

MAX-PLANCK-INSTITUT FÜR PLASMAPHYSIK
GARCHING BEI MÜNCHEN

Stigmatisch fokussierender Partialdruck-
analysator mit Zweikammerionenquelle [†])

Stigmatic focussing partial pressure
analyzer with a two chamber ion source

K.F. Raßkopf

IPP 7/5

Juli 1971

[†]) Dissertation TU München Juli 1971

*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.*

Juli 1971

(in German)

A B S T R A C T

A partial pressure analyzer has been built, the ion source of which works with considerably reduced interaction. The analyzer shows both high absolute sensitivity and high partial pressure resolution.

The disturbing interaction between the hot cathode (electron source) and the composition of the residual gas was eliminated by removing the cathode from the ionization volume. The electron beam is produced in a second chamber and enters the ionization chamber through a diaphragm with low conductance. The reaction products, which are created at the cathode by chemical reactions and thermal dissociation, are detected with very low probability ("two chamber technique").

Because of special ion optics (parallel entrance beam, 90° deflection by a "wedge-shaped" magnetic field) the combination of a static analyzer system and an ion source with large volume was achieved. The high sensitivity (10^{-4} A/Torr or $1,2 \text{ Torr}^{-1}$) and the good resolution (half-width-resolution: 65) is due to this fact. The over-all transmission was 12%.

It is possible to operate the two chamber partial pressure analyzer in a conventional manner. The sensitivity is thereby increased to 10^{-2} A/Torr. This is about an order of magnitude higher than the sensitivities of commercial instruments. A partial pressure of $3 \cdot 10^{-13}$ Torr is detectable without using a multiplier.

Zusammenfassung

Es wurde ein Partialdruckanalysator entwickelt, dessen Ionenquelle weitgehend wechselwirkungsfrei arbeitet und der sowohl hohe Absolutempfindlichkeit als auch hohe Partialdruckauflösung besitzt.

Die in herkömmlichen Geräten störende Wechselwirkung zwischen dem Heizfaden zur Elektronenerzeugung und der Zusammensetzung des Restgases wurde durch die Entfernung des Heizfadens aus dem eigentlichen Messraum unterdrückt. Der Elektronenstrahl wird in einem Hilfsvakuumraum erzeugt und durch eine Blende mit geringem Strömungsleitwert in den Ionisationsraum eingeschossen, so daß die am Heizfaden entstehenden Reaktionsprodukte (chemische Reaktionen, thermische Zersetzungen) nur mit geringer Wahrscheinlichkeit nachgewiesen werden ("Zweikammertechnik").

Auf Grund einer besonderen Strahlführung (paralleler Eintrittsstrahl, 90° Ablenkung im inhomogenen, "keilförmigen" Magnetfeld) gelang die Kombination von statischem Trennsystem und großvolumiger Ionenquelle, worauf die hohe Empfindlichkeit (10^{-4} A/Torr bzw. $1,2 \text{ Torr}^{-1}$) und die relativ hohe Partialdruckauflösung (Halbwertsauflösung ca. 65) zurückzuführen ist. Die Gesamttransmission des Gerätes beträgt 12 %.

Der Zweikammer-Partialdruckanalysator kann auch konventionell betrieben werden. Die damit erreichte Empfindlichkeit von 10^{-2} A/Torr liegt ca. eine Größenordnung über den Werten kommerzieller Instrumente. Ein Partialdruck von $3 \cdot 10^{-13}$ Torr ist noch nachweisbar (ohne Verwendung eines Multipliers).

I n h a l t

	Seite
1. EINLEITUNG	1
2. PROBLEME DER PARTIALDRUCKANALYSE	2
2.1. Wechselwirkungsfreie Ionenquelle	2
2.2. Zweikammertechnik	2
2.3. Empfindlichkeit und Auflösung	3
2.4. Transmission	3
3. BESCHREIBUNG DES GERÄTES	4
3.1. Magnetfeld	4
3.2. Zweikammerionenquelle	5
4. BETRIEBSEIGENSCHAFTEN	6
4.1. Auflösung	6
4.2. Auflösungsbegrenzende Faktoren	6
4.3. Empfindlichkeit (für Zweikammertechnik)	8
4.4. Experimentelle Durchführung	8
4.5. Abhängigkeit der Betriebseigenschaften von verschiedenen Parametern	10
4.6. Einkammerbetrieb	12
4.7. Winkeldivergenz des Ionenstrahles	15
4.8. Eichung der Empfindlichkeit	17
4.9. Vergleich mit anderen Partialdruckanalysatoren	17
5. ZWEIKAMMERTECHNIK	19
6. ANWENDUNGSMÖGLICHKEITEN	22
7. DISKUSSION	24
8. ANHANG	25
8.1. Theoretischer Anhang (Ionenoptik)	25
8.2. Technischer Anhang	28
8.2.1. Zweikammeranordnung	28
8.2.2. Kammerausführung und Vakuumsystem	29
8.2.3. Magnet	29
8.2.4. Ionenquelle	31
8.2.5. Bildwandler	33

LITERATUR

1. EINLEITUNG

Fortschritte in der Vakuumtechnik ermöglichen das Arbeiten bei immer niedrigeren Drucken. Bei manchen Anwendungen ist es unbedingt nötig, neben dem Gesamtdruck die Zusammensetzung des Restgases zu kennen.

Diesem Bedürfnis entsprechend gibt es eine Reihe von kommerziellen Restgasanalysatoren mit guter Auflösung und hoher Empfindlichkeit. Mit diesen sind jedoch im allgemeinen quantitative Analysen nicht für alle Restgaskomponenten möglich, da die Restgaszusammensetzung durch den Heizfaden beeinflusst wird. Von besonderem Interesse sind daher Instrumente, die eine unverfälschte Partialdruckanalyse erlauben und deren Empfindlichkeit bei kompakter Bauweise aber zur Messung niedriger Partialdrucke ($< 10^{-10}$ Torr) ausreicht.

2. PROBLEME DER PARTIALDRUCKANALYSE

2.1. Wechselwirkungsfreie Ionenquelle

Eine Restanalyse geschieht in drei Schritten. Zunächst werden die Moleküle des Gases im Vakuum durch Elektronenbeschuß ionisiert, dann nach ihren Massen getrennt und die Aufzeichnung der relativen Häufigkeiten jeder Masse ergibt schließlich das Massenspektrum. Dabei stellt die Ionen-erzeugung eines der großen Probleme der Restgasanalyse dar, denn der zur Elektronenerzeugung verwendete Heizfaden beeinflusst beim Betrieb die Zusammensetzung des Restgases in starkem Maß. So entstehen an der heißen Kathode durch thermische Dissoziation Bruchstücke von Restgasmolekülen. Sie sind gewöhnlich sehr reaktiv und erzeugen mit anderen Gasen oder an der Gefäßwand neue gasförmige Produkte. Weiter wird die Gaszusammensetzung durch die (chemische) Pumpwirkung des Heizfadens verändert [1]. Die Ionenquelle arbeitet also nicht wechselwirkungsfrei, was eine exakte Partialdruckmessung sehr erschwert. Um diese störenden Effekte zu vermeiden, gibt es zwei Möglichkeiten. Man kann auf den Heizfaden verzichten und die Elektronen auf eine andere Art als durch thermische Emission erzeugen oder man versucht die unerwünschten Wirkungen der heißen Kathode zu unterdrücken.

Als Alternativen zur thermischen Emission sind mehrere Methoden denkbar, von denen einige im Folgenden erwähnt sind.

Bereits zur Totaldruckmessung benutzt wurden Kaltkathoden [2, 3, 4]. Ihre Nachteile (Nichtlinearität und Instabilität bei höheren Strömen) ließen aber keine befriedigenden Ergebnisse zu.

In jüngster Zeit wurde eine Kaltkathodenquelle entwickelt [5], die stabile Ströme von 0,1...0,2 mA liefert. Ihre Betriebstemperatur übersteigt 20° C nicht wesentlich. Der Anwendung im UHV stehen allerdings Probleme wie Ausheizbarkeit usw. entgegen. Ungünstig ist auch die breite Energieverteilung und das zeitliche Verhalten der Anordnung beim Start.

Denkbar wäre auch die Feldionisation zur Erzeugung von Ionen [6]. Für Partialdruckmessung im UHV sind die Ströme jedoch zu gering. Außerdem werden sehr hohe Spannungen benötigt. Eine Anwendung kommt nur für spezielle Fälle in Frage.

Höhere Elektronenströme könnte man durch Einsatz eines Sekundärelektronenvervielfachers erzielen [7], was aber für einen Restgasanalysator zu aufwendig wäre.

In Ausnahmefällen möglich ist die Elektronenerzeugung durch Photoionisation.

Einer zusammenfassenden Betrachtung von P. Schagen 1965 [8] über Alternativen zur thermischen Emission werden p-n-Schicht-Emittern die besten Chancen eingeräumt, die heiße Kathode zu ersetzen. Die Ströme liegen bei mA/cm². Aber auch hier ist die Entwicklung noch nicht abgeschlossen.

Will man die Elektronen thermisch erzeugen, so kann man den Einfluß des Heizfadens durch eine möglichst niedrige Betriebstemperatur reduzieren. Zweckmäßig ist die Verwendung von Kathodenmaterialien mit niedriger Austrittsarbeit (thorierte Wolfram- oder Rheniumdrähte). Eine weitere Senkung der Betriebstemperatur des Heizfadens ist durch Verringerung des Elektronenstromes möglich. Allerdings muß dann die Ionenquelle einen extrem hohen Wirkungsgrad haben. Zufriedenstellende Ergebnisse wurden mit Magnetronionenquellen (Elektronenstrom: einige 10⁻⁸ A) erzielt [9, 10].

2.2. Zweikammertechnik

Der hier entwickelte Partialdruckanalysator bedient sich einer ganz anderen Methode, um die nachteiligen Wirkungen der heißen Kathode auszuschalten, nämlich der von E.W. Blauth [11] vorgeschlagenen "Zweikammertechnik". Bei ihr braucht man nicht auf die thermische Elektronenerzeugung zu verzichten, ihre negativen Eigenschaften werden aber durch die Entfernung des Heizfadens aus dem eigentlichen Messraum weitgehend unterdrückt. Der Heizfaden sitzt in einem Hilfsvakuumraum, von dem aus die Elektronen durch eine enge Blende in den Messraum eingeschossen werden. Die an der Kathode entstehenden Reaktionsprodukte besitzen also nur eine geringe Wahrscheinlichkeit, in den Messraum zu gelangen und nachgewiesen zu werden.

2.3. Empfindlichkeit und Auflösung

Ein weiteres Problem bei der Restgasanalyse ist es, bei genügender Auflösung eine möglichst hohe Empfindlichkeit zu erreichen, was Voraussetzung für eine Partialdruckmessung im Ultrahochvakuum (UHV)-Bereich ist.

Höchste Empfindlichkeit kann man durch Verwendung von Ionenquellen mit großem Ionisationsvolumen erzielen, da die Empfindlichkeit (A/Torr) eines Partialdruckgerätes bei gegebenem Druck und Elektronenstrom proportional zum erfaßten Volumen ist.

Da wegen der besseren Auflösung ein statisches Trennsystem vorzuziehen ist, meist in statischen Massenspektrometern aber nur ein Volumenelement abgebildet werden kann, muß ein Trennsystem gefunden werden, das ein großes Ionisationsvolumen verarbeiten kann.

2.4. Transmission

Die Erzeugung von intensiven Ionenströmen in Elektronenstoßionenquellen ist nach oben hin aus verschiedenen Gründen begrenzt, so daß dem Transmissionsproblem bei der Partialdruckmessung große Beachtung geschenkt werden muß [12]. Wesentlich ist eine optimale Anpassung von Ionenquelle und Trennsystem, da die Empfindlichkeit proportional zum Produkt aus Spektrometertransmission und zur Ausbeute der Ionenquelle ist.

Die normalerweise in statischen Massenspektrometern zur Auflösungssteigerung verwendeten engen Eintrittsspalte ($s_E < 0,5$ mm) reduzieren die Transmission eines solchen Gerätes beträchtlich. Die Spektrometertransmission beträgt meistens 1 bis 10 % [13]. Wünschenswert wäre also ein Trennsystem, das keinen Eintrittsspalt benötigt und einen aus einer großvolumigen Ionenquelle extrahierten Ionenstrahl größeren Durchmessers voll verarbeiten kann, also eine hohe Gesamttransmission aufweist.

Um trotz Eintrittsspalt eine hohe Empfindlichkeit erhalten zu können, arbeiten verschiedene kommerzielle Geräte (Varian PPG, Vams; s. Tabelle 2) mit starkem Durchgriff des Beschleunigungsfeldes in den Ionisationsraum, so daß ein Volumen mit größerem Querschnitt (verglichen mit der Eintrittsspaltfläche) ausgenutzt werden kann. Allerdings müssen dabei die Elektronenlaufwege durch magnetische Führung auf einen engen Bereich quer zum Extraktionsfeld beschränkt werden, da sonst die für die Auflösung bedeutsame Energieverteilung der Ionen zu breit wird. Aber auch mit dieser Methode kann die Gesamttransmission nicht über 10 % gesteigert werden (die Spektrometertransmission ist bei diesen sehr effektiv arbeitenden Geräten natürlich größer).

Zur Erzielung hoher Empfindlichkeit ist eine stigmatische Fokussierung des Ionenstrahles sehr vorteilhaft. "Stigmatisch" bedeutet Fokussierung sowohl in radialer als auch in axialer Richtung. Es werden also (bei begrenzter Länge des Austrittsspalt) auch die Ionen nachgewiesen, deren Bahn nicht parallel zur Symmetrieebene der Anordnung verläuft (xy-Ebene in Abb. 14). Diese gehen bei Verwendung einer reinen Zylinderoptik (keine axiale Fokussierung) dadurch verloren, daß sie in dem engen Raum zwischen den Polschuhen des Magneten auf die Kammerwand bzw. auf die Polschuhe selber aufprallen.

Die Forderungen nach

- a) wechselwirkungsfreier Quelle
- b) großem Ionisationsvolumen
- c) hoher Transmission (weiter Eintrittsspalt)
- d) stigmatischer Abbildung
- e) gutem Auflösungsvermögen

sind nicht ohneweiteres gleichzeitig zu erfüllen.

Eine Anordnung, die die Forderungen c) d) und e) berücksichtigt, ist im Weitwinkelspektrometer von Weißmann [14] realisiert (schräger Ein- und Austritt der Ionen, logarithmisch gekrümmte Feldgrenzen, teilweise stigmatische Fokussierung). Eine andere Anordnung wurde von Smythe et al. [44] angegeben (kreisförmige Polschuhbegrenzungen, paralleler Ionenstrahl, kein Eintrittsspalt, Transmission ca. 12 %). Nach demselben Konzept wurde 1948 von Stein [9] ein Leak Detektor entwickelt, bei dem die Ionen in einer großvolumigen Quelle nach dem Magnetronprinzip erzeugt werden.

3. BESCHREIBUNG DES GERÄTES

3.1. Magnetfeld

Eine Möglichkeit, die Forderungen nach stigmatischer Fokussierung, hoher Transmission und großvolumiger Ionenquelle gleichzeitig zu erfüllen, wurde bei diesem Gerät durch die Verwendung eines speziellen magnetischen Trennsystems realisiert, das sich überdies durch besondere Einfachheit auszeichnet. Zwischen ebenen, aber geneigten Polschuhen wird ein inhomogenes Magnetfeld erzeugt, das gemäß $\frac{1}{r}$ abfällt, wobei das r von der Schnittlinie der beiden Polschuhflächen gezählt wird (Abb. 1). Die Theorie der Bewegung geladener Teilchen in einem solchen Feld wurde zuerst von Richardson [15] behandelt. In der Massenspektrometrie wurde diese Feldanordnung von Poschenrieder und Warneck [16] und Liebl [17] verwendet.

Dieses Feld hat folgende Eigenschaften:

Bei 90° Ablenkung und unter Einhaltung bestimmter geometrischer Bedingungen bildet es einen einfallenden parallelen Ionenstrahl stigmatisch ab. Da außerdem (wie noch gezeigt wird) die Dispersion unabhängig ist vom Ort δ des Einschusses (s. Abb. 14), kann auf einen Eintrittsspalt verzichtet werden, so daß der gesamte (zylindrische) Ionenstrahl von beträchtlichem Durchmesser (ca. 10 mm) ohne Intensitätsverlust durch Blenden in das Magnetfeld eintreten kann.

Durch die Verwendung eines inhomogenen Magnetfeldes wird bei diesem Gerät die Kombination eines statischen Trennsystems (gute Auflösung) mit einer Ionenquelle, die ein großes Ionisationsvolumen verarbeiten kann, möglich. Ionenoptisch gesehen wird ein im Unendlichen liegendes Volumenelement abgebildet, das wegen der mit der Fokussierung verbundenen Verkleinerung recht groß sein kann.

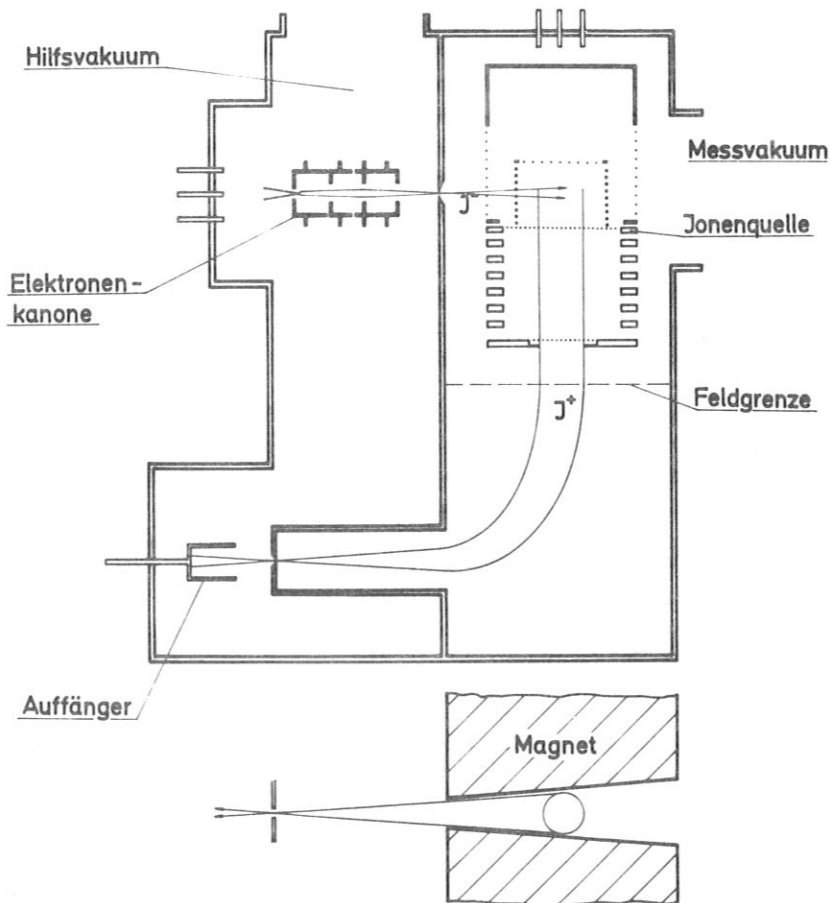


Abb. 1 : Schema des Partialdruckanalysators

3.2. Zweikammerionenquelle

Durch die Wahl des Trennsystems mußte eine den speziellen Abbildungseigenschaften dieses Feldes angepaßte Ionenquelle konstruiert werden. Sie soll einen parallelen Ionenstrahl erzeugen, an dessen Qualität bezgl. Winkel- und Energiestreuung strenge Anforderungen zu stellen sind (s. 4.7.). Da außerdem die Quelle nach dem Zweikammerprinzip betrieben wird, ist der Aufbau nicht ganz einfach (Abb. 2).

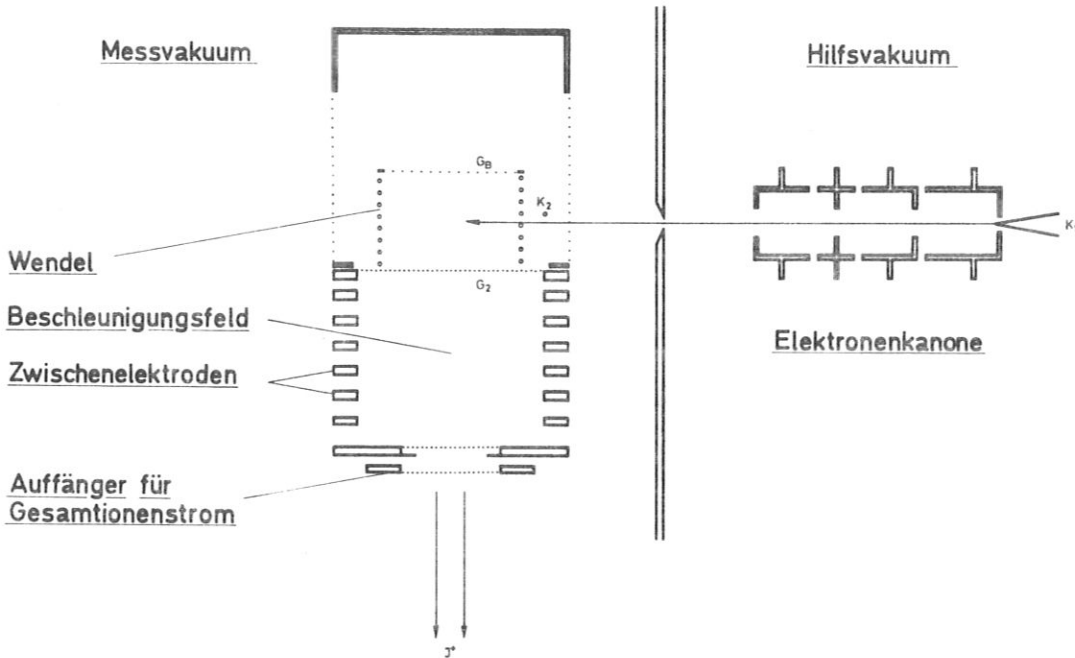


Abb. 2 : Zweikammerionenquelle

Bei der Zweikammerionenquelle werden die Elektronen mit einem im Hilfsvakuumraum platzierten Elektronenstrahler (s. 8.2.4.) erzeugt. Der Einschub des Strahles in die eigentliche Ionenquelle erfolgt, nachdem die Elektronen eine Blende mit geringem Molekularströmungsleitwert durchlaufen haben, die Hilfs- und Hauptvakuum trennt.

Der Ionisationsraum wird von einer Drahtwendel W und von zwei feinmaschigen Netzen (G_2 und G_1) umschlossen. Durch eine an der Wendel liegende Gleichspannung von einigen Volt wird in ihr ein homogenes, axiales elektrisches Feld erzeugt, das die im Ionisationsraum durch Elektronenstoß gebildeten Ionen durch das Gitter G_2 treibt. Zwischen den Gittern G_2 und G_1 , die genau parallel zueinander sind und eine hohe Transmission besitzen, werden die Ionen beschleunigt. Durch die Verwendung von Gittern in den Ein- und Austrittsöffnungen des Beschleunigungsraumes und durch die Anbringung von Zwischenelektroden R, die auf äquidistanten Potentialen liegen, ist gewährleistet, daß das beschleunigende Feld homogen ist, so daß die Ionen die Quelle als paralleler Strahl verlassen (uniform field accelerator [18, 19]).

Der Widerstand der Wendel wurde so gewählt, daß die sich während des Betriebes einstellende Temperatur hoch genug ist, um Adsorption von Gasen zu vermeiden, die durch Elektronenstoß wieder desorbiert werden könnten, andererseits darf sie nicht so hoch sein, daß Gaszersetzungsreaktionen stattfinden.

Um einen direkten Vergleich zwischen dem normalen (Einkammer-)Betrieb und dem Zweikammerbetrieb zu gestatten, wurde ein zweiter Heizfaden K_2 innerhalb der Ionenquelle angebracht.

Außerdem kann der von K_2 gelieferte Elektronenstrom wesentlich vergrößert werden, so daß die höchste Empfindlichkeit der Anordnung ermittelt werden kann (Einkammerbetrieb).

Nach der Ablenkung im Magnetfeld verläßt der Ionenstrahl durch einen kurzen Austrittsspalt das Messvakuum und wird mit einem Faradayauffänger nachgewiesen, der im gleichen Hilfsvakuum sitzt wie die Elektronenkanone (Abb. 1).

4. BETRIEBSEIGENSCHAFTEN

Zur Beurteilung eines Massenspektrometers und seiner Anwendbarkeit für spezielle Fälle sind mehrere Faktoren ausschlaggebend. Die wichtigsten sind Auflösung und Empfindlichkeit. Die Auflösung ist die Fähigkeit des Gerätes, benachbarte Massenlinien zu trennen (gemessen meist in 10 % Talauflösung oder Halbwertsauflösung). Die Empfindlichkeit in A/Torr gibt die Größe des Ionenstromes bezogen auf den Druck an; will man den Wirkungsgrad vergleichen, so mißt man den Ionenstrom bezogen auf Druck und Elektronenstrom in Torr⁻¹ [20].

Weiter wichtig sind Massenbereich, Druckbereich, kleinster nachweisbarer Partialdruck und Partialdruckempfindlichkeit (= $\frac{\text{kleinster nachweisbarer Partialdruck}}{\text{Totaldruck}}$).

Auflösung und Empfindlichkeit besitzen bezüglich der wichtigsten Parameter ($\Delta U, \theta_1$) gegenläufige Tendenz und man kann für grobe Vergleiche verschiedener Geräte das Produkt aus beiden als Maßstab nehmen.

Auflösung und Empfindlichkeit hängen in verwickelter Weise von verschiedenen Parametern ab:

- Ionenquellenausbeute
- Ionenstrahlqualität (Energie- und Winkelstreuung)
- Transmission
- gefordertem Auflösungsvermögen
- Austrittsspaltweite
- Netzbeschaffenheit
- Geometrie (Ablenkradius)

4.1. Auflösung

Die zu erwartende Auflösung wird im wesentlichen von der Energieunschärfe ΔU und der Winkelstreuung θ_1 des Ionenstrahles bestimmt. Die Energieunschärfe der Ionen hat ihre Ursache darin, daß die Ionen längs des in der Wendel herrschenden Potentialgradienten entstehen können, während die Winkelstreuung θ_1 von der Streuung an den Beschleunigungsgittern und von der thermischen Energie der Ionen herrührt.

Die Rechnung (s. 8.1.) ergibt für die Massendispersion

$$y = 1,085 \cdot A_0 \cdot \frac{\Delta M}{M} \tag{1}$$

und für die theoretische Auflösung (Halbwerts-)

$$A_{th} = \frac{M}{\Delta M} = \frac{1}{\Delta U/U + 1,44 \theta_1} \tag{2}$$

Berücksichtigt man die Austrittsspaltweite s_A , so erhält man die praktische Auflösung

$$A_p = \frac{M}{\Delta M} = \frac{1,085 \cdot A_0}{(\Delta U/U + 1,44 \cdot \theta_1) \cdot 1,085 A_0 + s_A} \tag{3}$$

(A_0 ist ein Geometriefaktor)

Neben der Abhängigkeit der Auflösung von Austrittsspaltweite und Energiebreite ΔU ist der starke Einfluß der Winkeldivergenz bemerkenswert (linear!). Es sind also bei dieser Magnetfeldkonfiguration hohe Ansprüche an die Parallelität des Ionenstrahles zu stellen. Dafür ist andererseits die Verwendung eines Eintrittsspalt überflüssig.

4.2. Auflösungsbegrenzende Faktoren

Die Energieunschärfe ΔU ist durch das von den Elektronen erfaßte Volumen bestimmt. Die Ionen werden längs des in der Wendel herrschenden Potentialgradienten von ca. 7 Volt/cm erzeugt, so daß die dem

Elektronenstrahldurchmesser entsprechende Energiebreite rund 1 Volt beträgt. Da die Elektronen evtl. mehrmals die Wendel durchlaufen und nicht magnetisch geführt sind, liegt die tatsächliche Energieunschärfe bei 2 bis 3 Volt.

Einfluß auf ΔU hat auch das Potential des Gitters G_1 . Bei höherer positiver Spannung wirkt G_1 als Gegenfeld, d.h. es läßt Ionen mit zu niedriger Energie nicht passieren und bewirkt so eine Verkleinerung von ΔU .

Zur Winkelunschärfe θ_1 der Ionen tragen ebenfalls zwei Komponenten bei. Bei der Beschleunigung der Ionen durch die Netze G_1 und G_2 entsteht neben der Energieunschärfe ΔU_2 auch eine Winkelunschärfe α_1 . Sie läßt sich nach [21] abschätzen zu

$$\alpha_1 = 2 \cdot \alpha_{\text{Streu}} = \frac{0,4}{z \cdot d} \quad (4)$$

wobei z die Zahl der Netzstege pro mm und d der Abstand der beiden Netze ist.

Je feiner das Netz, desto geringer die Streuung (aber auch die Transmission).

Der zweite Anteil rührt daher, daß die Ionen schon im Ionisationsraum eine transversale Energiekomponente E_t erhalten (thermische Energie, Aufladungen, Inhomogenitäten im Zugfeld, Durchgriff der äußeren Potentiale durch die Wendel, erhöhte Energie der Ionen bei dissoziativer Ionisation) und bereits unter einem Winkel α_2 in das Beschleunigungsfeld eintreten (Abb. 3). Wegen $v = \sqrt{\frac{2 \cdot E}{m}}$ nimmt dieser Winkel aber bei der Beschleunigung nur um den Faktor $w = \sqrt{E_t/E_{Be}}$ ab (E_{Be} = Beschleunigungsenergie). So beträgt θ_1 bei einem E_t von 0,5 V schon $3,6^\circ$. Bei thermischer Energie der Ionen $E_t = 0,025$ eV ist $\theta_1 = 0,4^\circ$.

Diese auflösungsbegrenzenden Faktoren muß man natürlich im Zusammenhang mit der erreichbaren Empfindlichkeit sehen.

So bringt z.B. die Verwendung von feinmaschigeren Netzen keine wesentliche Verbesserung der Auflösung, da die Netzeffekte (ΔU_2) bereits bei einer Maschenweite von 0,11 mm gegen den Einfluß der thermischen Energie (θ_1) klein sind. Andererseits würde aber die Transmission sinken.

Netze mit größerer Maschenweite besitzen zwar eine größere Transmission (bis 97 %) und ermöglichen eine größere Ionenquellenausbeute, aber die Strahleigenschaften ($\Delta U, \theta_1$) sinken rasch mit wachsender Maschenweite, so daß die Transmission sinkt. Es ist trotz höherer Ionenquellenausbeute keine größere Empfindlichkeit möglich. Als optimal erwiesen sich Netze mit einer Maschenweite von 0,11 mm und einer optischen Transmission von 78 %.

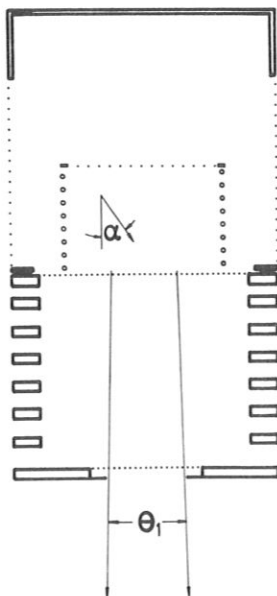
Bei einem Abstand der beiden Netze von 25 mm wird also nach (4) $\alpha_{\text{Streu}} = 0,05^\circ$.

Bei Verwendung dieser Netze beträgt die maximal mögliche Halbwertsauflösung ($s_A = 0, \Delta U = 0$):

$$A_{0,5} = \frac{1}{\Delta U/U + 1,44 \cdot \theta_1} = \frac{1}{1,44 (\alpha_1 + \theta_{\text{Therm.}})} = 85 \quad (5)$$

Abb. 3 : Winkeldivergenz des Ionenstrahles

Dabei sind nur Gittereffekte und die thermische Energie der Ionen berücksichtigt, nicht dagegen Energie- und Winkelstreuungen, die vom Potentialgradienten im Ionisationsraum herrühren. Läßt man noch die Energieunschärfe $\Delta U_1 = 2$ Volt (Annahme) zu, wird die maximale zu erwartende Auflösung $(A_{0,5})_{\text{max}} = 65$.



4.3. Empfindlichkeit für Zweikammertechnik

Die Ionenquellenausbeute selbst ist begrenzt, da für Elektronenstoßionenquellen gilt:

$$J^+ = J^- \cdot P \cdot s \cdot l \quad \text{bzw.} \quad E = J^+ : P = J^- \cdot s \cdot l \approx 8 \cdot 10^{-4} \text{ A/Torr.} \quad (6)$$

(J^+ = Ionenstrom, J^- = Elektronenstrom, P = Druck, s = differentielle Ionisation, l = Weglänge)
 Es zeigte sich, daß (um die geforderte Auflösung zu erhalten) das Potential von G_2 so hoch gelegt werden mußte, daß nur rund 40 % der erzeugten Ionen die Quelle verlassen konnten. Die restlichen Ionen werden wegen ihrer großen Energie- und Winkelabweichung an G_2 reflektiert. Unter Berücksichtigung der Netztransmission erhält man für den die Quelle verlassenden Strom:

$$E = 2 \cdot 10^{-4} \frac{\text{A}}{\text{Torr}} \quad (\text{gemessen an } G_A).$$

Die gemessene Empfindlichkeit ist $E = 10^{-4}$ A/Torr, womit sich für die Spektrometertransmission $T_{Sp.} = 50$ % ergibt. Dieser hohe Wert wird durch die spezielle Feldgeometrie ermöglicht, da kein intensitätsreduzierender Eintrittsspalt benötigt wird.

Trotz der Verluste beim Durchlaufen von G_2 (s.o.) ist auch die Gesamttransmission E_G des Gerätes ($= \frac{\text{registrierte Ionen}}{\text{erzeugte Ionen}}$) mit rund 12 % bemerkenswert hoch.

4.4. Experimentelle Durchführung

Zunächst sind die erreichten Werte (A, E, ...) in einer Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1

	Zwei- kammer- betrieb	Ein- kammer- betrieb
<u>Theoretische Auflösung</u> (Halbwerts-)	65	
<u>Experimentelle Auflösung</u>		
Halbwerts-	60...70	30
10 % Tal-	28	15
<u>Partialdruckempfindlichkeit</u>		
in A/Torr	10^{-4}	10^{-2}
in Torr ⁻¹	1,2	1,4
<u>Gesamtdruckempfindlichkeit</u>		
in A/Torr		$5 \cdot 10^{-2}$
Spektrometertransmission (%)	50	20
Gesamttransmission (%)	12	15
Elektronenstrom (mA)	0,08	7,5
Elektronenenergie (V)	100	230

Es wurde also fast die maximale Auflösung erreicht, wobei die Empfindlichkeit mit 10^{-4} A/Torr bzw. $1,2 \text{ Torr}^{-1}$ sehr hoch war. Das weist darauf hin, daß die Winkeldivergenz des Strahles, durch die die Auflösung im wesentlichen bestimmt wird, die durch thermische und Netzeffekte gegebene Größe nicht übersteigt. Die Ursache für die verbreiterten Massenlinien 1, 12, 14 und 16 liegt in der beträchtlichen Energie der bei Dissoziation entstehenden Bruchstückionen (s. auch Tabelle 3; cracking patterns).

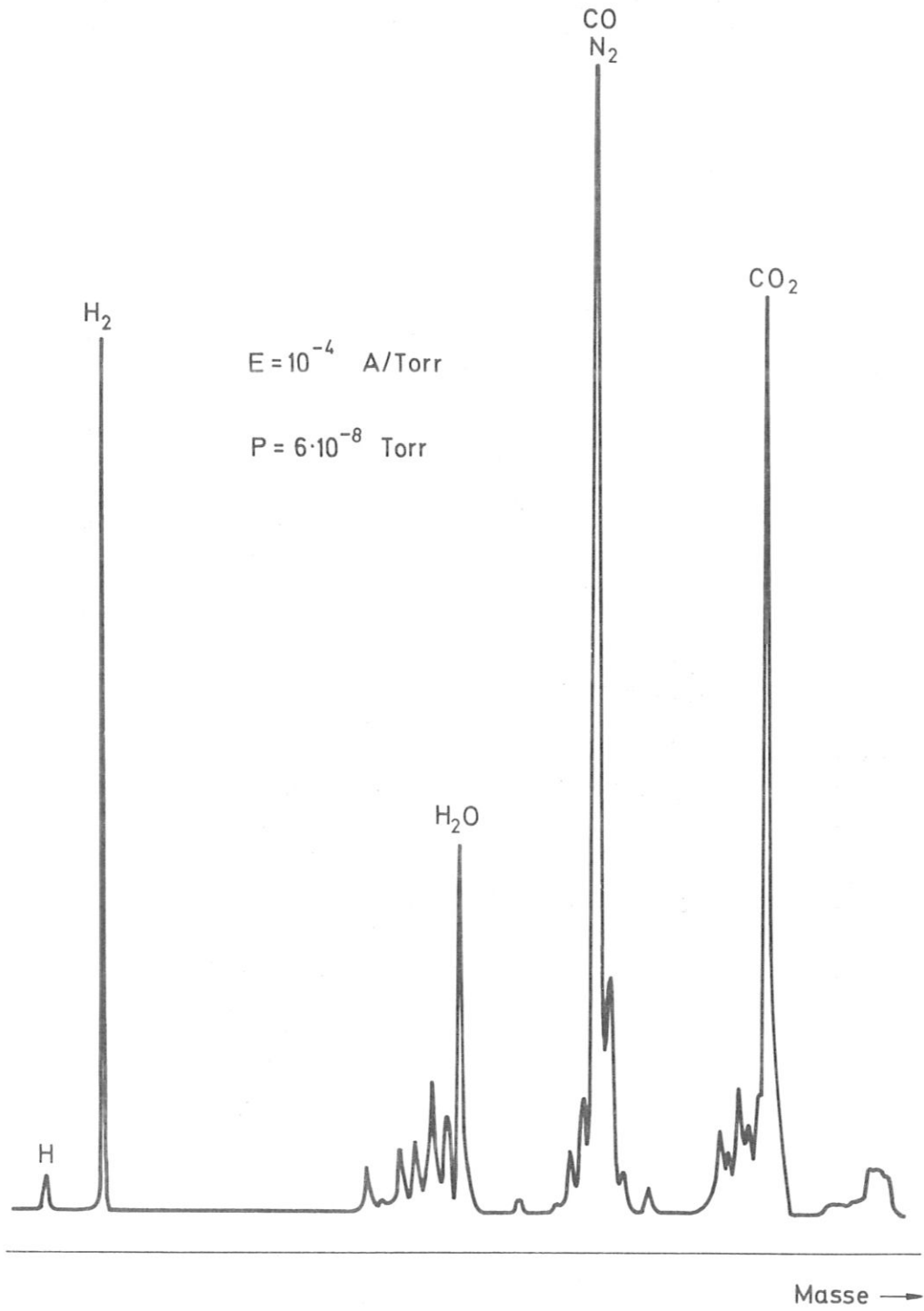


Abb. 4 : Restgasspektrum (Zweikammertechnik)

4.5. Abhängigkeit der Betriebseigenschaften von verschiedenen Parametern

Abhängigkeit vom Potential des Gitters G_2 (U_{Be}).

Da das Potential des Gitters G_2 den wesentlichsten Einfluß auf die erzielten Leistungen zeigte, wurden Auflösung und Empfindlichkeit in Abhängigkeit von U_{G2} gemessen (für Zweikammerbetrieb) und in Abb. 5 graphisch dargestellt. Man sieht, daß das Gerät bei $U_{Be} = 512$ Volt optimal arbeitet, da das Produkt $A_{0,5} \cdot E_p$ bei diesem Wert ein Maximum erreicht. Daß die Auflösung bei steigender bzw. sinkender Gitterspannung U_{Be} schlechter wird, liegt an der zunehmenden Inhomogenität des Zugfeldes (Abb. 10).

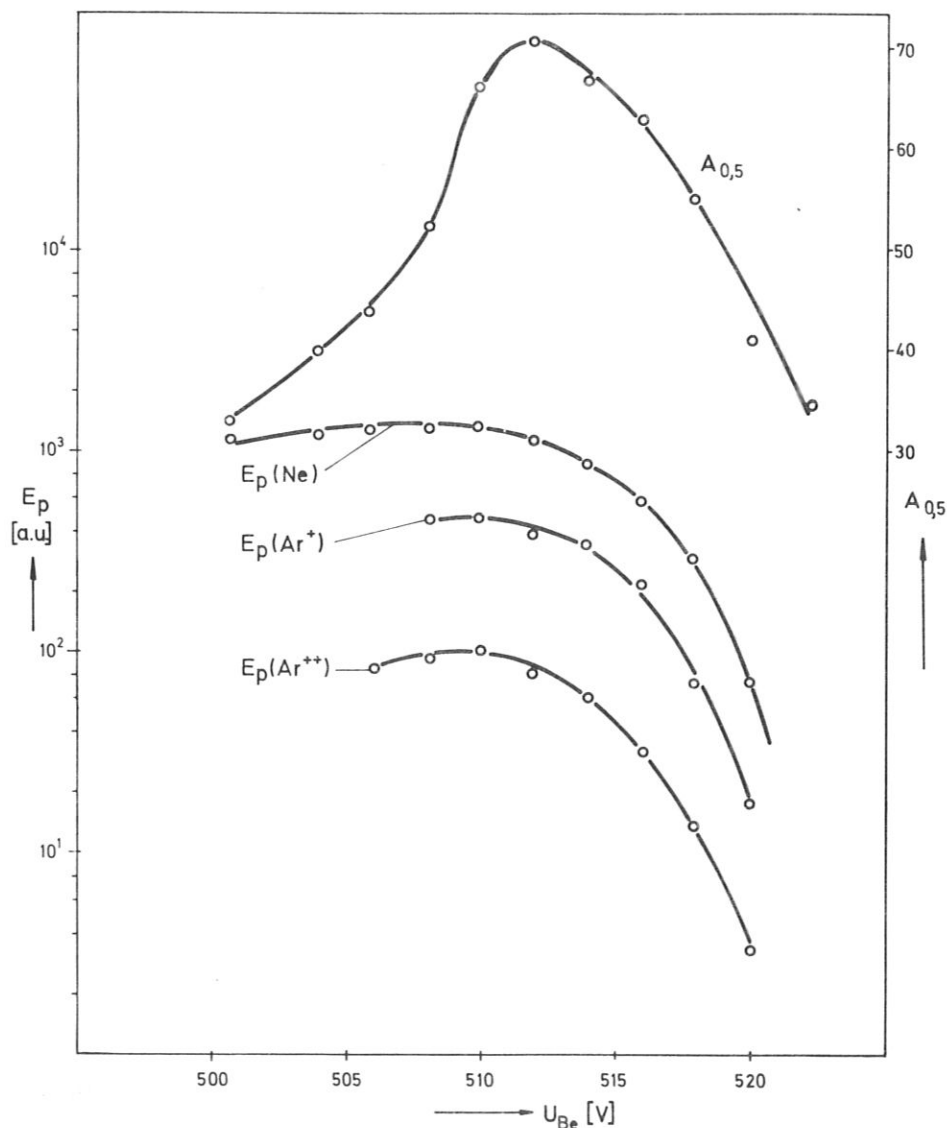


Abb. 5 : Abhängigkeit der Partialdruckempfindlichkeit E_p und der Halbwertsauflösung $A_{0,5}$ vom Potential des Gitters G_2 (U_{Be}).

Linearität

Die Abhängigkeit der Partialdruckempfindlichkeit vom Druck wurde sowohl für den Zweikammerbetrieb als auch für den Einkammerbetrieb über 6 Dekaden gemessen und in Abb. 6 graphisch dargestellt. Die Linearität ist bis zu Drucken von einigen 10^{-5} Torr gewährleistet.

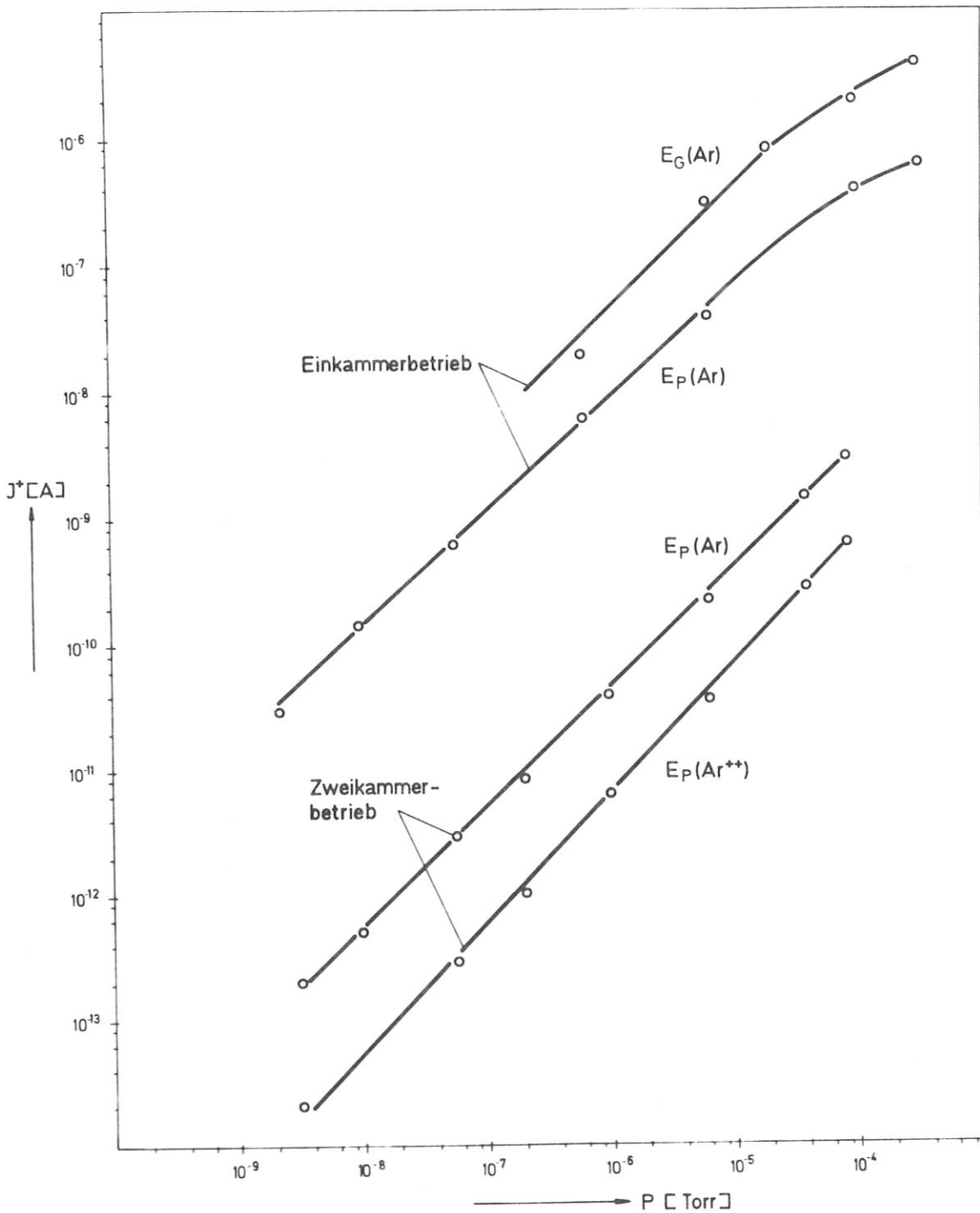


Abb. 6 : Linearität der Partialdruck- bzw. Gesamtdruckempfindlichkeit E_P bzw. E_G .

Wie aus Abbildung 7 zu entnehmen ist, ist das Verhältnis vom Ionenstrom J^+ zum Elektronenstrom J^- nur bei kleinerem Elektronenstrom konstant. Der beginnende Raumladungseinfluß zeigt sich im steileren Anstieg der Kurve ab $J^- > 50 \mu\text{A}$. Nach [22] erreicht die Tiefe der von der Elektronenraumladung geschaffenen Potentialmulde, z.B. für $J^- = 50 \mu\text{A}$, Strahldurchmesser ca. 1 mm und Elektronenenergie von 100 Volt bereits die Größenordnung 0,1 eV ($> E_{\text{thermisch}}$). Die Ionen werden also eingefangen und halten sich länger in der Potentialmulde auf [23, 24, 25]. Wegen der größeren Wahrscheinlichkeit, mehrmals von Elektronen getroffen zu werden, verändern sich mit wachsender Raumladung (bzw. Aufenthaltszeit) die "cracking patterns", d.h. es treten mehr Bruchstückionen auf [45]. So ist bei $J^- = 100 \mu\text{A}$ das Verhältnis von $J^+_{\text{HO}}/J^+_{\text{H}_2\text{O}} = 0,28$ (Abb. 4) anstatt 0,25 (s. Tabelle 3). Dieser Raumladungseinfluß ist durch das angelegte Zugfeld etwas reduziert.

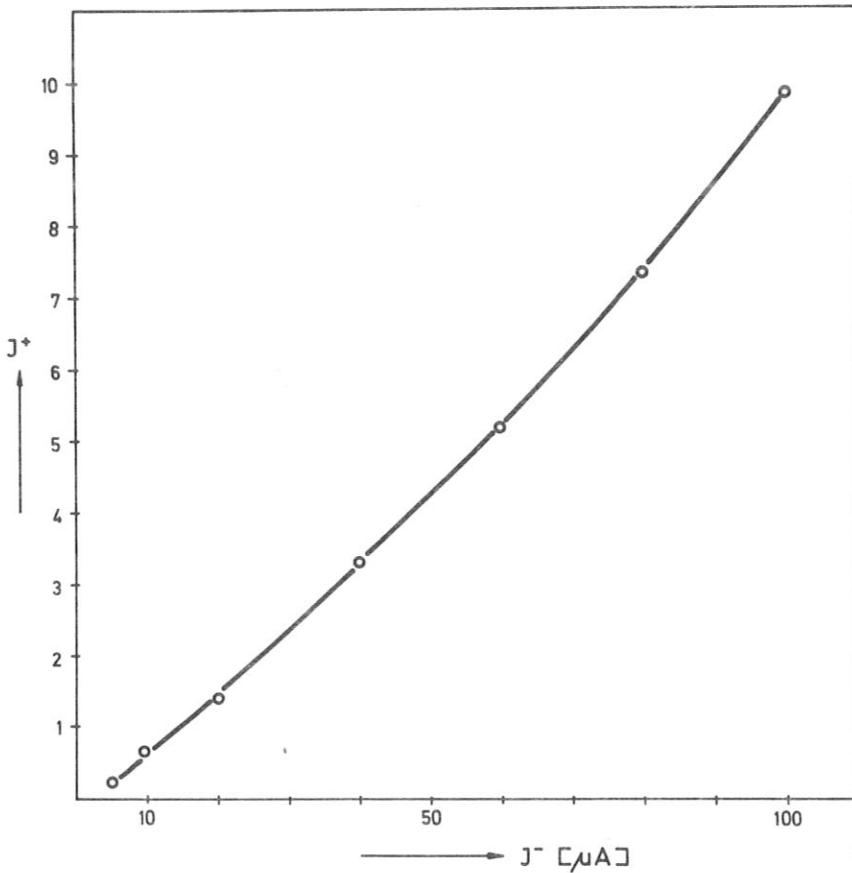


Abb. 7 : Abhängigkeit des Ionenstromes J^+ vom Elektronenstrom J^- .

4.6. Einkammerbetrieb

Beim Betrieb des zusätzlichen Heizfadens unmittelbar neben der Wendel (kein Zweikammerbetrieb mehr) traten zusätzliche auflösungsbegrenzende Faktoren in Erscheinung.

Der Elektronenstrom wurde auf 7,5 mA gesteigert. Um die durch die hohe Elektronendichte erzeugten Raumladungskräfte überwinden zu können, wurde die Elektronenenergie auf 230 Volt erhöht. Das führt zu einem Rückgang der differentiellen Ionisierung um einen Faktor 1,3 [26]. Auf Grund der geänderten Potentialverhältnisse pendeln die Elektronen in der Wendel mehrmals hin und her, so daß wegen des längeren Elektronenweges die Ausbeute steigt.

Die starke Raumladung ist verantwortlich für eine beträchtliche Vergrößerung der Energie- und Winkelstreuung des Ionenstrahles, die zu einem Verlust an Transmission und Auflösung führt.

Eine Berechnung der Auflösung ist wegen der Raumladung sehr schwierig und nicht sehr wichtig, da die im Einkammerbetrieb erreichte Auflösung und die besten Zweikammerergebnisse in identischer Anordnung erreicht wurden. Justierungsfehler sind also vernachlässigbar.

Ein Spektrum mit höchster Empfindlichkeit zeigt Abb. 8. In Abb. 9a ist ein Teil des Spektrums von Abb. 9b mit $2 \cdot 10^5$ -fach höherer Empfindlichkeit aufgenommen. Partialdrücke kleiner als $2 \cdot 10^{-13}$ Torr sind nachweisbar.

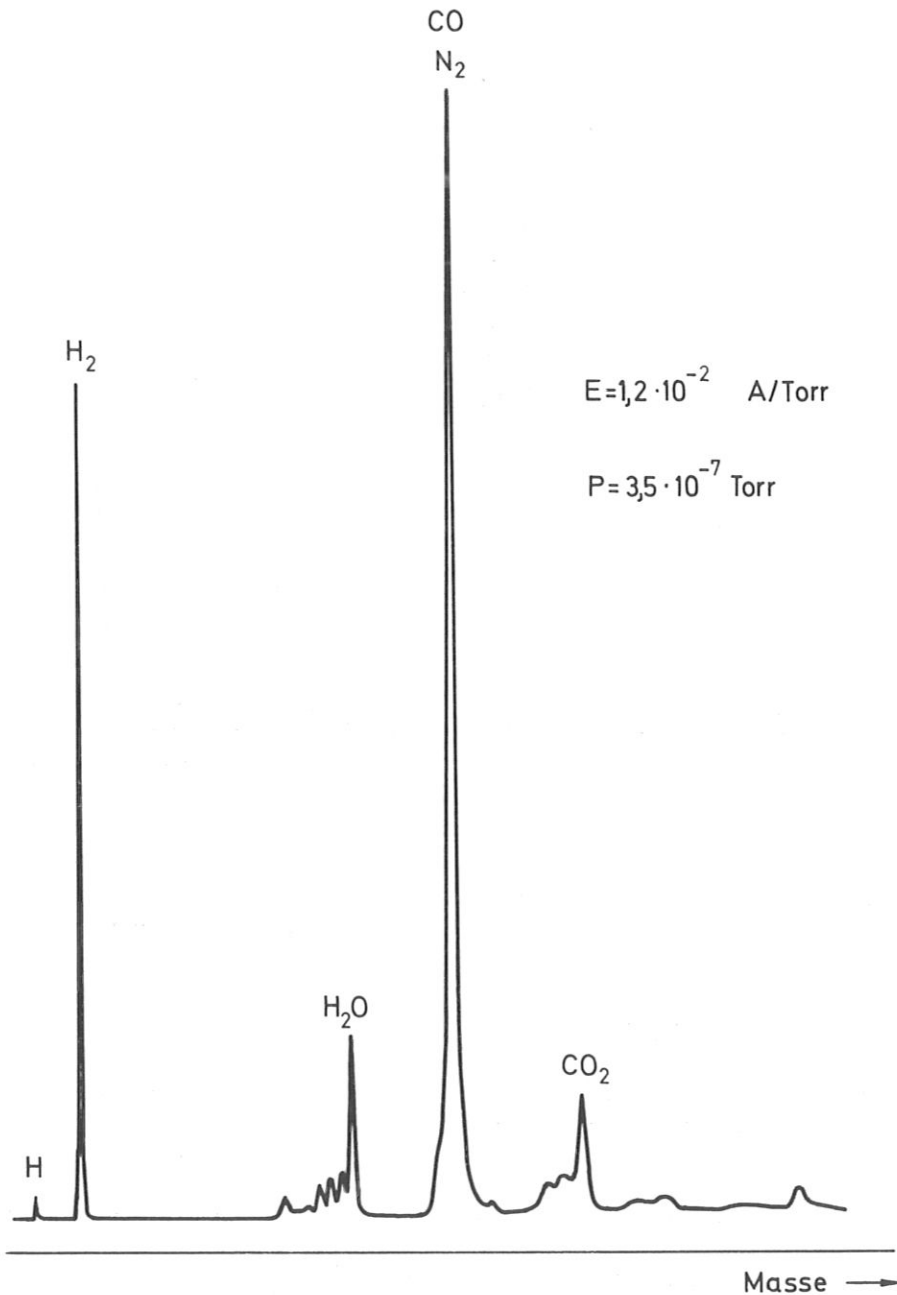


Abb. 8 : Restgasspektrum (Einkammerbetrieb)

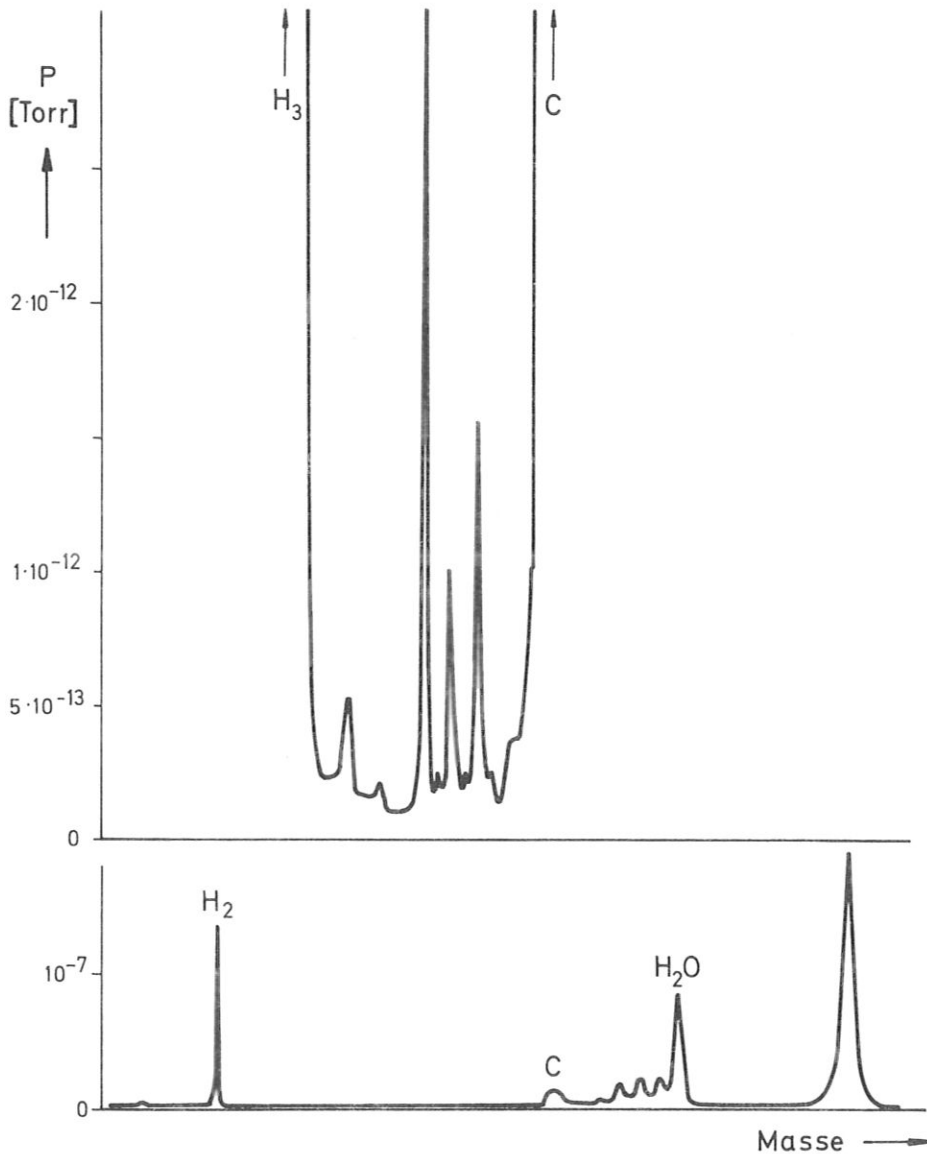


Abb. 9 : a) Restgasspektrum mit hoher Empfindlichkeit (oben)
 b) Restgasspektrum mit niedriger Empfindlichkeit (unten)

Raumladungsaufweitung des Ionenstrahles

Bei hohem Druck und hohem J^- wird die Perveanz des Ionenstrahles so groß, daß die Raumladungsaufweitung des Strahles die Transmission verringert. Bei Perveanzen unter $10^{-8} \frac{A}{V^{3/2}}$ sind diese Effekte vernachlässigbar [27].

Bei den größten im Mimas gemessenen Strömen von ca. $10 \mu A$ betrug die Perveanz ($U = 500$ Volt; Argon):

$$P = \frac{J}{U^{3/2}} \sqrt{\frac{M_{\text{ion}}}{M_{\text{elektron}}}} = 2,5 \cdot 10^{-7} \frac{A}{V^{3/2}}$$

Die mit wachsendem Druck ($P > 10^{-6}$ Torr) zu erwartende Abnahme der Transmission ist durch die Messungen bestätigt. So ist in Abb. 6 deutlich zu sehen, daß das Verhältnis der Ströme bei den Kurven b und a mit zunehmendem Druck sinkt ($J_b^+ / J_a^+ = \text{Transmission}$).

Die Streuung der Ionen an den Restgasmolekülen bewirkt ebenfalls einen Verlust an Transmission bei höheren Drücken ($>10^{-5}$). Nach [28] kann dieses näherungsweise durch folgende Formel beschrieben werden:

$$J = J_0 \cdot \exp\left(-\frac{P \cdot d}{\lambda_0}\right) \quad \text{wo } \lambda_0/P = \text{freie Weglänge} \\ \text{und } d = \text{Laufstrecke}$$

Z.B. ist für Argon bei 10^{-4} Torr und 30 cm Laufstrecke $J = 0,76 \cdot J_0$.

4.7. Winkeldivergenz des Ionenstrahles

Wegen der starken Abhängigkeit der Auflösung von der Winkeldivergenz ist es von Bedeutung, die Parallelität des Ionenstrahles für sich allein testen zu können. Zu diesem Zweck wurde ein Bildwandler konstruiert, der den Ionenstrahl nach Durchlaufen einer Siebblende und einer Driftstrecke in einen Elektronenstrahl umwandelt. Das von diesem auf einem Leuchtschirm erzeugte Bild der Siebblende gibt Aufschluß über die Winkeldivergenz des Ionenstrahles (Beschreibung des Wandlers in 8.2.5.).

Durch Verändern der Spannung am Gitter G_2 kann man die Auflösung und Empfindlichkeit stark beeinflussen (Abb. 5). Eine Untersuchung des Ionenstrahls mit dem Bildwandler zeigte, daß die Winkelstreuung von der Gitterspannung U_{Be} abhängt. Für den Zweikammerbetrieb ist sie am geringsten bei $U_{Be} = 511$ Volt: $\alpha < 0,1^\circ$ (Abb. 11d). Deswegen hat die Auflösung bei dieser Spannung ein Maximum. Durch geeignete Wahl der Elektroden Spannungen wurde also erreicht, daß das Zugfeld in der Wendel gut homogen ist und die Ionen als Parallelstrahl extrahiert werden (Abb. 10a).

Senkt man U_{Be} , so bewirkt das eine Krümmung der Äquipotentiallinien im unteren Teil der Wendel (Abb. 10b). Die Folge ist eine Fokussierung des Ionenstrahles, wie in Abb. 11a und 11b zu sehen ist. Gleichzeitig erhöht sich der Ionenstrom, da das Zugfeld stärker wird und da die Ionen aus einem größeren Volumen abgesaugt werden. Allerdings wächst die Partialdruckempfindlichkeit nicht, da die Transmission fällt (ebenso die Auflösung).

Steigert man U_{Be} , so verzerren sich die Äquipotentiallinien in der Wendel so, daß der Ionenstrahl die Quelle divergent verläßt (Abb. 10c). Die Potentialverteilung hat einen Sattelpunkt. Im oberen Teil wirkt das Feld beschleunigend und zerstreudend (wegen der konkaven Krümmung der Äquipotentiallinien), im unteren Teil dagegen verzögernd, aber ebenfalls zerstreudend (konvexe Krümmung der Potentiallinien). Der Ionenstrahl ist divergent (Abb. 11e) und wegen der Gegenfeldwirkung von G_2 auch intensitätsschwächer.

Durch die Spannung U_{Be} wird auch die Energieverteilung der Ionen beeinflusst. Mit steigender Spannung wirkt G_2 immer mehr als Gegenfeld, d.h. es läßt nur Ionen passieren, deren Energie einen bestimmten Wert übersteigt [29, 30, 31, 32, 33]. Damit wird der Untergrund, also auch die Partialdruckauflösung verbessert. Jedoch ist dieser Effekt klein gegen den Einfluß der Winkeldivergenz, denn die in Abb. 11 gemessenen Abweichungen von der Parallelität des gesamten Strahles bestätigen auch qualitativ die in Abb. 5 dargestellte Abhängigkeit der Auflösung von der Gitterspannung U_{Be} .

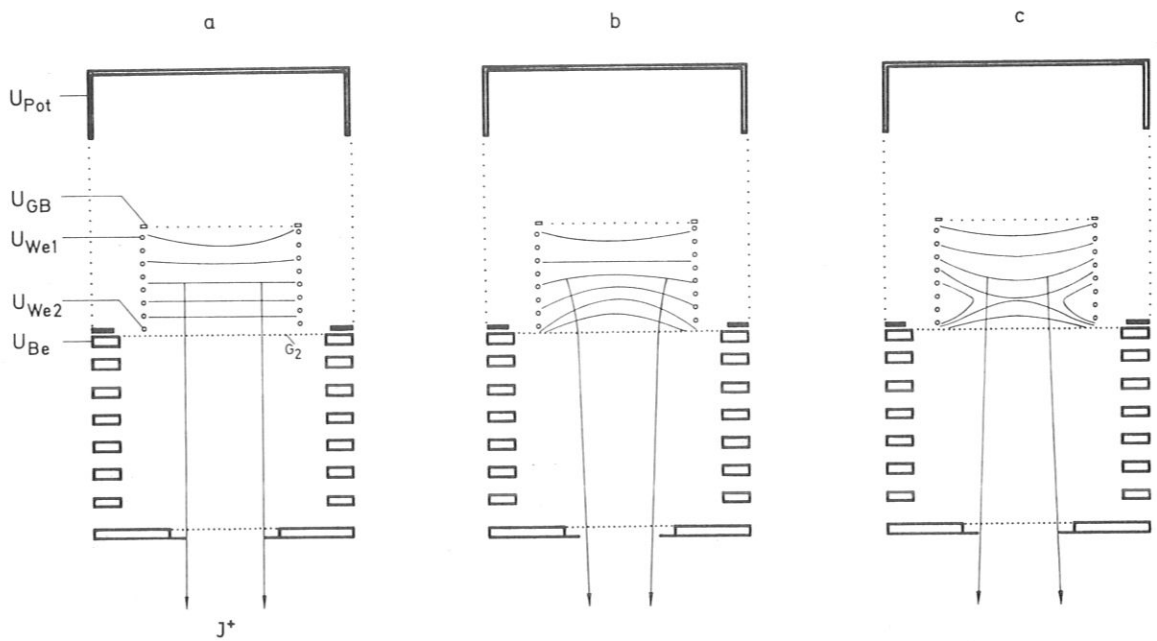
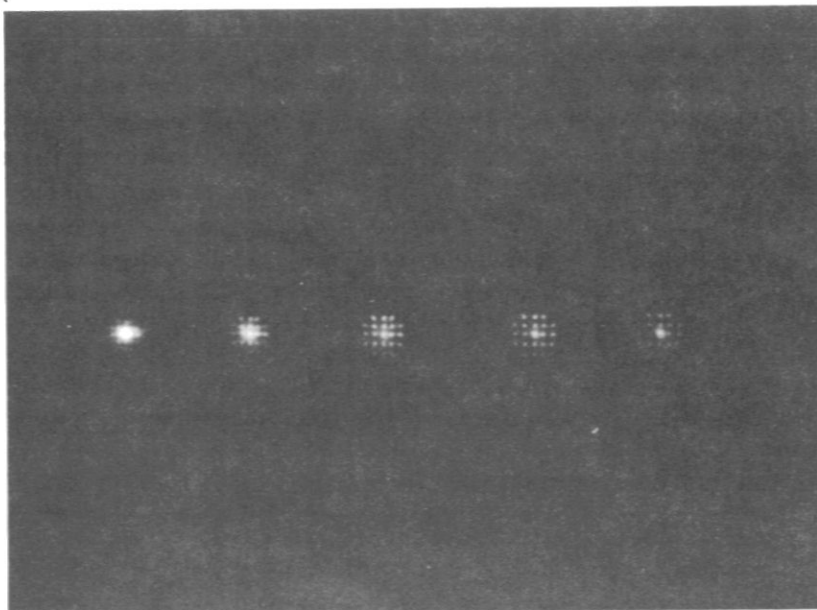


Abb. 10 : Einfluß des Gitterpotentials U_{Be} auf die Strahlparallelität

a) $U_{Be} = 512 \text{ V}$; b) $U_{Be} < 512 \text{ V}$; c) $U_{Be} > 512 \text{ V}$

($U_{Pot} = 400 \text{ V}$, $U_{GB} = 530 \text{ V}$, $U_{We1} = 510 \text{ V}$, $U_{We2} = 500 \text{ V}$)



a) b) c) d) e)
 ($U_{Be} = 492 \text{ V}$) (500) (506) (511) (515)

Abb. 11 : Strahldivergenz in Abhängigkeit vom Gitterpotential U_{Be}

4.8. Eichung der Empfindlichkeit

Eine absolute Eichung des Spektrometers wurde nicht vorgenommen, da dies einen erheblichen Aufwand erfordert. Zur Druckmessung wurde eine Bayard-Alpert-Röhre benutzt (Stickstoffäquivalente).

Eine indirekte Eichung erfolgte jedoch durch einen Vergleich mit dem Restgasanalysator von Varian (PPG), der an Stelle des hier entwickelten Gerätes ("Mimas") an den gleichen Pumpstand angeschlossen wurde. Die von Varian angegebene Empfindlichkeit und Auflösung wurde bestätigt (Tab. 2), so daß die im "Mimas" unter fast identischen Bedingungen (Druck, Ausheizen, geometrische Anordnung usw.) erreichte Empfindlichkeit als zuverlässig anzusehen ist.

4.9. Vergleich mit anderen Restgasanalysatoren

In Tab. 2 [20] sind Einzelheiten einiger kommerzieller Partialdruckmeßgeräte aufgeführt. Unter den vergleichbaren statischen Massenspektrometern (Ablenkradius sollte ungefähr gleiche Größe haben) nimmt das hier entwickelte Gerät (Mimas) bzgl. Effektivität (Empfindlichkeit in Torr⁻¹) eine ausgezeichnete Stellung ein.

Als Kriterium zur Beurteilung eines Restgasanalysators kann man auch das Produkt aus Auflösung und Empfindlichkeit nehmen. Im Einkammerbetrieb wurde dafür ein extrem hoher Wert erzielt.

Type of Instrument	Commercial Instr.	Mass Range (Mass Number)	Pressure Range (Torr)	Resolution (a)	Sensitivity (A Torr ⁻¹)	Minimum detectable partial pressure (Torr)	Sensitivity x Resolution (A Torr ⁻¹)	Sensitivity (Torr ⁻¹)
180° Magnetic Deflection	GEC-AEI Vacuum MS10	2,3,4 12 to 200	10 ⁻³ to 5·10 ⁻¹³	100	5·10 ⁻⁵	5·10 ⁻¹³	50·10 ⁻⁴	
	GEC-AEI Minimass	2,4 12 to 60 48 to 240	10 ⁻³ to 10 ⁻¹¹	unit mass separation up to 28		1·10 ⁻¹¹		
	Edwards E 180	1,2,3,4 5 to 105	10 ⁻⁴ to 10 ⁻¹¹	44	4·10 ⁻⁵	1·10 ⁻¹⁰	20·10 ⁻⁴	0,3
	Vacuum Generators Micromass 1	2 to 240	10 ⁻² to 3·10 ⁻¹²	20	3·10 ⁻⁴	3·10 ⁻¹²	60·10 ⁻⁴	
	Vacuum Generators Micromass 2	2 to 240	10 ⁻² to 3·10 ⁻¹¹	40	3·10 ⁻⁵	3·10 ⁻¹¹	12·10 ⁻⁴	
90° Magnetic Deflection	Vacuum Generators Micromass 6	2 to 500	10 ⁻³ to 10 ⁻¹⁴	150 (Multiplier)	100	1·10 ⁻¹⁴		
	Vams	1 to 110		45	10 ⁻³	5·10 ⁻¹²	450·10 ⁻⁴	1
	Mimas (Zweikammer)	1 to 200	10 ⁻⁴ to 3·10 ⁻¹¹	28	10 ⁻⁴	3·10 ⁻¹¹	30·10 ⁻⁴	1,2
	Mimas (normal operat.)	1 to 200	10 ⁻⁴ to 3·10 ⁻¹³	15	10 ⁻²	3·10 ⁻¹³	1500·10 ⁻⁴	1,4
90°/135° Magnetic Deflection	Varian Partial Pressure Gauge	1 to 70	10 ⁻⁴ to 2·10 ⁻¹³	12	10 ⁻²	2·10 ⁻¹¹ 5·10 ⁻¹³ (with external electrometer)	1200·10 ⁻⁴	1,5
60° Magnetic Deflection	Edwards E 60	1 to 25 2 to 50 12 to 200 26 to 350	10 ⁻³ to 10 ⁻¹⁴	unit mass separation up to 200	4·10 ³ (torr ⁻¹) with multiplier	1·10 ⁻¹⁴		
Coincident-field cycloidal	Consolidated Electrodynamics 21-615	2 to 100	10 ⁻⁵ to 10 ⁻¹²	unit mass separation up to 50	5·10 ⁻⁴	2·10 ⁻¹²		
	Consolidated Electrodynamics 21-614-1	2 to 11 12 to 200	10 ⁻⁴ to 10 ⁻¹²	unit mass separation up to 150	5·10 ⁻⁵	5·10 ⁻¹¹		
	Balzers CMS 80	1 to 100 2 to 250 2 to 500	10 ⁻⁴ to 10 ⁻¹²	1 % definition 160	2·10 ⁻⁴	2·10 ⁻¹³		
	Ultek Magnetic Cycloidal	2 to 100	2·10 ⁻⁴ to 2·10 ⁻¹¹	30	10 ⁻³	5·10 ⁻¹²		

Tabelle 2 : Vergleich einiger Partialdruckanalytoren

5. ZWEIKAMMERTECHNIK

Chemisch aktive Gase (H_2 , H_2O , CO_2 , O_2 und Kohlenwasserstoffe) werfen beim Betrieb von Massenspektrometern Probleme auf, da sie an der Oberfläche der heißen Kathode dissoziieren können. Die Dissoziationsprodukte sind gewöhnlich sehr reaktiv und reagieren mit anderen Gasen oder an Oberflächen. Sie erzeugen neue gasförmige Produkte und verursachen eine merkliche Veränderung der Gaszusammensetzung [28].

Mögliche Reaktion am Heizfaden sind nach [1]:



Ab $T = 1000^\circ K$ wird am Heizdraht durch Dissoziation eine beträchtliche Menge an atomarem Wasserstoff erzeugt [34], der aber schnell an den meisten Oberflächen sorbiert wird (anomal hohe Pumpgeschwindigkeit für H_2). Kontaminationsschichten (CO) entstehen bei der Wechselwirkung von H mit der Kammerwand und den Elektroden. Sie können eine radikale Änderung des Restgasspektrums verursachen [35]. CO_2 reagiert am Heizdraht zu CO und O_2 [36]. Eine weitere nachteilige Wirkung des Heizfadens ist die Erwärmung der benachbarten Elektroden durch Strahlung. Außerdem sendet die Kathode geladene und neutrale Teilchen aus und trägt somit zur Restgasveränderung bei (Ausgasung).

Diese chemischen und thermischen Effekte kann man durch die Verwendung von Kathoden mit niedrigerer Arbeitstemperatur nur in begrenztem Umfang herabsetzen.

Die "Zweikammertechnik" bringt hier eine wesentliche Verbesserung.

Vergleich zwischen Zweikammertechnik und normaler Betriebsweise (Einkammertechnik).

Bei diesem Vergleich wurden die Spektren unmittelbar hintereinander aufgenommen und zwar mit identischen Einstellungen der Ionenquelle bei ausgeschalteter B.A.-Röhre.

Die Elektronen wurden mit K_1 (Zweikammer-) bzw. K_2 (Einkammertechnik) erzeugt. Um einen absoluten Vergleich durchführen zu können, wurden Edelgase (Neon und Argon) eingelassen. Normiert man auf gleiche Empfindlichkeit, so erhält man die Spektren in Abb. 12 und Abb. 13 (Gesamtdruck: einige 10^{-8} Torr).

Wie man sieht, unterscheiden sich die Restgasspektren merklich. Besonders die am Heizfaden stattfindende Wasserstoffdissoziation verändert das Verhältnis H_1/H_2 ($= 0,240$) stark. Das allein von der Elektronenstoßdissoziation verursachte Verhältnis ist nach Tab. 3: $H_1/H_2 = 0,008$.

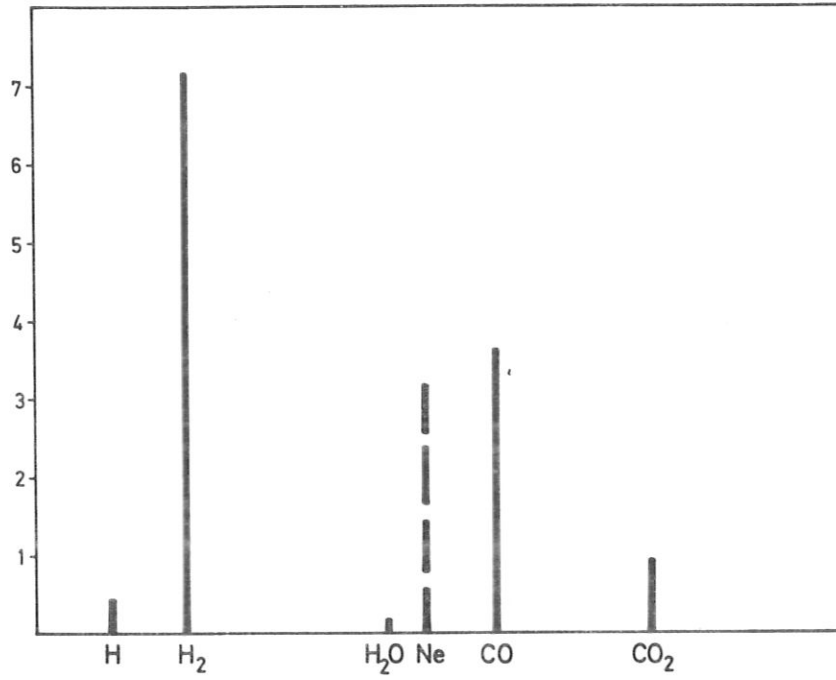


Abb. 12 : Restgasspektrum mit Zweikammertechnik

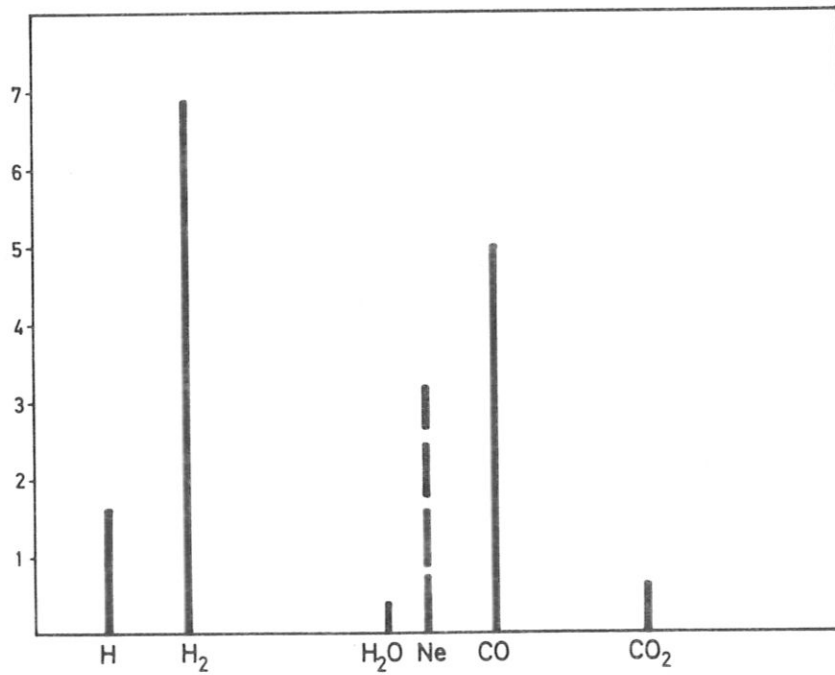


Abb. 13 : Restgasspektrum mit Einkammertechnik

Mit der Zweikammertechnik kommt man diesem Wert recht nahe: $H_1/H_2 = 0,032$. Der immer noch zuviel vorhandene atomare Wasserstoff stammt evtl. von der Wendel (Elektronenstoßdesorption; Wasserstoff desorbiert atomar [37]).

Ein deutlicher Anstieg des CO-Partialdruckes bei der Einkammertechnik war zu erwarten, da fast alle am Anfang dieses Kapitels aufgezählten möglichen Reaktionen CO liefern.

Der Rückgang des CO₂-Partialdruckes ist ebenfalls der Wirkung des Heizfadens zuzuschreiben (CO₂ $\xrightarrow{\text{Heizung}}$ CO). Die CO und CO₂Bildung ist allerdings noch nicht ganz geklärt. Nötig dazu ist die Anwesenheit von H₂O oder/und O₂; das Verhältnis von CO und CO₂ hängt von den Mengen H₂O und O₂ ab.

Gas	1	2	12	13	14	15	16	17	18	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	37	44
H ₂	0.8	100	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
CH ₄	1	2.4	2.1	4.8	11	80	100	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
NH ₃	0.3	-	-	-	2.5	7.3	92	100	2.3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
H ₂ O	6	2.2	-	-	-	-	2.3	25	100	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
N ₂	-	-	-	-	5.5	-	-	-	-	-	-	-	-	100	-	-	-	-	-	-	-
CO	-	-	2	-	0.8	-	-	-	-	-	-	-	-	100	1	0.3	-	-	-	-	-
C ₂ H ₆	0.4	1	0.3	0.5	1.3	2.7	0.3	-	-	0.7	3	19	30	100	21	26	0.6	-	-	-	-
O ₂	-	-	-	-	-	-	7.1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	100	-	-	-
Cl	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	100	30	-
CO ₂	-	-	1.7	-	-	-	4.8	-	-	-	-	-	-	-	13	-	-	-	-	-	100

Tabelle 3 : Typische "Cracking pattern"-Daten für Restgasanalysatoren
(Primär Peak Intensität = 100)

6. ANWENDUNGSMÖGLICHKEITEN

Die zahlreichen Arbeiten, die mit massenspektrometrischen Methoden im Rahmen physikalisch-chemischer Untersuchungen durchgeführt werden, kann man in verschiedene Gruppen einteilen.

In einem Teil dieser Arbeiten wird versucht, die durch Elektronenstoß hervorgerufenen Erscheinungen zu klären. Durch die Messung von Ionisations- und Dissoziationswahrscheinlichkeiten und von Appearancepotentialen erhält man Aufschlüsse über Ionisations- und Dissoziationsmechanismen, chemische Bindungskräfte und Energiezustände von Atomen, Molekülen und freien Radikalen.

Besonders geeignet ist der hier entwickelte Zweikammer-Partialdruckanalysator für die quantitative Analyse von leichten Kohlenwasserstoffen, da die in diesem Fall sehr intensive Wechselwirkung zwischen Heizfaden (Dissoziation) und Gaszusammensetzung unterdrückt ist. Dies ist bei Untersuchungen über den Zerfall von Molekülen sehr wesentlich [60].

Ein anderes wichtiges Anwendungsgebiet ist das Studium von Adsorptions-, Kondensations- und Elektronenstoß-Desorptionsercheinungen. Es ist bemerkenswert, daß hier die meisten konventionellen Partial- und Gesamtdruckanalysatoren ziemlich unterschiedliche Werte anzeigen (in Extremfällen: Faktor 10), da eine starke Wechselwirkung zwischen Heizfaden und Stoßraum besteht. Für die massenspektrometrische Untersuchung der Elektronenstoßdesorption von chemisch aktiven Gasen (H_2 , O_2 , H_2O , CO , C_xH_y) bietet ein nach der Zweikammertechnik arbeitender PPA den Vorteil, daß die am Heizfaden entstehenden Produkte nur mit sehr geringer Wahrscheinlichkeit nachgewiesen werden, was von einiger Bedeutung ist, da diese Gase gleichzeitig desorbiert und am Heizfaden erzeugt werden.

In vielen Arbeiten über Elektronenstoßdesorption [46.....56] wurde diesem Umstand wenig Beachtung geschenkt, so daß diese Messungen mehr qualitativen Charakter besitzen. Oft fehlt auch eine genaue Kontrolle des Restgases.

Eine Eliminierung des Heizfadeneffektes durch eine "Nullmessung" ist nicht möglich, da eine Wechselwirkung besteht. So sorbiert z.B. der am Heizfaden durch thermische Dissoziation entstehende atomare Wasserstoff [34] sehr rasch an den umgebenden Metallflächen, also auch an der zu untersuchenden Fläche, so daß bei der Desorption durch Elektronenbeschuß seine Herkunft nicht feststellbar ist. Dieser Effekt entfällt bei dem Zweikammer-Partialdruckanalysator. Quantitative Messungen der Elektronenstoßdesorption (Wirkungsquerschnitte) sind damit möglich.

Die hohe Empfindlichkeit (und Transmission) des Gerätes ist vorteilhaft für Desorptionsuntersuchungen, da man mit niedrigen Elektronenströmen arbeiten kann (hohe Ströme würden zu einer Erwärmung des Targets und damit zu einer thermischen Desorption führen).

Ionen, die durch Ionisation des Restgases entstehen, können zum Teil durch Gegenfeldanordnungen am Erreichen des Kollektors gehindert werden [57, 58].

Weiterhin können Partialdruckanalysatoren (PPA) zur Untersuchung von speziellen chemischen Reaktionen eingesetzt werden, d.h. zur Identifizierung und Mengenbestimmung von Reaktionsprodukten und kurzlebigen Radikalen, zur Aufklärung des Reaktionsmechanismus und der Reaktionskinetik. Als Beispiel sei die thermische Zersetzung von Kohlenwasserstoffen [59] erwähnt. In solchen Fällen ist eine "Zweikammertechnik" (bzw. eine in der Wirkung äquivalente Methode) unerlässlich, damit durch den Heizfaden die Messergebnisse nicht verfälscht werden.

PPA werden wegen ihrer hohen Nachweisempfindlichkeit im großen Umfang in Industrie und Forschung zur Kontrolle und Überwachung der Partialdrücke verwendet. So müssen z.B. bei der Herstellung von Halbleiterschichten durch Verdampfung die Partialdrücke der Restgaskomponenten bekannt sein, deren Einlagerung unerwünschte Änderungen der Filmeigenschaften verursachen kann.

Noch wesentlicher ist die Kenntnis der Partialdrücke (speziell H_2) bei der Filmerzeugung durch Zerstäubung (Sputtering), da die Ausbeute sehr stark vom Wasserstoffpartialdruck abhängt.

Wegen der hohen Partialdruckempfindlichkeit ist der Zweikammer-PPA natürlich auch als Lecksucher einsetzbar. Auf Grund seiner Vorteile gegenüber konventionellen PPA (Einkammer) ist an einen Einsatz an dem in der Abteilung Oberflächenphysik betriebenen Beschleuniger (H^+ bis 150 keV) gedacht.

Es sei noch einmal betont, daß es mit der Konzeption des Zweikammer-PPA gelungen ist, die Wirkung des PPA als "aktives" Element einer Vakuumanlage stark einzuschränken. In manchen Fällen war bisher ein kontinuierlicher Betrieb von konventionellen PPA während eines auf Änderungen der Partialdrücke sehr empfindlichen Prozesses nicht möglich, da die Änderung der Partialdrücke und die Gasproduktion durch den Heizfaden die Messungen verfälschen können. Dieser Effekt tritt beim Zweikammer-PPA in wesentlich schwächerem Maß auf, da die Beeinflussung der Versuchsbedingungen durch den Betrieb des PPA sehr gering ist. Auf Grund dieser "passiven" Verhaltensweise steht dem Zweikammer-PPA ein größerer Anwendungsbereich offen.

7. DISKUSSION

Durch Vergleich zwischen konventioneller (Einkammer-)Betriebsweise und der Zweikammermethode konnte gezeigt werden, daß die durch den Heizfaden verursachte Verfälschung der Restgaszusammensetzung bei der Partialdruckmessung trotz einer immer noch vorhandenen Verbindung zwischen beiden Kammern (mit kleinem Leitwert) stark reduziert wurde. Die Partialdruckmessung von reaktiven oder leicht dissoziierenden Gasen ist damit auch auf quantitativer Basis möglich.

Auf Grund seiner besonderen Eigenschaften ist der Zweikammer-Partialdruckanalysator für einige zusätzliche Anwendungsbereiche besonders geeignet, in denen konventionelle Analysatoren nur mit Vorbehalt eingesetzt werden können.

Die auf Grund der speziellen ionenoptischen Konzeption des Gerätes erreichten guten Werte für Auflösung und Empfindlichkeit sind mit den Werten von kommerziellen Partialdruckanalysatoren vergleichbar.

Herrn Priv.Do. Dr. E.W. Blauth danke ich für die Möglichkeit, diese Arbeit im Institut für Plasmaphysik durchführen zu können. Mein besonderer Dank gilt Herrn Dr. H. Liebl, dessen Interesse und Unterstützung meine Arbeit entscheidend gefördert hat. Herrn Dr. W. Poschenrieder danke ich für viele anregende Diskussionen. Meinen Dank aussprechen möchte ich Herrn Priv.Do. Dr. E. Konecny, der sich nach dem unerwarteten Ableben von Herrn Priv.Do. Dr. E.W. Blauth freundlicherweise bereit erklärt hat, das Amt des ersten Referenten zu übernehmen.

8. ANHANG

8.1. Theoretischer Anhang

Berechnung der Austrittsstrahlbahn

Abb. 14 zeigt den Verlauf der Ionenbahnen in dem inhomogenen Magnetfeld. Das Koordinatensystem des Magnetfeldes ist z, r . Die Gleichung des Austrittsstrahles wird im xy -Koordinatensystem angegeben.

Die tangentielle Feldstärke im keilförmigen Luftspalt des Magneten ist

$$B = \frac{c}{r} . \quad (11)$$

Der Krümmungsradius der Bahn eines geladenen Teilchens beträgt

$$\rho = \frac{p}{e \cdot B} = \frac{p \cdot r}{e \cdot c} = K \cdot r . \quad (12)$$

Die Lösung der Bewegungsgleichung ergibt für die Teilchenbahn (Parameterdarstellung: θ):

$$r = A \cdot e^{K \cos \theta} \quad (13)$$

$$z = A \cdot K \cdot J(K, \theta) \quad (14)$$

wobei

$$J(K, \theta) = \int_0^\theta \cos \theta \cdot e^{K \cos \theta} d \theta \quad (15)$$

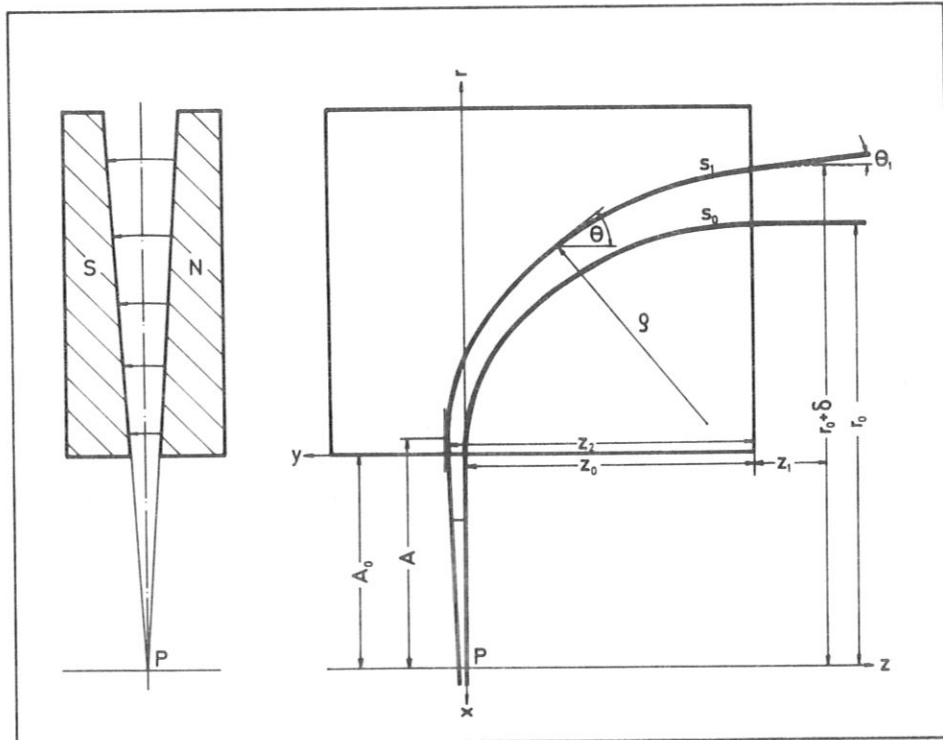


Abb. 14 : Ionenbahn im inhomogenen Magnetfeld

Zur Bestimmung der Dispersion braucht man die Gleichung der Strahlaustrittsbahn (nach Durchlaufen des Magnetfeldes) in Abhängigkeit der Strahleintrittsparameter.

Der einfallende Strahl s_1 wird durch folgende Parameter charakterisiert.

Impulsbreite μ : $P = P_0 (1 + \mu)$ $K = K_0 (1 + \mu)$ (16)

Winkelverteilung θ_1

Einschubort $r_0 + \delta$

Die Gleichung des Austrittsstrahles ist (der Einfachheit halber im xy-System; Ursprung im Austrittspunkt von s_0 aus dem Magnetfeld)

$$y = z_2 - z_1 - z_0 - \alpha \cdot x \quad (18)$$

Zu bestimmen sind also z_0, z_1, z_2, α in Abhängigkeit von δ, θ, μ .

Aus (5) erhält man:

$$z_2 = A \cdot K \cdot \int_0^{\pi/2 + \alpha} \cos \theta \cdot \exp(K \cdot \cos \theta) \, d\theta = A \cdot K \cdot J(K, \frac{\pi}{2} + \alpha) \quad (19)$$

$$z_1 = A \cdot K \cdot \int_0^{\theta_1} \cos \theta \exp(K \cdot \cos \theta) \, d\theta = A \cdot K \cdot J(K, \theta_1) \quad (20)$$

$$z_0 = A_0 \cdot K_0 \cdot \int_0^{\pi/2} \cos \theta \exp(K_0 \cdot \cos \theta) \, d\theta = A_0 \cdot K_0 \cdot C_0 \quad (21)$$

Berechnung von α :

Eintritt: $r = r_0 + \delta$ } in (12)
 $\theta = \theta_1$ }
 $r_0 + \delta = A \cdot e^K \cos \theta_1$ (22)

Austritt: $r = A_0$ } in (12)
 $\theta = \frac{\pi}{2} + \alpha$ }
 $A_0 = A \cdot e^K \cdot \cos(\frac{\pi}{2} + \alpha) = A \cdot e^{-K} \cdot \sin \alpha$ (23)

Aus (22): A bestimmen $A = (r_0 + \delta) \cdot e^{-K \cos \theta_1}$
 in (23): α bestimmen

$$A = (r_0 + \delta) \cdot e^{-K \cos \theta_1} \cdot e^{-K \sin \alpha} = (r_0 + \delta) e^{-K (\cos \theta_1 + \sin \alpha)}$$

$$\alpha \approx \sin \alpha = \frac{1}{K_0 (1 + \mu)} \cdot \ln \frac{r_0 + \delta}{A_0} - \cos \theta_1 = \frac{A_0}{K_0 r_0} \cdot \left(\frac{\delta}{A_0}\right) - \frac{A_0^2}{2 r_0^2 K_0} \cdot \left(\frac{\delta}{A_0}\right)^2 - \frac{A_0}{K_0 r_0} \cdot \left(\frac{\delta}{A_0}\right) \cdot \mu - \mu + \mu^2 + \frac{\theta_1^2}{2} \quad (24)$$

Die Berechnung von $z_2 - z_1 - z_0$ ergibt nach H. Liebl [43]

$$z_2 - z_1 - z_0 = A_0 K_0 \left\{ (C_2 + C_0 - \frac{1}{K_0}) \cdot \mu - e^{K_0} \cdot \theta_1 + C_0 \cdot e^{-K_0} \left(\frac{\delta}{A_0}\right) + \right. \\
 + (C_{22} + C_2 (1 - K_0) - \frac{1}{K_0}) \cdot \mu^2 + \frac{1}{2 K_0} \cdot \theta_1^2 - e^{K_0} \cdot \theta_1 \cdot \mu - \theta_1 \cdot \left(\frac{\delta}{A_0}\right) + \\
 \left. + e^{K_0} \cdot (C_2 + C_0) \cdot \mu \cdot \left(\frac{\delta}{A_0}\right) - \frac{e^{-2 K_0}}{2 K_0^2} \left(\frac{\delta}{A_0}\right)^2 \right\} \quad (25)$$

Setzt man in (18) $x = A_0$, so erhält man den Durchstoßpunkt y ($x = A_0$) am Ort der Austrittsblende. Unabhängigkeit der Dispersion vom Ort des Einschusses δ bedeutet, daß $y(x = A_0) = f(\delta)$ beziehungsweise $\frac{\partial y(x = A_0)}{\partial \delta} = 0$. Setzt man die Koeffizienten bei $\frac{\delta}{A_0}$ in $A_0 \cdot \alpha = f_1 \left(\frac{\delta}{A_0}\right)$ und $z_2 - z_1 - z_0 = f_2 \left(\frac{\delta}{A_0}\right)$ gleich, so erhält man eine Bestimmungsgleichung für K_0 .

$$\frac{A_0^2}{K_0 \cdot r_0} \cdot \frac{\delta}{A_0} = A_0 K_0 C_0 e^{-K_0 \left(\frac{\delta}{A_0}\right)} \quad (26)$$

oder
$$K_0^2 C_0 = 1 \quad (27)$$

$C_0 = C_0(K_0)$ ergibt sich aus den Berechnungen von

$$\begin{aligned} J(K, \theta) &= J(K_0(1 + \mu), \frac{\pi}{2} + \alpha) = \int_0^{\pi/2 + \alpha} \cos \theta \exp(K_0(1 + \mu) \cdot \cos \theta) d\theta = \\ &= C_0 + C_{11} \cdot \alpha^2 + C_2 \cdot \mu + C_{22} \cdot \mu^2 \end{aligned} \quad (28)$$

Mit $C_0(K_0)$ in (27) : $K_0 = 0,7425$ (und $C_0 = 1,815$) ; (29)

aus (21)
$$z_0 = A_0 K_0 C_0 = 1,35 \cdot A_0 \quad ; \quad (30)$$

aus (13)
$$r_0 = A_0 \cdot e^{K_0} = 2,1 \cdot A_0 \quad . \quad (31)$$

Bei Einhaltung der Gleichungen (30) und (31), die die geometrischen Dimensionen der Magnetpol-schuhle festlegen, wird also die Austrittsstelle y des Ionenstrahles am Ort des Austrittsspalt es unabhängig von der Einschußstelle.

Aus (28) erhält man die Konstanten C_0, C_{11}, C_2, C_{22} als Funktionen von K_0 . Mit (27) wird

$$C_{11} = -0,5; \quad C_2 = 1,04; \quad C_{22} = 0,356$$

Diese Werte in (18) eingesetzt ergibt die Austrittsstrahlgleichung:

$$\begin{aligned} y &= z_2 - z_1 - z_0 - x \cdot \alpha \text{ oder} \\ \frac{y}{A_0} &= -1,56 \cdot \theta_1 + 0,64 \cdot \left(\frac{\delta}{A_0}\right) + 1,17 \cdot \mu + 0,5 \cdot \theta_1^2 - 0,74 \cdot \theta_1 \cdot \left(\frac{\delta}{A_0}\right) - 0,153 \cdot \left(\frac{\delta}{A_0}\right)^2 - \\ &- 1,56 \cdot \theta_1 \cdot \mu + \mu \cdot \left(\frac{\delta}{A_0}\right) - 0,525 \cdot \mu + x \cdot \left[-0,64 \left(\frac{\delta}{A_0}\right) + \mu - 0,5 \cdot \theta_1^2 + 0,153 \cdot \left(\frac{\delta}{A_0}\right)^2 + \right. \\ &\left. + 0,64 \cdot \mu \cdot \left(\frac{\delta}{A_0}\right) - \mu^2 \right] \end{aligned} \quad (32)$$

Setzt man $x = A_0$, so erhält man den Durchstoßpunkt des Strahles am Ort des Austrittsspalt es in Abhängigkeit von den Eingangsparametern.

$$\frac{y}{A_0} = -1,56 \cdot \theta_1 + 2,17 \cdot \mu - 0,7425 \cdot \theta_1 \cdot \left(\frac{\delta}{A_0}\right) - 1,56 \theta_1 \cdot \mu + 1,64 \cdot \mu \cdot \left(\frac{\delta}{A_0}\right) - 1,525 \cdot \mu^2 \quad (33)$$

Variiert man die Parameter δ, θ, μ innerhalb gegebener Grenzen, so ergibt $y_{\max} - y_{\min}$ die Strahlbreite b :

$$b = y_{\max} - y_{\min}$$

Die Lage des Durchstoßpunktes hängt in 1. Ordnung nicht von δ (dem Ort des Einschusses) ab und in 2. Ordnung ebenfalls nicht von δ^2 (allerdings von gemischten Gliedern).

Diese Tatsache gestattet es, ein Massenspektrometer zu bauen, dessen Auflösung unabhängig ist von der Verwendung eines sonst üblichen Eintrittsspalt es. Allerdings müssen die Energie- und die Winkelstreuung des einfallenden Ionenstrahles möglichst klein gehalten werden (energiehomogener Parallelstrahl).

Bestimmung der Dispersion

Es ist für feste Eintrittsparameter ($\delta = 0, \theta_1 = 0$) die Lage y des Austrittsstrahles am Ort des Austrittsspalt ($x = A_0$) in Abhängigkeit von $\mu = \frac{dp}{p}$ zu ermitteln.

Mit $p = \sqrt{2e M \cdot U}$ (34) wird

$$\mu = \frac{dp(M,U)}{p} = \frac{1}{p} \left[\frac{\partial p(M,U)}{\partial M} \cdot \Delta M + \frac{\partial p(M,U)}{\partial U} \cdot \Delta U \right] \tag{35}$$

mit (34) wird:

$$\mu = \frac{1}{2} \frac{\Delta M}{M} + \frac{1}{2} \frac{\Delta U}{U} \tag{36}$$

Aus (33) erhält man mit (36) und mit $\delta = 0, \theta_1 = 0$ unter Vernachlässigung der quadratischen Terme in μ die Dispersion:

$$y = A_0 \cdot 2,17 \cdot \frac{1}{2} \left(\frac{\Delta M}{M} + \frac{\Delta U}{U} \right) \tag{37}$$

$$\text{Für } \Delta U = 0 : y(\Delta M) = 1,085 \cdot A_0 \cdot \frac{\Delta M}{M} \quad \underline{\text{Massendispersion}} \tag{38}$$

$$\text{Für } M = 0 : y(\mu) = 1,085 \cdot A_0 \cdot \frac{\Delta U}{U} = 2,17 \cdot A_0 \cdot \frac{dp}{p} \quad \underline{\text{Geschwindigkeitsdispersion}} \tag{39}$$

Aus (33) ergibt sich mit $\mu = \delta = 0$ die Strahlverbreitung $y(\theta_1)$, die durch die Winkelstreuung des Ionenstrahles verursacht wird, zu

$$y(\theta_1) = -1,56 \cdot A_0 \cdot \theta_1 \tag{40}$$

Auflösung

Setzt man die Dispersion aus (37) gleich der Summe von Austrittsspaltweite und Strahlverbreitung durch die Winkelstreuung $y(\theta_1)$, erhält man für die Auflösung A :

$$A = \frac{M}{\Delta M} = \frac{1,085 \cdot A_0}{(\Delta U/U + 1,44 \cdot \theta_1) \cdot 1,085 A_0 + s_A} \tag{41}$$

Eine Eintrittsspaltweite ist hier nicht zu berücksichtigen, weil die Eintrittsöffnung bei der Fokussierung theoretisch auf 0 verkleinert wird (wenn $\Delta U = \theta_1 = 0$).

Für $s_A = 0$ ist die theoretische (Halbwerts-)Auflösung:

$$A_{0,5} = \frac{1}{\Delta U/U + 1,44 \cdot \theta_1} \tag{42}$$

Um ein $A_{0,5} = 100$ zu erreichen, muß z.B. $\Delta U < 1$ V und $\theta_1 < 0,3^\circ$ sein. Wegen der starken Abhängigkeit von A vom Winkel θ_1 sind also strenge Anforderungen an die Strahlparallelität zu stellen.

8.2. Technischer Anhang

8.2.1. Zweikammeranordnung

Wegen des Zweikammerprinzips benötigt das Gerät zwei Pumpleitungen, die in Abb. 17 zu erkennen sind.

Zwischen Heizfaden im Hilfsvakuum und Ionenquelle im Hauptvakuum bestehen drei Verbindungen, die einen kleinen Strömungsleitwert haben sollen, damit die Wechselwirkung zwischen Heizfaden und Ionisationsraum weitgehend unterdrückt ist.

a) Der Elektronenstrahl wird durch ein Loch von 1 mm Durchmesser, das einen Molekularströmungsleitwert von $L_E = 0,1 \frac{1}{\text{sec}}$ besitzt, in die Hauptkammer eingeschossen.

- b) Der Ionenstrahl verläßt die Hauptkammer durch einen Austrittsspalt von rund $1,3 \text{ mm}^2$ Fläche (Leitwert ungefähr $0,16 \frac{1}{\text{sec}}$). Teilchen, die vom Heizfaden in die Quelle gelangen sollen, müssen allerdings viele Ecken und Engstellen passieren, so daß sich der Leitwert ca. $0,1 \frac{1}{\text{sec}}$ verringert.
- c) Hauptvakuumraum und Hilfsvakuumraum werden der Einfachheit halber durch dieselbe Diffusionspumpe evakuiert. Die beiden Pumpanschlüsse vereinigen sich vor der Kühlfalle. Der Leitwert vom Heizfaden zur Quelle über diesen Weg beträgt rund $0,65 \frac{1}{\text{sec}}$ bei ganz geöffnetem Ventil, öffnet man das Ventil nur um eine Umdrehung des Drehknopfes, so erniedrigt sich der Leitwert auf rund $0,25 \frac{1}{\text{sec}}$.

8.2.2. Kammerausführung und Vakuumsystem

Die ganze Kammerkonstruktion ist in Stahl ausgeführt und bis 450° C ausheizbar. Die Kammer hat ein Volumen von ca. 1 Liter. Die Conflat-Flanche können je nach Anforderungen mit Viton- oder Kupferringen gedichtet werden.

Zur Evakuierung dienten eine rotierende Vorpumpe D2, eine Öl-Diffusionspumpe DO - 30 (Leybold) mit $35 \frac{1}{\text{sec}}$ Sauggeschwindigkeit (bei 10^{-5} Torr) und eine dreistufige Hickmann-Glas-Öldiffusionspumpe GF - 25 W mit $25 \frac{1}{\text{sec}}$ Sauggeschwindigkeit (Treibmittel: DC 704).

Zwischen Pumpe und Rezipient war eine mit flüssiger Luft zu kühlende Glaskühlfalle angebracht.

Zur Druckmessung benutzt wurde eine B.-A.-Röhre, die, um eine möglichst unverfälschte Druckanzeige zu erhalten, unmittelbar an der Eintrittsöffnung zum Messvakuum (Ionenquelle) plaziert war. Um eine Einflußnahme der Röhre auf die Restgaszusammensetzung zu vermeiden, wurde sie während der Aufnahme der Spektren ausgeschaltet.

Auffänger

Die Partialdruckmessung erfolgte mit einem Faradaybecher, der hinter dem Austrittsspalt des Spektrometers und einer Blende zur Unterdrückung von Sekundärelektronen plaziert war. Um eine gute Isolation gegen das Gehäuse zu gewährleisten und Kriechströme zu vermeiden, war der Auffänger mit Zuleitung zum Elektrometer nur an einer einzigen Stelle befestigt (an der Keramikdurchführung).

Da die Magnetpolschuhe fest eingebaut waren, wurde das Auffängersystem mittels Metallbälgen in zwei Richtungen beweglich aufgehängt (in Richtung des Austrittsstrahles und senkrecht dazu in der Ablenkebene). Die Magnetfeldgrenze an der Austrittsseite war ebenfalls während des Betriebes (durch Verschieben der Herzogshunt) justierbar, so daß damit die die Feldgeometrie bestimmenden Größen A_0 , z_0 und r_0 (Abb. 16) unabhängig voneinander variiert werden konnten, um den Fokussierungspunkt zu suchen.

8.2.3. Magnet

Für diesen Restgasanalysator wurde ein eigener Magnet entworfen und aus Armcoeisen gefertigt. In Abb. 18 ist die Eintrittsseite des Ionenstrahles mit den keilförmig gegeneinander geneigten Polschuhflächen deutlich zu erkennen. Im übrigen sind in Abb. 18 nur Modellpolschuhe zu sehen, die zur Veranschaulichung der Feldgeometrie angeschraubt wurden. Die wirklichen Polschuhe sind in die Kammer eingeschweißt und dienen im Bereich des Magneten als Kammerwand, um den Luftspalt und damit die Dimensionen des Magneten so knapp wie möglich halten zu können. Die Polschuhe sind gegeneinander unter einem Winkel von ca. 11° geneigt. Der Polschuhabstand beträgt an der Eintrittsstelle 12 mm und an der Austrittsstelle 5,7 mm.

A_0 wurde zu 40 mm gewählt. Damit erhält man einen mittleren Ablenkradius von $\rho_m = 46 \text{ mm}$ (Eintritt $\rho_E = 62,3$; Austritt $\rho_A = 29,7 \text{ mm}$). Der Austrittsspalt liegt 40 mm von der Feldgrenze entfernt.

Theoretisch könnte man als Austrittsöffnung eine runde Öffnung benutzen; um die Justierung nicht unnötig zu komplizieren, verwendet man einen kurzen Spalt.

Die Spulen wurden aus eloxierten Aluminium-Bändern (48 x 0,18 mm Querschnitt) gewickelt. Jede Spule hat ca. 350 Windungen. Ihr Widerstand beträgt zusammen 0,45 Ohm. Bei einem Spulenstrom von 15 A erzeugt der Magnet an der Austrittsstelle ein Feld von über 12 KG (Abb. 15).

Wegen des relativ großen Magnetspaltes wurde das magnetische Streufeld mit Herzogshunts [38, 39] abgeschirmt. Der Streufeldverlauf wurde mit und ohne Abschirmung mit Hilfe einer Hallsonde ausgemessen (Abb. 16). Die effektive Feldgrenze lag in etwa um den errechneten Wert von 0,4 d vor dem geometrischen Polschuhrand (d = Abstand Polschuhblende). Die Magnetabmessungen wurden entsprechend korrigiert. Die Parallelverschiebung der Ionenbahn durch das magnetische Streufeld wurde nach [28] berechnet. Sie war kleiner als 0,1 mm und konnte vernachlässigt werden.

Das Streufeld am Ort der Ionenquelle und der Elektronenkanone wurde mit zylindrischen Armco-Blenden abgeschirmt.

Die Aufnahme des Spektrums (Durchfahren des Magnetfeldes) kann von Hand oder mit Hilfe eines Synchronmotors erfolgen.

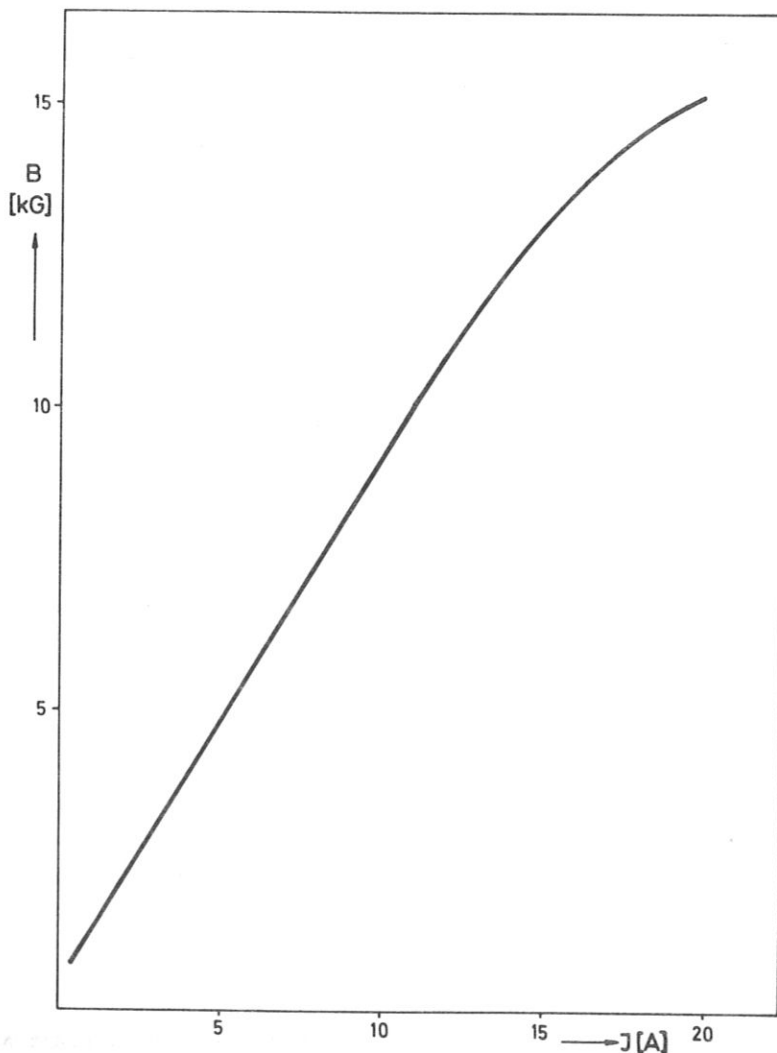


Abb. 15: Magnetfeldstärke in Abhängigkeit vom Spulenstrom

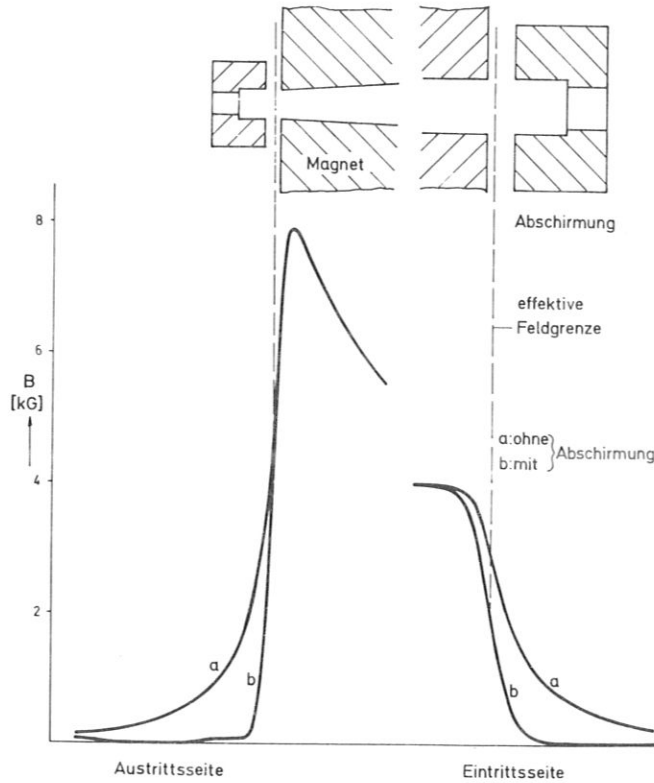


Abb. 16 : Verlauf des Streufeldes

8.2.4 Ionenquelle

Die Ionenquelle ist auf einem 2 3/4 Zoll CF-Flansch montiert. Man erkennt in Abb. 19b die den Ionisationsraum umschließende Wendel und den Heizfaden K_2 für den Einkammerbetrieb. Abgenommen ist der die Wendel umgebende Zylinder, der für den Elektroneneinschuß und zur Evakuierung große Aussparungen enthält, die mit hoch transparenten Gittern abgedeckt sind. Der "uniform field-accelerator" besteht aus den 2 Netzhaltern (s. auch Abb. 2) für die den Beschleunigungsraum abschließenden Gitter G_1 und G_2 und einer Anzahl von Zwischenringen, die um eine möglichst exakte Parallelität von G_1 und G_2 sicherzustellen, mit Glaskugeln (Toleranz 0,01 mm) gegeneinander justiert sind. Die Ringe liegen auf äquidistanten Potentialen, die durch die Hintereinanderschaltung von glasgekapselten, ausheizbaren Widerständen (je 500 k Ω) erzeugt werden.

Die Wendel wurde aus 0,3 mm starkem Chrom-Nickel-Draht gewickelt. Ihr Widerstand (30 Ω) wurde so bemessen, daß sie sich beim Betrieb auf 150...250° C erhitzt.

Um den Durchgriff des Beschleunigungsfeldes in den Ionisationsraum auszugleichen, muß das Gitter G_2 auf einem höheren Potential liegen als die Wendel am gitternahen Ende. Außerdem fällt in der

unmittelbaren Umgebung der sehr dünnen Gitterstege (0,01 .. 0,001 mm) das Potential steil ab, so daß der für die Transmission wesentliche Bereich im mittleren Teil der Maschen ein niedrigeres Potential besitzt, als die Gitterdrähte. Unabhängig von den übrigen Spannungen einstellbar ist auch das Potential des Gitters G_B und das des Zylinders P. Die besten Ergebnisse erhält man bei folgenden Spannungen:

$$U_{Be} = 511 \text{ V} , \quad U_p = 400 \text{ V} ,$$

$$U_{W1} = 500 \text{ V} ,$$

$$U_{W2} = 510 \text{ V} ,$$

$$U_{GB} = 525 \text{ V} ,$$

$$\text{Elektronenenergie } U_E = 100 \text{ V (bzgl. Wendelpotential)}$$

Das Gitter G_A (90 % Transmission) nach dem Ionenquellenausgang dient zur Gesamtstrom- bzw. Gesamtdruckmessung.

Elektronenkanone

Die Elektronen werden thermisch in einem vakuumtechnisch weitgehend vom Meßraum getrennten Hilfsvakuumraum erzeugt. Mit einer Elektronenkanone, bestehend aus Haarnadelkathode, Wehneltzylinder und einer Einzellinse [40] wird ein Elektronenstrahl durch die Blende B in die Ionenquelle eingeschossen. Die Einzellinse gestattet eine Änderung der Brennweite ohne Energieänderung der fokussierten Elektronen. Mit Hilfe von Ablenkplatten zwischen Kanone und Blende B wurde erreicht, daß fast alle (90 %) der von der Kathode emittierten Elektronen in die Ionenquelle gelangen, wo sie wegen der herrschenden Potentialverhältnisse evtl. Pendelbewegungen kreuz und quer durch die Wendel ausführen, auf der sie schließlich landen. Die optimale Elektronenenergie betrug etwa 100 V.

Der Strom auf die Wendel wird dazu benutzt, über ein speziell für den Betrieb der Kanonen entwickeltes Steuergerät die Heizleistung der Kathode zu regulieren, so daß der Emissionsstrom gut stabilisiert ist.

Aus schaltungstechnischen Gründen ist der Emissionsstrom auf ca. 110 μA beschränkt. Wegen der Verluste beim Durchlaufen der Blende zwischen den zwei Kammern, der Wendel und des Netzes G_4 sinkt der innerhalb der Wendel auf 80 μA .

Als Kathoden dienten 0,1 mm starke thorierte Wolframdrähte. Die Elektronenkanone ist auf einem 2 3/4 Zoll Con-Flat-Flansch montiert und leicht austauschbar.

Bei richtiger Einstellung liefert die Quelle einen parallelen Ionenstrahl von fast 10^{-8} A bei einem Druck von $P = 10^{-5}$ Torr; die Empfindlichkeit ist also $E_{Ges} = 10^{-3} \frac{\text{A}}{\text{Torr}}$ bzw. 10 Torr^{-1} . Dies stimmt gut mit der theoretisch zu erwartenden Ausbeute überein;

$$E_{th} = \frac{J^+}{P} = J^- \cdot s \cdot l = 8 \cdot 10^{-4} \frac{\text{A}}{\text{Torr}}$$

$$\text{dabei ist } J^- = 80 \mu\text{A} = \text{Elektronenstrom}$$

$$s = 10 \frac{1}{\text{Torr cm}} = \text{differentielle Ionisation}$$

$$l = 1 \text{ cm} = \text{Elektronenweg}$$

Einkammerbetrieb

Um die Wirkungsweise der Zweikammerionenquelle mit einer normal betriebenen Ionenquelle vergleichen zu können, wurde unmittelbar neben der Wendel ein zweiter Heizfaden angebracht. Der Leitwert von diesem Heizfaden zum Ionisationsraum ist sehr groß, so daß die durch den Heizfaden verursachte Änderung der Restgaszusammensetzung auch im Spektrum sichtbar wird.

Der Elektronenstrom und damit der von der Quelle gelieferte Ionenstrom kann bei dieser Betriebsweise so weit erhöht werden, bis Raumladungerscheinungen eine Grenze setzen. Ab $J^- = 6$ mA (Elektronenstrom) wächst der Ionenstrom nicht mehr bei weiterer Steigerung von J^- . Jedoch zeigte es sich, daß bei $J^- = 7,5$ mA die Ionenstrahleigenschaften (und damit die Partialdruckauflösung und -empfindlichkeit) optimal sind.

Will man kleinste Partialdrücke messen (hoher Elektronenstrom), während der Gesamtdruck im System hoch ist, so ist der Zusammenhang zwischen Druck und Ionenstrom nicht mehr linear, da dann der Ionenstrom zwischen den beiden Beschleunigungsnetzen raumladungsbeschränkt ist. Der maximale Strom zwischen parallelen Platten ist nach [41]:

$$J_R = 1,71 \cdot 10^{-7} \frac{U_{Be}^{1,5} \cdot r^2}{M \cdot d^2} \text{ [A]}$$

Dabei ist

$2r$ = Strahldurchmesser
 d = Plattenabstand
 M = Ionenmasse
 U_{Be} = Beschleunigungsspannung

Für $2r = 10$ mm, $d = 25$ mm, $M = 28$ und $U_{Be} = 500$ wird $J_R = 15$ μ A.

Die Übereinstimmung mit dem Experiment ist sehr gut, denn die größte Stromstärke, die aus der Quelle extrahiert werden konnte, betrug 10 μ A (Ar-Ionen, gemessen mit G_A) bei einem Argondruck von $3 \cdot 10^{-4}$ Torr.

8.2.5. Bildwandler

Um die Qualität des Ionenstrahles bezüglich der Winkeldivergenz untersuchen zu können, wurde ein Bildwandler konstruiert, der folgendermaßen funktioniert:

Man bringt unmittelbar an der Austrittsöffnung der Ionenquelle eine Siebblende an. Sie enthält in regelmäßiger geometrischer Anordnung 25 Löcher von 1 mm Durchmesser und 2 mm Abstand. Die 25 Ionenstrahlen durchlaufen eine feldfreie Driftstrecke von ca. 70 mm, auf der eine Winkeldivergenz im Ionenstrahl zu einer Aufweitung der Strahlen führt. Der Strahl fällt dann auf ein geerdetes engmaschiges Netz G_{W1} (Maschenweite 25 μ , optische Transmission 48 %), wird anschließend auf ein auf negativer Hochspannung (7,5 kV) liegendes zweites Netz G_{W2} (25 μ , 48 %) beschleunigt und produziert dort Sekundärelektronen. Diese werden zum Teil durch den auf etwa 0,5 kV (= Ionenbeschleunigungsenergie) liegenden Leuchtschirm L abgesaugt und erzeugen ein Bild der Siebblende, das von außen durch das Fenster F beobachtet werden kann. Aus dem Bild kann man die Winkelstreuung des gesamten bzw. der einzelnen Ionenstrahlen entnehmen.

Die Driftstrecke und die Anordnung der Löcher in der Siebblende wurden so gewählt, daß eine Winkeldivergenz, die noch eine akzeptable Auflösung ermöglicht, eine Strahlverbreiterung verursacht, deren Größe eine bequeme Auswertung erlaubt.

Aus $A_{0,5} = \frac{M}{\Delta M} = \frac{1}{\Delta U/U + 1,44 \theta_1}$ erhält man z.B. für $A_{0,5} = 60$ und $\Delta U = 2$ Volt : $\theta_1 = 0,0088 = 0,5^\circ$

Bei 70 mm Drift bedeutet das eine Aufweitung von 1 mm auf 1,63 mm. Die einzelnen Löcher erscheinen auf dem Schirm getrennt.

Der Bildwandler bildet natürlich nicht fehlerfrei ab. Wegen der relativ großen mittleren Energie der Sekundärelektronen ($\bar{U}_e = 2$ Volt) würde ein unendlich dünner Ionenstrahl auf dem Schirm ein Fehlerscheibchen δ_B erzeugen.

Nach [42] ergibt sich:

$$\delta_B = 4 d \sqrt{\frac{\bar{U}_e}{U_B}} = 0,1 \text{ mm}$$

Dabei ist $U_B = 7$ kV = Spannung zwischen L und G_{W2}

$$\bar{U}_e = 2 \text{ Volt}$$

$$d = 1,5 \text{ mm} = \text{Abstand L} - G_{W2}$$

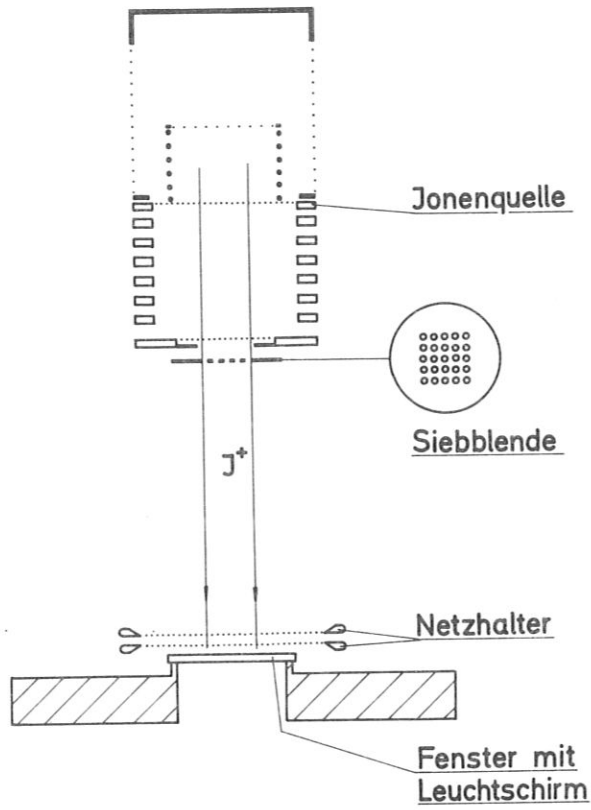


Abb. 20 : Bildwandler

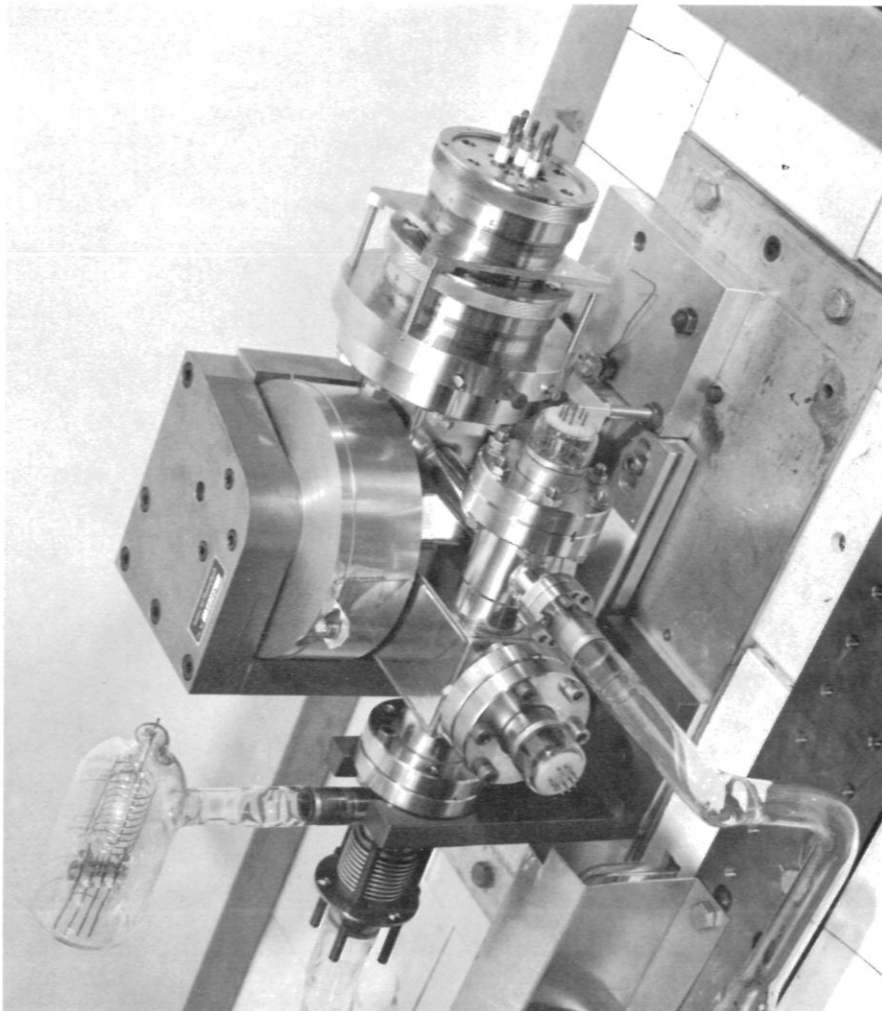


Abb. 17: Gesamtansicht des
Partialdruckanalysators

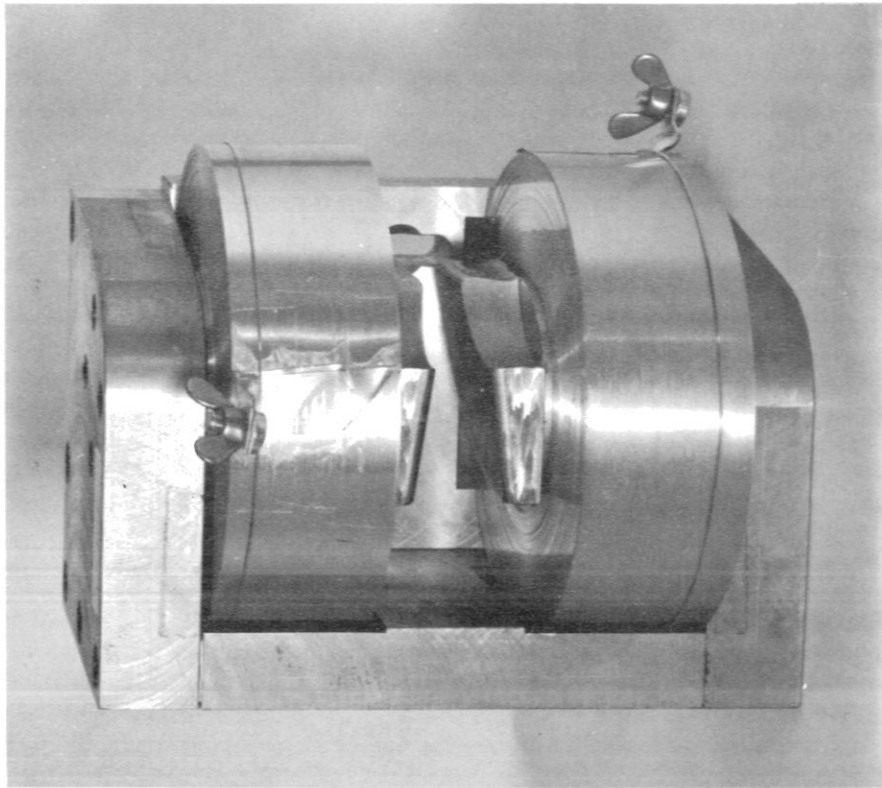


Abb. 18: Magnet

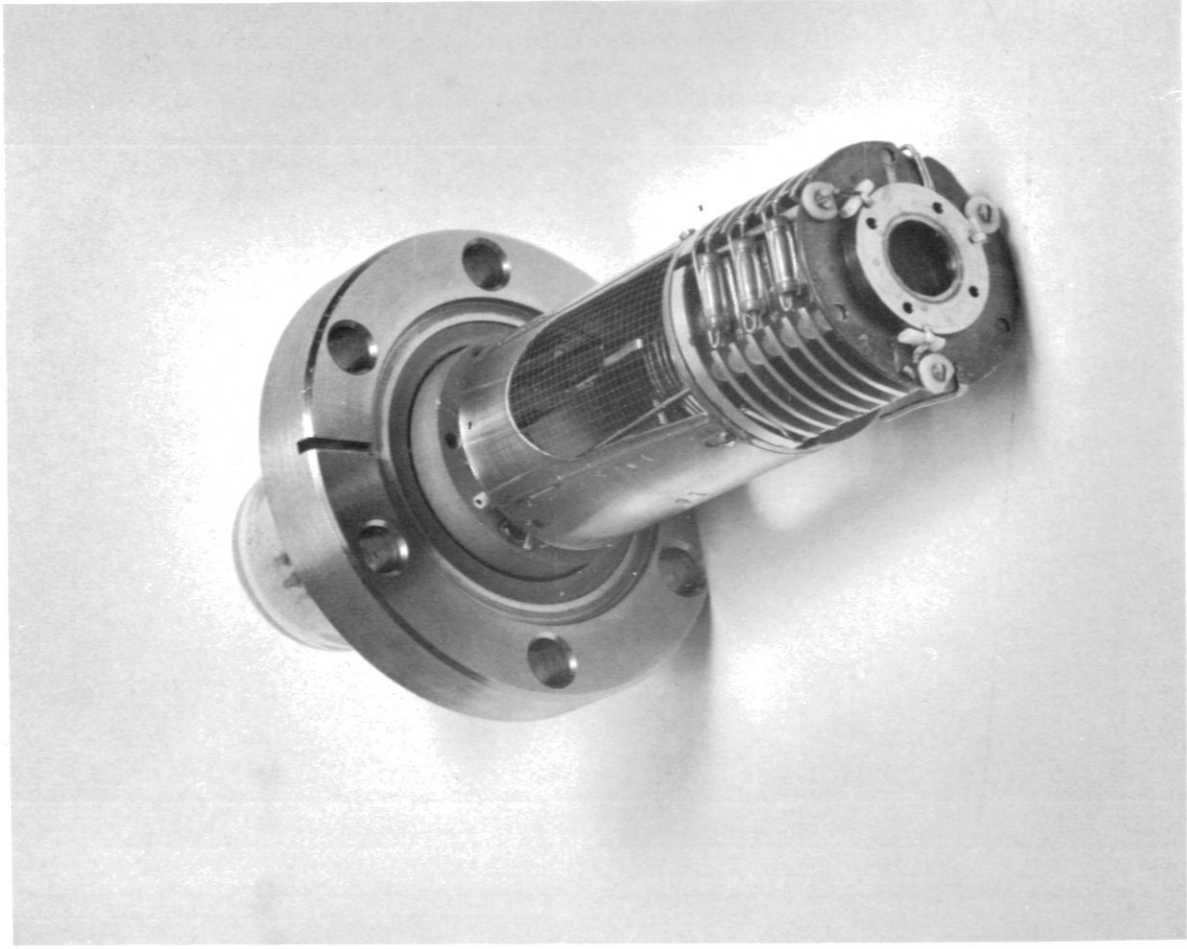
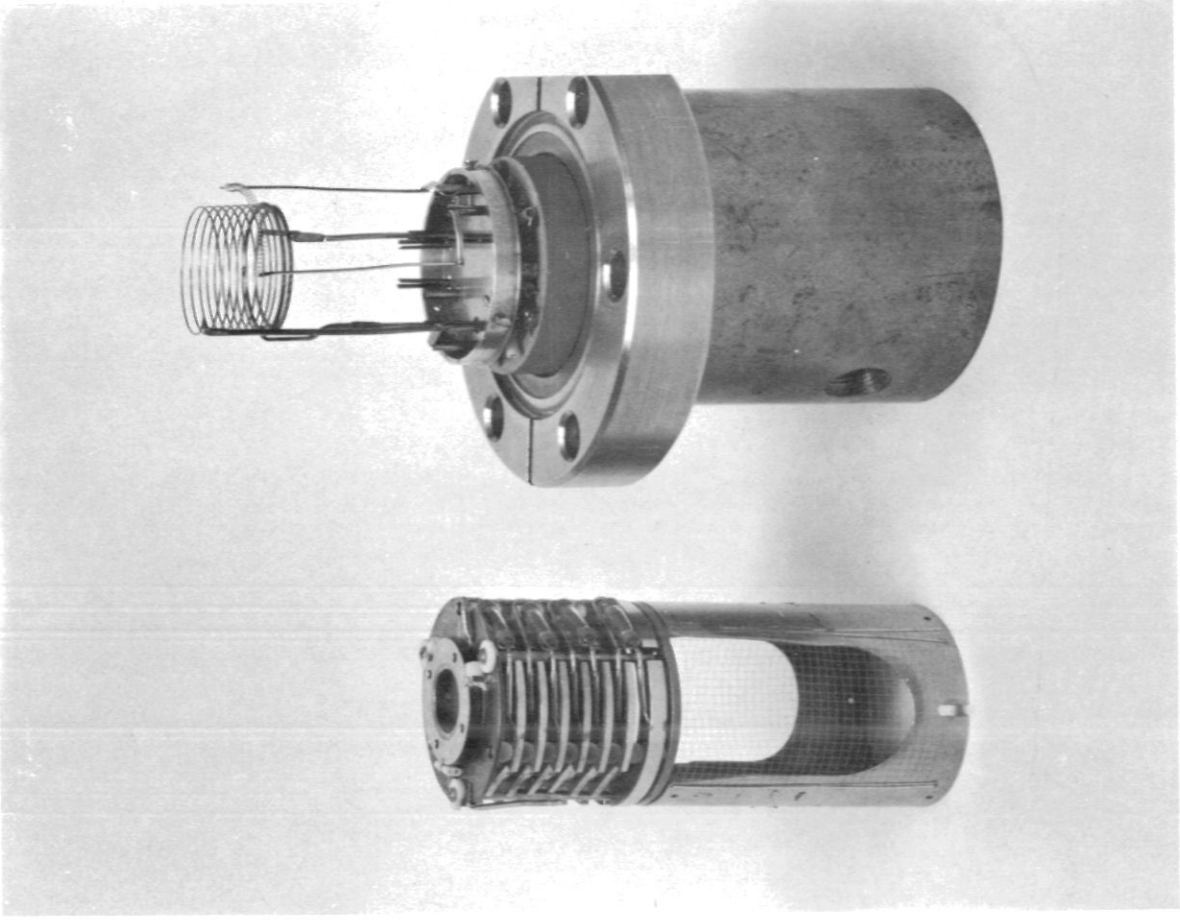


Abb. 19: a) Ionenquelle



b) Ionenquelle zerlegt

L I T E R A T U R

- [1] D. Alpert Le Vide 17 (1962) 19
- [2] C.A. Mead J. Appl.Phys. 32 (1961) 646
- [3] M. Alpert Univ. Illionis CSL Rep. R-286 (1966)
- [4] E.E. Windsor Vac. 20 (1970) 1
- [5] J.F. Sprouse
K.N. Jackson
T.A. Raju und
M.K. Testermann 18th Ann.Conf. Mass Spectrometry (1970)
California B 281
- [6] H.D. Beckey
A. Heinrichs und
G. Teuschert Z. Instr.Kunde 75 (1967) 95
- [7] M.K. Testermann et al. J. Appl.Phys. 36 (1965) 2939
- [8] P. Schagen Brit. J.App.Phys. 16 (1965) 273
- [9] F.S. Stein und
J.E. Binns Ortib 96434 (1948) MDDC 1670
- [10] W.D. Davis J. Vac.Sci.Techn. 6 (1969) 85
- [11] E.W. Blauth und
G. Venus Proc. 3rd Int.Vac.Congr. 2 II (1967) 523
- [12] E.W. Blauth Vak.Techn. 17 (1968) 90
- [13] H. Ewald und
H. Hintenberger "Methoden und Anwendungen der Massenspektrometrie"
(1953)
- [14] E.W. Blauth und
R. Weissmann IPP 2/74 (1967)
- [15] H.O.W. Richardson Proc.Phys.Lond. 59 (1947) 791
- [16] W. Poschenrieder und
P. Warneck J.Appl.Phys. 37 (1966) 2812
- [17] H. Liebl J.Appl. 38 (1967) 5277
- [18] L.N. Gall
R.N. Gall und
M.S. Stepanova Sov.Phys. T.P. 13 (1968) 790
- [19] L.P. Theard Rev.Sci.Instr. 39 (1968) 1464
- [20] C.Greaves Vac. 20 (1970) 65
- [21] M.v. Ardenne "Tabellen d. Elektronenphysik, Ionenphysik und
Übermikroskopie" I (1956) 50
- [22] F.A. Baker und
J.B. Hasted Phil.Trans.Soc. Lond. A 361 (1962) 33

- [23] P.A. Redhead 14th ASTM Ann.Conf. Mass Spectrometry Dallas, Texas
- [24] J. Cuthbert et al. Proc.Phys.Soc. 88 (1966) 91
- [25] K.R. Ryan und J.H. Futrell 12th ASTM Ann.Conf. Mass Spectrometry Montreal, Kanada
- [26] D. Kampke Handbuch d. Phys. Bd. 33 (1956) 38
- [27] H. Rothe und W. Kleen "Hochvakuumelektronenröhren" (1955)
- [28] P.A. Redhead I.P. Hobson und E.V. Kornelsen The physical basis of UHV (1968) 275
- [29] L.N. Gall und N.K. Vasil'eva Sov.Phys.-T.P. 10 (1966) 1149
- [30] N.J. Freeman und N.R. Daly J.Sci.Instr. 44 (1967) 956
- [31] N.J. Freeman N.R. Daly und R.E. Powell Rev.Sci.Instr. 38 (1967) 945
- [32] K.A. Kaiser und C.M. Stevens ANL 7393 (1967)
- [33] R.E. Fox und J.A. Hipple Rev.Sci.Instr. 19 (1948) 462
- [34] T.W. Hickmott J.Chem.Phys. 32 (1960) 810
- [35] J.H. Singleton J.Vac.Sci. and Techn. 4 (1967) 103
- [36] N.W. Robinson "The physical principles of UHV systems and equipment" (1968) 150
- [37] P.A. Redhead J.Vac.Sci.Techn. 7 (1970) 182
- [38] R.F.K. Herzog Z. Naturforschung 10a (1955) 887
- [39] L.A. König und H. Hintenberger Z. Naturforschung 10a (1955) 887
- [40] E.W. Blauth "Dynamische Massenspektrometer" (1965)
- [41] O.B. Morgan G.G. Kelley und R.C. Davis Rev.Sci.Instr. 38 (1967) 467
- [42] M.v. Ardenne "Tabellen der Elektronenphysik, Ionenphysik und Übermikroskopie" I (1956) 576
- [43] H. Liebl unveröffentlicht
- [44] W.R. Smythe L.H. Rumbaugh und S.S. West Phys.Rev. 45 (1968) 722

- [45] H.J. Bültemann Proc. 4th Int.Vac.Congr. (1968) 722
- [46] J.H. Reynolds Rev.Sci.Instr. 27 (1956) 928
- [47] S. Garke Vak.Techn. 12 (1962) 201
- [48] W.D. Davis Trans AVS Vac.Symp 9 (1962) 363
- [49] J.L. Robins Can.J.Phy. 41 (1963) 1385
- [50] P.A. Redhead Can.J.Phy. 42 (1964) 886
- [51] P. Marmet und J.D. Harrison J.Chem. Phy. 36 (1962) 1238
- [52] R.H. Plumbie und L.P. Smith J.Appl.Phy. 21 (1950) 811
- [53] D. Lichtmann J.Vac.Sci. Techn. 2 (1965) 70
- [54] G.E. Moore und F.C. Unterwald J.Chem.Phys. 40 (1964) 2626
- [55] W.K. Huber und G. Rettinghaus J.Vac.Sci.Techn. 6 (1969) 89
- [56] W.K. Huber und G. Rettinghaus J.Vac.Sci.Techn. 7 (1970) 289
- [57] J.W. Coburn Surf.Sci. 11 (1968) 61
- [58] M.J. Datsiev und N.J. Jonov Sov.Phys.-T.P. 12 (1968) 821
- [59] A.J.B. Robertson Adv. in Massspectr. (1959) 559
- [60] wie [13] S. 68

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.