et.al.	ASTM E-14, 15th Int.Conf. Mass Spectrometers Denver/ Colorado (1967)
/41/	A.Benninghoven	Private Communication

/42/	H.Liebl	Pittsburgh Conference Cleveland/Ohio, March 1973. Veröffentlichung erfolgt Anfang 1974 in Analytical Chemistry
/43/	N.C.Fenner	Phys.Letters 22 421 (1966)
/44/	W.J.Linlor	Appl.Phys.Lett.3 210 (1963)
/45/	N.R.Isenor	Appl.Phys.Lett.4 152 (1964)
/46/	N.C.Fenner, N.R.Daly	Rev.Sci.Instr. 37 1068(1966)
/47/	Y.A.Bykovskii et.al.	Sov.Phys.T.P.13 986 (1969)
/48/	M.Oron, Y.Paiss	Rev.Sci.Instr. 44 1293(1973)
/49/	N.J.Alinovskii	Flight-Type Mass Spectrometers for Researer in Plasma Burst in: Recent Advances in Plasma-diagnostics ed: V.T.Tolok Vol.3 (1971)
/50/	A.M.Iskol'drskii et.al.	Zh.Eksper.i.Teoret.Fiz. 47 (8):771 (1964)
/51/	C.W.Erickson	Rev.Sci.Instr 37 1308(1966)
/52/	R.Behrisch,W.Eckstein, P.Meischner, B.M.U.Scherzer, H.Verbeek	Third Intern.Conference on Atomic Collisions in Solids September 23-28, (1973)
/53/	T.E.Madey, J.T.Yates	J.Vac.Sci.Tech.8 525 (1971)
/54/	M.L.Vestal et.al.	11 annual Conference on Mass Spectrometry and allied Topics 1963 San Francisco/Cal.
/55/	E.v.Puttkammer	Z.Naturforsch.25a 1062(1970)
/56/	A.Harvey, F.Monteiro, R.J.Reed	J.Mass Sp.Ion P.4 365 (1970)
/57/	H.M.Rosenstock	US Pat. 2.999.157 (1961)
/58/	W.P.Poschenrieder	Private Communication
/59/	C.W.White, N.H.Tolk	Phys.Rev.Letters 26 486(1971)
/60/	N.Colombie, B.Fargot, C.Fert	Radiation Effects 2 31 (1969)
/61/	P.V.de Lesegno, P.Joyes, J.-F.Hennequin	CR Acad.Sci.t275 93 (1972)
/62/	C.Benazeth, L.Viel, N.Colombie	Surface Sci.32 618 (1972)
/63/	L.Viel, B.Fargot, N.Colombie	Cr.Acad.Sci.t272 623 (1971)
/64/	W.Soszka, J.Lipiec	Surface Sci.36 714 (1972)
/65/	M.Bernheim, G.Blaise, G.Slodzian	J.Mass Sp.Ion P.10 309(1972/73)
/66/	E.Brüche, A.Recknagel	Elektronengeräte Springer/Berlin S 14 f (1941)
/67/	M.v.Ardenne	Tabellen zur angewandten Physik 1 Deutscher Verlag der Wissenschaften Berlin (1962)
/68/	A.B.El-Kareh, M.A.Sturans	J.Appl.Phys.42 1870 (1971)
/69/	A.Adams, F.H.Read	J.of Physics E 5 150 (1972)
/70/	D.Werner	Optik 32 320 (1971)
/71/	J.M.B.Bakker	A Beam Modulated TOFMS Part I, Theoretical Consideration Shellreport MILP/212 (1972)
/72/	E.W.Blauth	Dynamische Massenspektrometer Vieweg S.10ff (1965)
/73/	J.M.B.Bakker	J.Mass Sp.Ion P.11 305 (1973)
/74/	G.W.Goodrich, W.C.Wiley	Rev.Sci.Instrum.32 846(1961)
/75/	T.E.Lucas	Vacuum 15 221 (1965)
/76/	M.H.Hablanian, J.C.Maliakal	J.Vac.Sci.Tech.10/1 58 (1973)
/77/	K.Diels, R.Jaeckel	Vakuum-Taschenbuch Springer (1962) Berlin/Göttingen/Heidelberg

This IPP report is intended for internal use.

IPP reports express the views of the authors at the time of writing and do not necessarily reflect the opinions of the Max-Planck-Institut für Plasmaphysik or the final opinion of the authors on the subject.

Neither the Max-Planck-Institut für Plasmaphysik, nor the Euratom Commission, nor any person acting on behalf of either of these:

1. Gives any guarantee as to the accuracy and completeness of the information contained in this report, or that the use of any information, apparatus, method or process disclosed therein may not constitute an infringement of privately owned rights; or

2. Assumes any liability for damage resulting from the use of any information, apparatus, method or process disclosed in this report.