

Tendenzen der Partialdruckmessung \*) \*\*)

Trends in Partial Pressure Measurement \*) \*\*)

E.W. Blauth

IPP 2/63

Juni 1967

**I N S T I T U T F Ü R P L A S M A P H Y S I K**

**G A R C H I N G B E I M Ü N C H E N**

**INSTITUT FÜR PLASMAPHYSIK**  
**GARCHING BEI MÜNCHEN**

Trends in Partial Pressure  
Measurement

Juni 1967 (in German)

Tendenzen der Partialdruckmessung \*) \*\*)

Trends in Partial Pressure Measurement \*) \*\*)

Zusammenfassung

E.W. Blauth

Es werden die Probleme diskutiert, die sich bei der konsequen-  
IP 2/63 der Massenspektrometer an die speziellen  
Erfordernisse eines Partialdruckanalysators ergeben.

Juni 1967

Abstract

The problems arising when mass spectrometers are adapted to  
provide the special requirements of partial pressure analyzers  
are discussed.

\*) Invited paper presented at the German-Dutch Symposium  
"Die Vakuummessung und ihre Problematik", on 13th and  
14th April 1967 in Aachen.

\*\*) To be published in "Vakuumtechnik"

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

Einführung

Zur Einführung wollen wir uns kurz mit den Prinzipien der allgemeinen Massenspektroskopie befassen. In der klassischen Massenspektroskopie sind im wesentlichen folgende Aufgaben zu lösen:

- a) Die Bestimmung von Isotopenmassen mit höchster Präzision (die erreichte relative Genauigkeit liegt bei etwa  $10^{-6}$  bis  $10^{-7}$ ).
- b) Die genaue Bestimmung relativer Isotopenhäufigkeiten (bis zu  $10^{-10}$  sind meßbar).
- c) Mischmassenbestimmungen für chemisch-analytische Zwecke.

Trends in Partial Pressure Measurement

Juni 1967 (in German)

Für diese hochspezialisierten Aufgaben wurden besonders Massenspektrometer entwickelt.

Zusammenfassung

Es werden die Probleme diskutiert, die sich bei der konsequenten Anpassung der Massenspektrometer an die speziellen Erfordernisse eines Partialdruckanalysators ergeben.

Abstract

Fig. 1 Massenanalyse (schematisch)

The problems arising when mass spectrometers are adapted to provide the special requirements of partial pressure analyzers are discussed.

Schemata der Massenanalyse. Am Beginn steht der experimentell prinzipiell so bequeme und wirkungsvolle, in der Praxis aber oft mit einziger Problematik belastete Ionisierungsprozeß durch Elektronenstoß. Die erzeugten Ionen werden in einem Trennsystem durch die Einwirkung elektromagnetischer Felder nach ihrer spezifischen Ladung  $e/M$  separiert und dann über ein Auffängersystem nachgewiesen. Die folgende Tabelle 1 zeigt eine "Massenspektrometrieologie" in der Form eines Prinzipschemas [7].

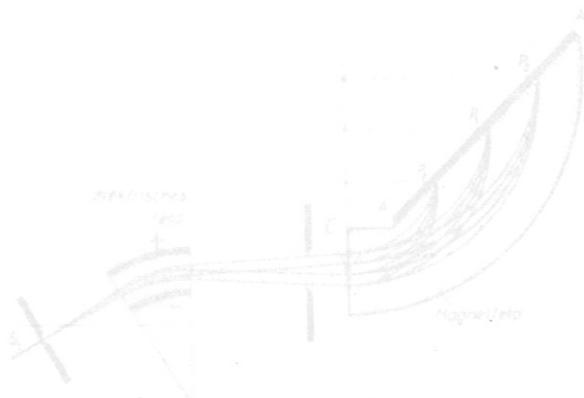


Fig. 2 Massenspektrometrieologie (Prinzip)

### Einleitung

Zur Einführung wollen wir uns kurz mit den Prinzipien und Methoden der allgemeinen Massenspektroskopie befassen. In der klassischen Massenspektroskopie sind im wesentlichen folgende Aufgaben zu lösen:

- a) Die Bestimmung von Isotopenmassen mit höchster Präzision (die erreichte relative Genauigkeit liegt bei etwa  $10^{-7}$  bis  $10^{-8}$ ).
- b) Die genaue Bestimmung relativer Isotopenhäufigkeiten und ihrer Feinvariation (relative Häufigkeiten bis herab zu  $10^{-8}$  sind meßbar).
- c) Molekülmassenbestimmungen für chemisch-analytische Zwecke.

Für diese hochspezialisierten Aufgaben wurden besondere Massenspektrometer entwickelt.

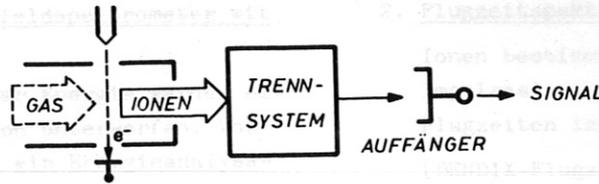


Fig. 1 Massenanalyse (schematisch)

### Prinzipien der Massenanalyse

Die Figur 1 zeigt ein Schema der Massenanalyse. Am Beginn steht der experimentell prinzipiell so bequeme und wirkungsvolle, in der Praxis aber oft mit einiger Problematik beladene Ionisierungsprozeß durch Elektronenstoß. Die erzeugten Ionen werden in einem Trennsystem durch die Einwirkung elektromagnetischer Felder nach ihrer spezifischen Ladung  $e/M$  separiert und dann über ein Auffängersystem nachgewiesen.

Die folgende Tabelle 1 zeigt eine "Massenspektrometerzoologie" in der Form eines Prinzipschemas [1].

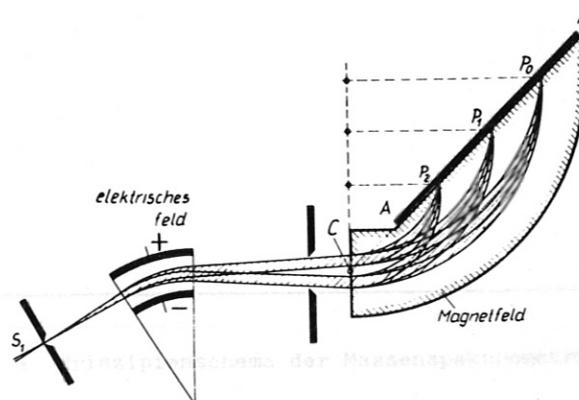


Fig. 2 Massenspektrograph nach MATTAUCH-HERZOG

## MASSENSPEKTROMETER

Zur Massentrennung nutzt man die Viererdispersion der Ionenbewegung in elektromagnetischen Feldern aus (siehe Anhang).

### I. Statische Massenspektrometer

e/M-Trennung durch Viererdispersion ohne Ausnutzung der zeitlichen Dispersion der Ionenbewegung.

#### 1a. Magnetische Sektorfeldspektrometer

Ionen mit konstanter Energie werden einer Impulsdispersion unterworfen.

[180° - Spektrometer, 60° - Spektrometer]

#### 1b. Magnetische Sektorfeldspektrometer mit Energieanalysator

Ionen mit konstanter Energie werden einer Impulsdispersion unterworfen. Vor dem Auffänger wird ein Energieanalysator eingeschaltet um Streuionen auszuscheiden.

[KIRCHNER-Spektrometer, LEYBOLD-Lecksucher]

#### 2. Elektrische Sektorfeld- und Gegenfeldspektrometer

Ionen mit konstantem Impuls werden einer Energiedispersion unterworfen.

[JAECKEL-BRACHER-Spektrometer, SAARI-Spektrometer]

#### 3. Doppelfokussierende Spektrometer

Ionen mit inhomogener Energie werden einer Energie- und danach einer Impulsdispersion unterworfen.

[MATTAUCH-HERZOG-Massenspektrograph]

### II. Dynamische Massenspektrometer

e/M-Trennung durch Viererdispersion, wobei die Zeitdispersion der Ionenbewegung eine entscheidende Rolle spielt.

#### 1. Energiebilanzspektrometer

Ionen einer bestimmten Masse (Resonanzionen) tauschen extremal Energie mit einem HF-Feld aus.

[BENNETT-Spektrometer, Topatron; Omegatron]

#### 2. Flugzeitspektrometer

Ionen bestimmter Energie (oder bestimmten Impulses) werden bezüglich e/M durch ihre Flugzeiten im Spektrometer getrennt.

[BENDIX-Flugzeitspektrometer; Tempitron; Chronotron]

#### 3. Bahnstabilitätsspektrometer

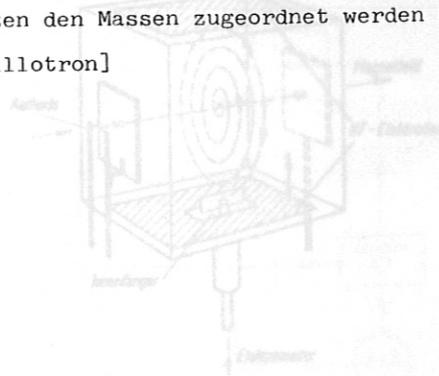
Ionen verschiedener Massen werden durch die Stabilität ihrer Bahnen unterschieden.

[Monopolspektrometer, Quadrupol-Massenfilter, Ionenkäfig; Farvitron; FALK-SCHWERING-Spektrometer]

#### 4. Eigenfrequenz-Generator-Spektrometer

Ionen verschiedener Massen erregen das Spektrometersystem zu Schwingungen, deren Frequenzen den Massen zugeordnet werden können.

[Oszillotron]



Tab. 1 Prinzipschema der Massenspektrometrie

Fig. 5 BENNETT-Spektrometer (Topatron)

Fig. 6 Omegatron

Betrachten wir zuerst die statischen Massenspektrometer (I). Bei den statischen Massenspektrometern wird eine ionenoptische Abbildung benutzt. Bei sehr hochauflösenden Instrumenten, wie dem MATTAUCH-HERZOG'schen Massenspektrographen (I, 3), wird neben der Richtungsfokussierung auch eine Energiefokussierung benutzt (Fig. 2). Sieht man von solchen Präzisionsinstrumenten zur Massenbestimmung ab, so ist es üblich und auch am einfachsten, Ionen mit weitgehend einheitlicher Energie zu erzeugen und sie allein durch die Einwirkung eines Magnetfeldes als Impulsdispersor zur analysieren (I, 1a), (Fig. 3). Um Streuionen zu unterdrücken und damit den Ionenstromuntergrund zu vermindern, wird vor dem Ionenauffänger noch ein Energieanalysator eingeschaltet (I, 1b), (Fig. 12). Man kann auch Ionen einheitlichen Impulses durch die Einwirkung eines elektrischen Feldes als Energiedispersor analysieren (I, 2), (Fig. 4). Die Erzeugung von Ionen mit konstantem Impuls ist jedoch nicht einfach.

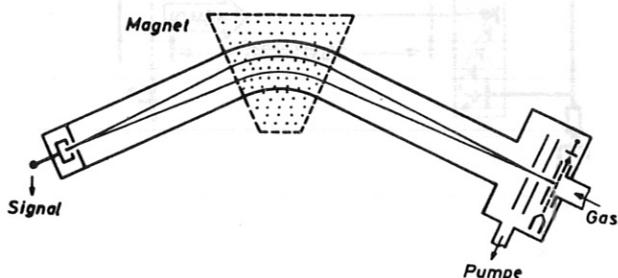


Fig. 3 Sektorfeldspektrometer

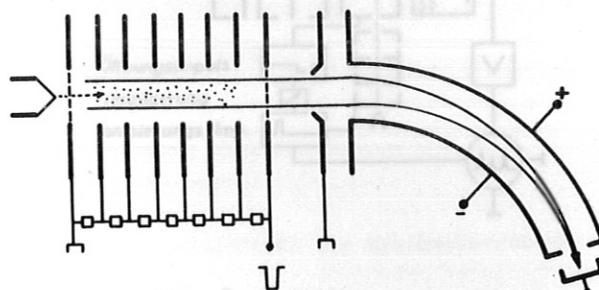


Fig. 4 JAECKEL-BRACHER-Spektrometer

Bei den dynamischen Massenspektrometern (II) nutzt man die Zeitabhängigkeiten, d.h. die Zeitdispersion der Ionenbewegung zur e/M-Analyse aus. Es gibt vielfältige Möglichkeiten, dieses fruchtbare Prinzip zu verwirklichen. Wir unterscheiden 4 Klassen dynamischer Spektrometer:

1) Die Energiebilanzspektrometer

Ionen einer vorgewählten Masse tauschen extremal Energie mit einem HF-Feld aus und werden dann durch eine Energieanalyse abgetrennt und nachgewiesen. Beispiele sind das BENNETT-Spektrometer (Topatron), das man sich aus einem Linearbeschleuniger entwickelt denken kann (Fig. 5) und das Omegatron, das aus dem Zyklotron abzuleiten ist (Fig. 6).

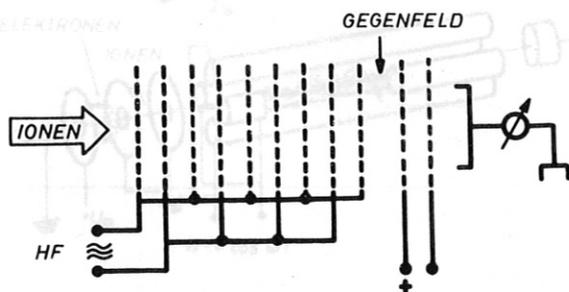


Fig. 5 BENNETT-Spektrometer (Topatron)

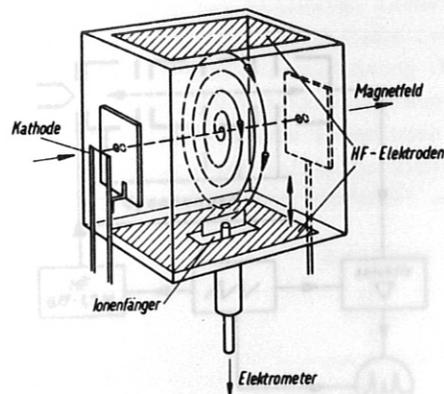


Fig. 6 Omegatron

### 2) Flugzeitspektrometer

Man kann die Masse von Ionen gleichen Impulses oder gleicher Energie bestimmen, wenn man sie eine vorgegebene Strecke durchlaufen läßt und ihre Flugzeit mißt. Beispiele sind das BENDIX-Flugzeitspektrometer (Fig. 7), das Tempitron (Fig. 8) und das Chronotron.

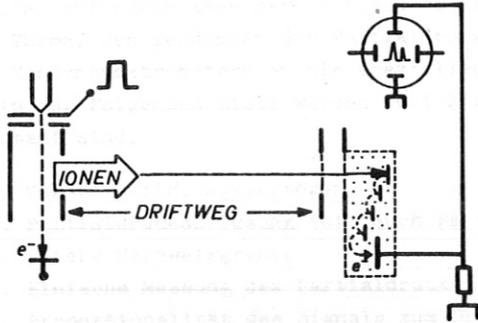


Fig. 7 BENDIX-Flugzeitspektrometer

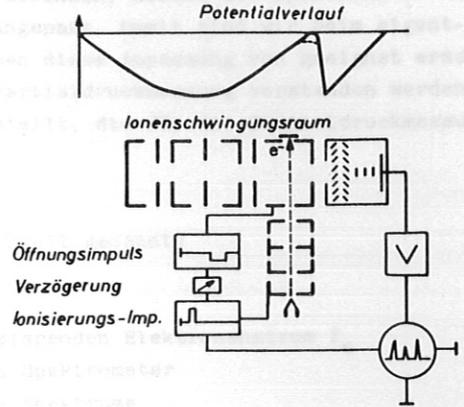


Fig. 8 Tempitron

### 3) Bahnstabilitätsspektrometer

Durch geeignete elektromagnetische Felder kann man erreichen, daß nur Ionen einer bestimmten Masse stabile Bahnen in diesen Feldern beschreiben. Alle anderen Ionen werden ausgeschieden. Beispiele für diese sehr wichtige Klasse von Spektrometern sind das Monopolspektrometer, das Quadrupolmassenfilter und der Ionenkäfig mit einer starken Fokussierung der stabilen Teilchen. Die Fig. 9 zeigt das Quadrupolmassenfilter. Nur Ionen auf stabilen Bahnen laufen entlang den Stäben zum Auffänger. Die instabilen Ionen treffen auf die Elektroden. Das Farvitron (Fig. 10) und das FALK-SCHWERING-Spektrometer gehören auch zu den Bahnstabilitätsspektrometern.

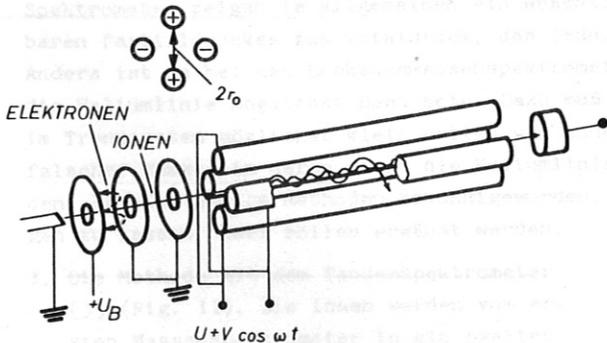


Fig. 9 Quadrupol-Massenfilter

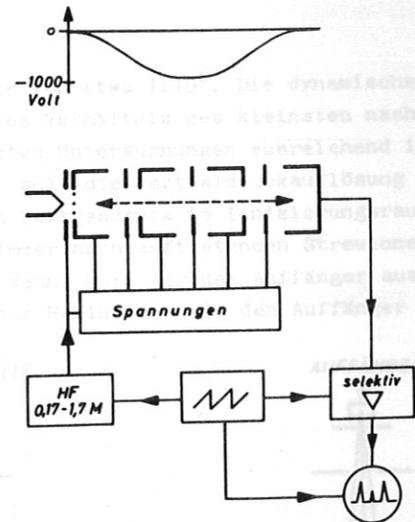


Fig. 10 Farvitron

### 4) Eigenfrequenz-Generator-Spektroskope

Unter bestimmten Fokussierungs- und Aussortierungsbedingungen können Ionen geeignete Anordnungen zu elektrischen Schwingungen erregen. Aus dem Frequenzspektrum kann man ein Massenspektrum gewinnen. Das Oszillotronspektroskop ist ein Beispiel für diese Spektrometerklasse.

## Partialdruckmessung

In der ersten Stufe der Entwicklung der Partialdruckmessung wurden geeignet erscheinende Massenspektrometer in vereinfachter Form zur Partialdruckanalyse übernommen. DANIEL ALPERT hat den ersten Schritt getan. Er hatte mit einem vereinfachten Omegatron nachgewiesen, daß das Restgas in seinem UHV-System aus dem durch die Glaswand diffundierenden atmosphärischen Helium bestand [2].

In der zweiten Stufe der Entwicklung, in der wir uns zur Zeit befinden, werden die Spektrometer den speziellen Erfordernissen der Partialdruckmessung konsequent angepaßt. Damit sind wir beim eigentlichen Thema, den Tendenzen der Partialdruckmessung, unter denen diese Anpassung von geeignet erscheinenden Massenspektrometern an die speziellen Bedürfnisse der Partialdruckmessung verstanden werden soll. In der folgenden Liste werden Gesichtspunkte zusammengestellt, die für die Partialdruckmessung interessant sind.

1. Massen-Auflösungsvermögen
2. Partialdruckauflösung (oft auch Partialdruckempfindlichkeit genannt)
3. Untere Nachweisgrenze
4. Einfache Messung des Partialdruckes
5. Proportionalität des Signals zum Druck  $p$  und zum ionisierenden Elektronenstrom  $I_e$
6. Minimale Verfälschung der Gaszusammensetzung durch das Spektrometer
7. Schnelle Analyse des Gases und schnelle Wiedergabe des Spektrums
8. Justierstabilität und Ausheizbarkeit des Analysatorsystems, Stabilität der Systemoberflächen
9. Ionenquellen nach dem Baukastenprinzip
10. Massenanalyse bei breitem Energiespektrum der Ionen
11. Gleichzeitige Massen-, Energie- und Richtungsanalyse

### Diskussion der einzelnen Punkte

#### 1) Das Massen-Auflösungsvermögen

Das Massen-Auflösungsvermögen eines Partialdruckmeßgerätes sollte etwa 40 bis 100 betragen, in seltenen Fällen bis etwa 400. Einige der bekanntgewordenen Spektrometer erfüllen diese Bedingung nicht. Gerade sie sind aber wegen anderer Vorteile interessant. Beispiele sind das Farvitron und das JAECKEL-BRACHER-Spektrometer. Im Zusammenhang mit ihren Vorteilen werden diese Spektrometer noch besprochen.

#### 2) Die Partialdruckauflösung

Bei den statischen Magnetfeldspektrometern erreicht man Werte von etwa  $1:10^6$ . Die dynamischen Spektrometer zeigen im allgemeinen ein wesentlich schlechteres Verhältnis des kleinsten nachweisbaren Partialdruckes zum Totaldruck, das jedoch für die meisten Untersuchungen ausreichend ist. Anders ist es bei den Lecksuchmassenspektrometern. Bei ihnen soll die Partialdruckauflösung für die Heliumlinie möglichst hoch sein. Dazu muß man einmal den Restgasdruck im Ionisierungsraum und im Trennsystem möglichst klein halten und andererseits die immer noch auftretenden Streuionen falscher Masse, in deren Strom die Heliumlinie verschwinden kann, kurz vor dem Auffänger ausscheiden. Es sind einige Methoden bekanntgeworden, um möglichst nur Heliumionen in den Auffänger gelangen zu lassen. Zwei sollen erwähnt werden.

1. Die Methode mit dem Tandemspektrometer [3] (Fig. 11). Die Ionen werden vom ersten Massenspektrometer in ein zweites beschleunigt. Dabei gewinnen die Heliumionen und die Streuionen anderer Masse verschiedene Impulse, so daß sie durch das zweite Magnetfeld getrennt werden können. Der Untergrundstrom wird um den Faktor  $10^{-3}$  vermindert.

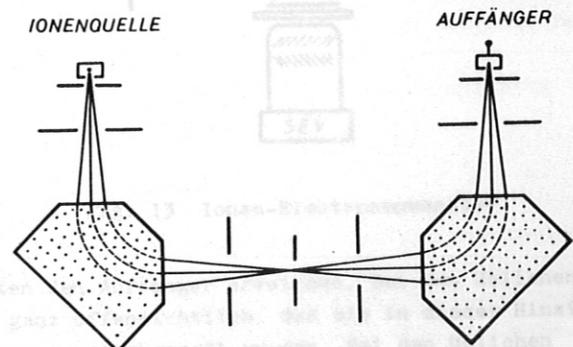


Fig. 11 Tandemspektrometer

2. Das umgedrehte, doppelt fokussierende Massenspektrometer im Leybold-Lecksucher [4], das schon von KIRCHNER angegeben wurde [5] (Fig. 12). Die Streuionen falscher Masse, die zufällig mit den Heliumionen laufen, haben beim Streuprozeß Energie verloren. Sie werden vor dem Auffänger durch einen Energieanalysator ausgeschieden.

Beide Anordnungen bewirken, daß Ionen, die infolge eines Streuprozesses zufällig mit den Heliumionen laufen, durch eine weitere Impuls- oder Energieanalyse aus dem Heliumionenstrahl abgetrennt werden. Durch eine neue russische Arbeit von GALL und VASILEVA [6] scheint auch eine Gegenfeldmethode (Gegenfeldspalt) sehr aussichtsreich zu sein.

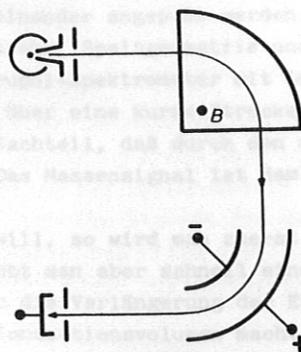


Fig. 12 Doppeltfokussierendes Massenspektrometer in umgedrehter Anordnung

### 3) Die untere Nachweisgrenze

Sie soll natürlich bei sehr kleinem Druck liegen. Zur Diskussion dieses umfangreichen Themas beginnen wir beim Ionennachweis. Der Idealfall liegt vor, wenn jedes separierte Ion im Auffängersystem nachgewiesen wird. Bei einem normalen Faradaykollektor ist das erreichbar. Sehr kleine Ströme muß man jedoch über einen offenen Multiplier messen. Die Forderung, jedes auftretende Ion zum Nachweis zu bringen, wird von diesen Multipliern im allgemeinen nicht erfüllt. Sie bleiben bei häufigen Ausheizzyklen nicht konstant. Sie verändern ihre Oberflächeneigenschaften und damit ihren Verstärkungsfaktor. Außerdem ist die Ionenenergie meist zu klein. Dadurch ist die Zahl der pro einfallendes Ion ausgelösten Sekundärelektronen so niedrig, daß es aufgrund der Poisson-Verteilung zu größeren Zählverlusten kommen kann, die noch schwanken, weil bei kleinen Ionenenergien die Zählverluste über die Sekundärelektronenausbeute und die Poisson-Verteilung merklich vom Oberflächenzustand vor allem der ersten Dynode abhängen.

Vielleicht bringen oxidierte Dynoden aus Aluminium, wie sie von DIETZ [7] vorgeschlagen wurden, bessere Verhältnisse. Jedenfalls kann man kaum sagen, daß das Problem eines für UHV-Zwecke geeigneten offenen Multipliers bereits gelöst sei. Ein Ausweg scheint sich durch den Ionen-Elektronenwandler anzubieten, wie er von SCHÜTZE und BERNHARD [8] angegeben und besonders von WERNER und DE GREPTE [9] weiterentwickelt wurde (Fig. 13).

Die Energie der Ionen ist so hoch, daß einige Sekundärelektronen pro Ion auf der Wandlerelektrode ausgelöst werden, die dann auf einen Leuchtschirm treffen. Das erzeugte Licht wird außerhalb des Wandlers durch einen abgeschmolzenen Photomultiplier gemessen. Der Untergrundstrom beträgt  $3 \cdot 10^{-21}$  A. Das so ideal erscheinende Nachweisinstrument hat noch einen Nachteil: die Wandlerelektrode neigt zur Feldelektronenemission. WERNER und DE GREPTE haben jedoch gezeigt, daß diese Schwierigkeit durch eine sehr sorgfältige Behandlung der Elektrode überwunden werden kann.

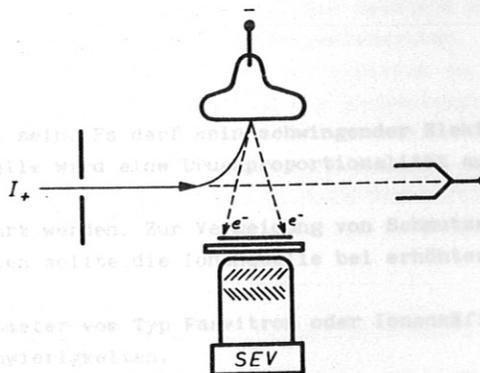


Fig. 13 Ionen-Elektronenwandler

Gehen wir bei unserem Spektrometer einen Schritt weiter. Vor dem Ionennachweis sollte die Transmission des Trennsystems möglichst nahe 1 sein, d.h. möglichst alle aus der Ionenquelle austretenden Ionen der gerade nachzuweisenden Masse sollten den Auffänger erreichen. Bei den üblichen statischen magnetischen Massenspektrometern ist es ganz offensichtlich, daß sie in dieser Hinsicht den Erfordernissen der Partialdruckanalyse nicht konsequent angepaßt wurden. Bei den üblichen Sektorfeld-Spektrometern liegt nur eine einfache Richtungsfokussierung 1. Ordnung vor. Für viele

analytische Zwecke reicht das auch gut aus. Wir sollten uns an die Methoden halten, die man z.B. anwendet, um Kernspaltungsprodukte massenspektrometrisch zu untersuchen. Dabei ergeben sich ähnliche Intensitätsprobleme wie bei der Partialdruckanalyse im UHV. Die Transmission der statischen Massenspektrometer läßt sich verbessern, wenn eine Richtungsfokussierung für den ganzen von der Ionenquelle ausgeleuchteten Winkelbereich parallel zur Polschuhenebene eingeführt wird. Außerdem kann man noch näherungsweise eine Richtungsfokussierung senkrecht zur Polschuhenebene erreichen, insgesamt also eine Richtungsdoppelfokussierung. Die Fig. 14 zeigt ein solches statisches Massenspektrometer, das für Partialdruckanalysen interessant werden könnte [10].

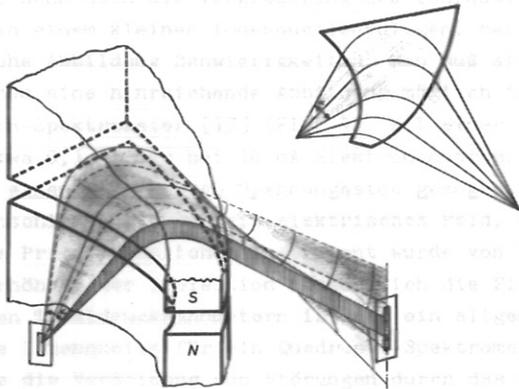


Fig. 14 Weitwinkelspektrometer

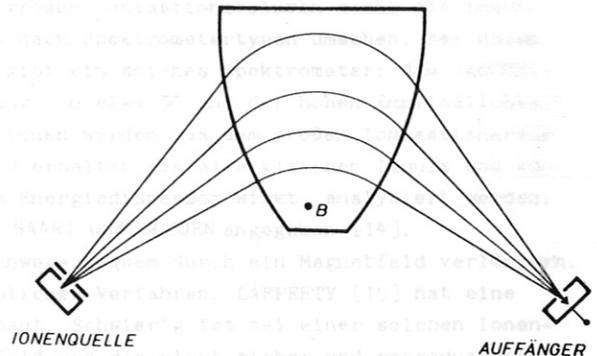


Fig. 15 Sektorfeldspektrometer mit kreisförmigen Feldgrenzen

Gegenüber einem Spektrometer mit kreisförmigen Feldgrenzen und einer Richtungsfokussierung 2. Ordnung (Fig. 15\*) erreicht man eine Vergrößerung des Raumwinkels um fast eine Größenordnung. Bei vielen dynamischen Spektrometern ist es schwierig, Aussagen über die Transmission, die jetzt auch eine Funktion der Zeit ist, zu machen. Eine eingehende theoretische und experimentelle Untersuchung wäre in den meisten Fällen notwendig. Beim BENNETT-Spektrometer (Topatron) wird z.B. keine Maßnahme für eine Richtungsfokussierung getroffen. 1966 haben ROGERS und BOYD eine Verbesserung dieses Spektrometertypes angegeben [11]. Sie verwenden bei ihrem Spektrometer, das extrem klein gebaut werden kann, nur eine HF-Stufe. Als Resonanzionen werden diejenigen nachgewiesen, die keine Energie mit dem HF-Feld ausgetauscht haben. Das sind unabhängig von der Eintrittsphase der Ionen in das HF-Feld gerade die Ionen, deren Laufzeit durch das HF-Feld gleich der Schwingungsdauer der HF ist. Eine gute Auflösung ergibt sich wegen der scharf definierten Resonanzbedingungen. Die Empfindlichkeit konnte gegenüber den üblichen linearen Energiebilanzspektrometern um den Faktor 10 erhöht werden. Bei dem schon erwähnten Quadrupol-Massenfilter wurden im letzten Jahr von BRUBAKER [12] Untersuchungen über die Transmission angestellt. Durch die Einführung eines Einschubquadrupolfeldes (Fig. 16) mit einem großen Stabilitätsbereich konnte die Transmission um den Faktor 10 bis 100 erhöht werden.

Nach der Betrachtung der Transmission kommen wir zur Ionenquelle. Mit dem gegebenen Elektronenstrom sollen möglichst viele Ionen gebildet werden und sie sollen auch alle dem Trennsystem zugeführt werden. Wie wir gerade gezeigt haben, kann der breite Winkelbereich einer üblichen Ionenquelle von einem speziellen Trennsystem erfaßt werden.

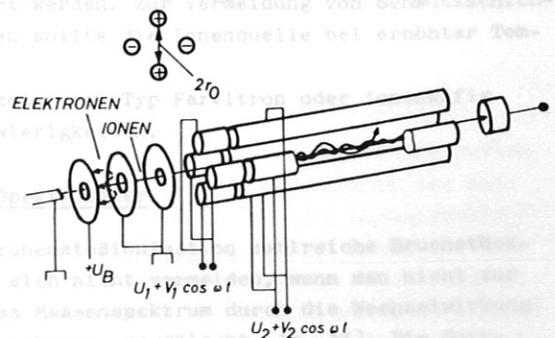


Fig. 16 Quadrupol-Massenfilter mit Einschubfeld

\*) Leider kann man für dieses Spektrometer keine gute räumliche Darstellung des Strahlenganges entsprechend der Fig. 14 zeichnen.

Elektronenstrahl-, Blenden- und Trennsystemgeometrie müssen einander angepaßt werden. Beim statischen Sektorfeld-Spektrometer sind ionisierender Elektronenstrahl, Spaltgeometrie und Trennfeldgeometrie einander gut angepaßt. Schlechter ist es beim Quadrupol-Spektrometer mit Lochblende und einem zu den Feldstäben vertikalen Elektronenstrahl, der nur über eine kurze Strecke ausgenutzt wird. Ein axialer Elektronenstrahl ist besser, hat aber den Nachteil, daß durch den schwingenden Strahl die Ionisation im Betrieb nicht sicher konstant ist. Das Massensignal ist damit nicht genau proportional zum Partialdruck.

Wenn man bei gegebenem Druck möglichst viele Ionen erzeugen will, so wird man zuerst den ionisierenden Elektronenstrom erhöhen. Aus Raumladungsgründen erreicht man aber schnell eine Grenze. Es bleibt dann noch die Vergrößerung des Ionisationsvolumens und die Verlängerung der Elektronenwege in einem kleinen Ionenquellenvolumen. Bei einem großen Ionisationsvolumen macht die ionenoptische Abbildung Schwierigkeiten. Man muß sich dann nach Spektrometertypen umsehen, bei denen trotzdem eine hinreichende Abbildung möglich ist. Es gibt ein solches Spektrometer: das JAECKEL-BRACHER-Spektrometer [13] (Fig. 4), mit einer Auflösung von etwa 30 und der hohen Empfindlichkeit von etwa 0,1 A/Torr bei 10 mA Elektronenstrom.\*) Die Ionen werden aus dem großen Ionisationsraum durch einen sehr kurzen Spannungsstoß gezogen. Dadurch erhalten sie alle gleichen Impuls und können anschließend durch ein elektrisches Feld, das als Energiedispersor wirkt, analysiert werden. Ein im Prinzip ähnliches Instrument wurde von DAYTON, SAARI und SCHOEN angegeben [14].

Zur Erhöhung der Ionisation lassen sich die Elektronenwege bequem durch ein Magnetfeld verlängern. Bei den Totaldruckmanometern ist das ein allgemein übliches Verfahren. LAFFERTY [15] hat eine solche Ionenquelle für ein Quadrupol-Spektrometer gebaut. Schwierig ist bei einer solchen Ionenquelle die Vermeidung von Störungen durch das Magnetfeld und die nicht sicher und reproduzierbar definierte Ionisation. Bei den entsprechenden Totaldruckmanometern ist die gleiche Erscheinung wohl bekannt.

Man kann zusammenfassend den Schluß ziehen, daß es noch keine Ionenquelle großen Wirkungsgrades mit gut angepaßtem Trennsystem ausreichender Auflösung gibt.

#### 4) Einfache Messung des Partialdruckes

Die einfachste Anzeige des Partialdruckes liegt beim Farvitron vor (Fig. 10). Die nachzuweisenden schwingenden Ionen werden akkumuliert, phasenfokussiert und dabei durch ein Influenzsignal nachgewiesen. Bei der Akkumulation ergeben sich jedoch Raumladungsbegrenzungen. Sie ließen sich reduzieren, wenn es gelänge, jeweils nur eine Ionenart durch eine massenselektive starke Fokussierung zu stabilisieren.

Bei hohen Ionenströmen ist die Messung über einen Faradaykollector einfach. Kleine Kollektorströme erfordern zur Messung Elektrometer mit größeren Zeitkonstanten. Wenn man das Massenspektrum doch schnell aufnehmen will, muß man zum Multiplier oder zum Ionen-Elektronenwandler greifen, deren Problematik bereits erwähnt wurde.

#### 5) Druckproportionalität des Massensignals

Wir wollen kurz einige Voraussetzungen diskutieren.

- a) Der ionisierende Elektronenstrom  $I_e$  muß gut konstant sein. Es darf kein schwingender Elektronenstrahl verwendet werden. Bei einer Magnetronionenquelle wird eine Druckproportionalität auch kaum zu erreichen sein.
- b) Der Aufbau der Ionenquelle muß sorgfältig durchgeführt werden. Zur Vermeidung von Schmutzschichten und einer nachfolgenden Aufladung dieser Schichten sollte die Ionenquelle bei erhöhter Temperatur betrieben werden.
- c) Vermeidung von merklichen Ionenraumladungen. Spektrometer vom Typ Farvitron oder Ionenkäfing machen bezüglich der Druckproportionalität immer Schwierigkeiten.

#### 6) Minimale Verfälschung der Gaszusammensetzung durch das Spektrometer

Besonders bei größeren Molekülen treten durch die Elektronenstoßionisation zahlreiche Bruchstückionen auf. Diese Komplizierung des Massenspektrums läßt sich nicht vermeiden, wenn man nicht zur Feldionisationsquelle übergehen will. Zusätzlich wird das Massenspektrum durch die Wechselwirkung der Gasmoleküle mit dem heißen Heizfaden in der Elektronenkanone verfälscht [16, 17]. Die Sorp-

\*) BRACHER gibt an, daß eine Empfindlichkeit von 1 A/Torr wohl noch erreichbar ist.

tions- und Desorptionswirkungen des Spektrometersystems beeinflussen die Gaszusammensetzung im Spektrometer ebenfalls sehr stark [17].

Als Auswege bieten sich an:

- a) sehr kleine Spektrometer, die nah am Meßort montiert werden können,
- b) Spektrometer, die aufgrund ihrer Ionenquellenkonstruktion direkt im Molekularstrahl messen können,
- c) eine Zweikammertechnik [18] (Fig. 17), bei der ein kleiner Ionisationsraum über eine möglichst kurze Leitung mit der Meßstelle verbunden wird. Das Trennsystem des Spektrometers und das Elektronenstrahlensystem werden durch eine getrennte Pumpe evakuiert. Die Blenden für den Durchtritt des Elektronenstrahles und den Austritt des Ionenstrahles müssen natürlich ziemlich eng sein. Dadurch werden die Wechselwirkungen zwischen Gas und Heizfaden sowie die Sorptionseffekte des Analysatorsystems stark vermindert [19],
- d) Glühkathoden, die bei sehr niedrigen Temperaturen betrieben werden können.

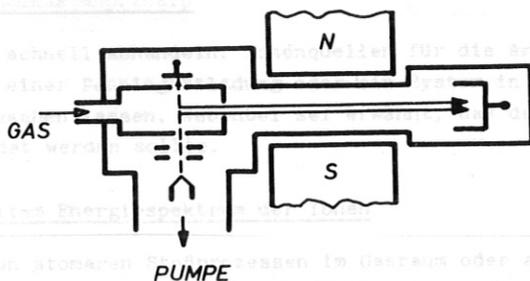


Fig. 17 Zweikammertechnik bei einem Sektorfeld-Spektrometer

### 7) Schnelle Analyse des Gases und schnelle Wiedergabe des Spektrums

Eine Grundvoraussetzung ist eine kleine vakuumtechnische Zeitkonstante des Spektrometers mit seiner Anschlußleitung zur Meßstelle. Am besten ist somit ein Spektrometer mit einer eingetauchten, offenen Ionenquelle. Kleine Spektrometer, die sich nahe der Meßstelle montieren lassen, sind ebenfalls vorteilhaft. Bei großen Spektrometern bringt die Zweikammertechnik mit dem kleinen Kammer Volumen noch Vorteile. Von Sonderfällen abgesehen, erscheint es vernünftig, das Spektrum mit einer Frequenz von 1-10 Hz wiederzugeben. - Nun zu den Zeitkonstanten im Spektrometersystem. Selbst bei statischen Spektrometern kann der Massendurchlauf schnell gemacht werden im Vergleich zur vakuumtechnischen Zeitkonstante [20]. Eine Begrenzung wird im allgemeinen durch das Nachweisssystem gegeben. Für höhere Ionenströme bis hinab zu etwa  $10^{-12}A$  gibt es gute Elektrometerverstärker, die schnell genug sind. Bei kleineren Ionenströmen muß man zum Multiplier oder zum Ionen-Elektronenwandler greifen. Der Influenznachweis der Ionen ist günstig und läßt sich z.B. beim Farvitron so schnell durchführen, daß das ganze Massenspektrum von Masse 2 bis Masse 200 mit 1-10 Hz wiedergegeben werden kann.

### 8) Justierstabilität und Ausheizbarkeit des Analysatorsystems, Stabilität der Systemoberflächen

Die Forderung nach Ausheizbarkeit bringt vielfach erhebliche Schwierigkeiten bei der Konstruktion eines Partialdruckmeßgerätes. Die wiederholten Ausheizzyklen bei etwa  $450^{\circ}C$  deformieren die meisten Baumaterialien schon sehr merklich. Bisher scheint man das nur selten bei der Massenspektrometerkonstruktion berücksichtigt zu haben. Als notwendige Voraussetzung werden oft schon die MAXWELLSchen Bedingungen nicht erfüllt, daß ein selbstjustierendes System weder einen Freiheitsgrad zuviel noch einen zuwenig haben darf. Im ersten Fall würde es wackeln, im zweiten würde es klemmen und sich bei Temperaturänderung verziehen. Nehmen wir einmal an, die MAXWELLSchen Bedingungen seien erfüllt, dann bleibt noch zu prüfen, ob die einzelnen Teile des Spektrometers sich nicht schon durch

die thermische Belastung in unzulässiger Weise verziehen. Untersucht man zu diesem Zweck zylindrische Stäbe, wie man sie für ein Quadrupol-Spektrometer braucht, so stellt man fest, daß die für das Trennsystem zu fordernde Genauigkeit wegen der thermischen Deformierung zumindest nur sehr schwer einzuhalten ist. Beim statischen 60°- oder 90°-Spektrometer ist es ähnlich. Das System verzieht sich durch die Ausheizprozesse so, daß Eintritts- und Austrittsspalt nicht mehr parallel sind. Man könnte diesen Fehler dadurch beheben, daß man einen Spalt drehbar macht. - Man sollte genau prüfen, ob die Ausheiztemperaturen nicht merklich herabgesetzt werden können. Andernfalls muß man vielleicht auf bestimmte UHV-Partialdruckmeßgeräte verzichten.

Befassen wir uns nun mit den Oberflächen. Die nie völlig zu vermeidenden Lufteinbrüche in ein heißes Spektrometer haben meist katastrophale Folgen; die Systemoberflächen werden oxidiert. Dadurch kommt es beim späteren Betrieb des Spektrometers zu Aufladungserscheinungen, die starke Störungen in der Funktion des Massenspektrometers hervorrufen können. Hier wünscht man sich eine bezüglich Ausheizzyklen und Lufteinbrüchen stabile Oberflächenvergütung des Analysatorsystems durch einen Edelmetallbelag.

#### 9) Ionenquellen nach dem Baukastenprinzip

Dieser Punkt läßt sich schnell abhandeln. Ionenquellen für die Arbeiten im Molekularstrahl sollten sich gegen Quellen mit einer Penningentladung oder ein System in Zweikammertechnik leicht nach dem Baukastenprinzip austauschen lassen. Nebenbei sei erwähnt, daß das Baukastenprinzip auch beim Ionennachweissystem angewendet werden sollte.

#### 10) Massenanalysen bei breitem Energiespektrum der Ionen

Bei der Untersuchung von atomaren Stoßprozessen im Gasraum oder am Festkörper tritt oft das Problem auf, Ionen mit einem breiten Energiespektrum bezüglich ihrer Masse zu analysieren. Die Weltraumforschung stellt ähnliche Probleme. Diese Aufgaben kann man kaum mit statischen Spektrometern erfüllen, weil bei diesen Instrumenten die Ionen eine gut definierte Energie oder einen gut definierten Impuls haben müssen. Bei den meisten dynamischen Spektrometern gibt es ähnliche Schwierigkeiten. Bisher kennen wir nur eine wichtige Ausnahme: das Quadrupol-Massenfilter. Dieses Instrument scheint für die Forschung fast unentbehrlich zu sein. Seine Weiterentwicklung dürfte sich lohnen, obwohl die Fertigungsschwierigkeiten wegen der zu fordernden Genauigkeit der Systemgeometrie erheblich sind.

#### 11) Gleichzeitige Massen-, Energie- und Richtungsanalyse

In der Weltraumforschung verlangt man zum Teil noch mehr Information, nämlich zu gleicher Zeit eine Massen-, Energie- und Richtungsanalyse. Eine gleichzeitige Massen- und Energieanalyse leistet der stigmatisch fokussierende magnetische Parabelspektrograph von NEUMANN und EWALD [21]. Ein leichtes dynamisches System wäre für die Raketentechnik angenehmer.

Damit sind wir am Ende der "Wunschliste".

Von den elf diskutierten Punkten scheinen folgende besonders wichtig zu sein:

- a) Das Problem der Ionenquelle bezüglich optimalem Wirkungsgrad und minimaler Beeinflussung der Gaszusammensetzung.
- b) Das Transmissionsproblem (Stromwirkungsgrad) und damit zusammenhängend die Suche nach der besten Kombination Ionenquelle - Trennsystem.
- c) Das Problem der Justierstabilität bei einigen wichtigen Spektrometern und das Problem nichtoxidierender Metalloberflächen bei fast allen Spektrometern.

Für die Partialdruckmeßinstrumente muß noch viel getan werden. Besonders für die Geräte, die im UHV bei hohen Ausheiztemperaturen eingesetzt werden sollen. Zur Zeit ist es noch unmöglich, das ideale Partialdruckmeßgerät anzugeben. Man kann bestenfalls ein System von Meßgeräten vorschlagen, mit dem sich die verschiedenen Meßaufgaben lösen lassen. Ein solches System könnte etwa folgendermaßen aussehen:

- A. Für schnelle Übersichts- und Kontrollmessungen ein kleines, handliches und möglichst auch preiswertes Meßinstrument. Beispiele: Farvitron, BENNETT-Spektrometer, Spektrometer nach ROGERS und BOYD oder ein kleines, stark vereinfachtes statisches Spektrometer.
- B. Für sorgfältige Messungen, die gut reproduzierbar sein sollen, ein empfindliches statisches Spektrometer mit Richtungsdoppelfokussierung, Ionenquellen und Ionennachweissystemen nach dem Baukastenprinzip, wie es zuvor besprochen wurde.
- C. Zur Analyse von Ionen mit breitem Energiespektrum ein Quadrupol-Massenfilter.

[1] BLAUTH E.W., Dynamic Mass Spectrometers; Vieweg, Braunschweig, 1965 oder in Englisch  
Dynamic Mass Spectrometers; Kluwer, Amsterdam, 1965

[2] ALPERT D. and SMITZ R.S., J. Appl. Phys. 35, 204 (1964)

Herrn Dr. W. Eckstein und Herrn Dr. H. Vernickel danke ich für Diskussionen und kritische Bemerkungen.

[4] REICH G., 1958 Transactions 3. Int. Vac. Congr. Vol. 2, II, p. 200

Anhang

KIRCHNER P. and BINNINGHOVEN, Z. angew. Phys. 16, 290 (1963)

Zur einheitlichen Beschreibung des massenspektrometrischen Prinzips müssen Magnetfeld  $B_1$  und elektrisches Feld  $E_1$  im Feldtensor  $F^{\mu\nu}$  zusammengefaßt werden. Die Bewegungsgleichung eines Ions lautet dann (vierdimensional, kovariant)  $dp^\mu/ds = e F^{\mu\nu} v_\nu$ . Mit  $c =$  Lichtgeschwindigkeit,  $v =$  Ionengeschwindigkeit,  $M_0 =$  Ionenruhemasse,  $dt =$  Zeitintervall ist:  $ds = c dt \sqrt{1-v^2/c^2} = c dt/\gamma =$  invariante Linienelement,  $v^\mu = (\gamma\vec{v}/c; \gamma) =$  Vierergeschwindigkeit (dimensionslos),  $p^\mu = M_0 c^2 v^\mu = (c\vec{p}; Mc^2) = (c\vec{p}; E) =$  Viererimpuls. Aus der Bewegungsgleichung folgt

$$dv^\mu = \frac{edt}{\gamma M_0 c} F^{\mu\nu} v_\nu$$

[10] BLAUTH E.W., wird veröffentlicht

Durch diese Gleichung wird die Viererdispersion der Teilchen im elektromagnetischen Feld beschrieben.

Mit Hilfe des Feldtensors

[13] BRACHER J., Z. Phys. 177, 347 (1965)

$$F^{\mu\nu} = \begin{pmatrix} 0 & -cE_3 & cE_2 & E_1 \\ cE_3 & 0 & -cE_1 & E_2 \\ -cE_2 & cE_1 & 0 & E_3 \\ -E_1 & -E_2 & -E_3 & 0 \end{pmatrix}$$

[14] DAYTON J.E., SAARI J.M., SUDEN R.L., NASA-report N65-34534 Boeing Sci. Res. Lab.

folgt aus der letzten Gleichung folgende bekannte dreidimensionale Gleichung:  $d\vec{v} = edt(\vec{E} + \vec{v} \times \vec{B})/M_0$ . Bei ihr ist die Impulsdispersion des Magnetfeldes und die Energiedispersion des elektrischen Feldes getrennt. Man sieht dies, wenn man bildet:  $(\vec{v} + d\vec{v}) \times \vec{v}$  und daraus den Winkel  $d\theta$  zwischen den Vektoren berechnet. Man findet für den Ablenkwinkel:

[17] BLAUTH E.W. und MEYER H., Z. Phys. 177, 347 (1965)

$$d\theta \approx \frac{e}{M_0 v^2} \left| \vec{E} \times d\vec{s} \right| + \frac{eB}{M_0 v} ds \left( 1 - \frac{\vec{B} \cdot \vec{v}}{B v} \right)$$

Dabei ist  $d\vec{s} = \vec{v} dt$ .

[18] BLAUTH E.W. und VENUS G., IPP-Laborbericht 2/79 (1965) und 1965 Transactions 3. Int. Vac. Congr. Vol. 2, II, p. 923

[19] BARBER M., CHANDRAT J., PARRIN J. und LINNETT J.V., Proc. Roy. Soc. 274, 205 (1963)

[20] HABFAST K. und KRAUSENBERGER, Verhandl. DPG(VI) 3, 254 (1966)

[21] NEUMANN S. und EWALD P., Z. Phys. 169, 224 (1962)

[22] PANOFKY and PHILLIPS, Classical Electricity and Magnetism, Chapter 13; Reading Mass. 1962

- [1] BLAUTH E.W., Dynamische Massenspektrometer; Vieweg, Braunschweig, 1965 oder in Englisch Dynamic Mass Spectrometers; Elsevier, Amsterdam, 1966
- [2] ALPERT D. and BURITZ R.S., J.Appl.Phys. 25,202 (1954)
- [3] PETERS J.L., Rev.Sci.Instr. 30,1093 (1959)
- [4] REICH G., 1965 Transactions 3.Int.Vac.Congr. Vol.2,II.p.267
- [5] KIRCHNER F. und BENNINGHOVEN, Z.angew.Phys. 16,290 (1963)
- [6] GALL L.N. und VASILEVA N.K., Sov.Phys.Techn.Phys. 10,1149 (1966)
- [7] DIETZ L.A., Rev.Sci.Instr. 36,1763 (1965)
- [8] SCHÜTZE W. und BERNHARD F., Z.Phys. 145,44 (1956)
- [9] WERNER H.W. und DE GREFFE H.A.M., 1965 Transactions 3.Int.Vac.Congr. Vol.2,II.p.493
- [10] BLAUTH E.W., wird veröffentlicht
- [11] ROGERS A.J. und BOYD R.L.F., J.Sci.Instr. 43,791 (1966)
- [12] BRUBAKER W.M., NASA-Report N66-29304
- [13] BRACHER J., Z.angew.Phys. 19,347 (1965)
- [14] DAYTON I.E., SAARI J.M., SCHOEN R.I., NASA-Report N66-34534 Boeing Sci.Res.Lab.
- [15] LAFFERTY, DAVIS, FAVREAU, NASA-Contr. NAS 5-9229
- [16] SCHULZE H., Vak.Techn. 16,102 (1967)
- [17] BLAUTH E.W. und MEYER E.H., Z.angew.Phys. 19,549 (1965)
- [18] BLAUTH E.W. und VENUS G., IPP-Laborbericht 2/39 (1965) und 1965 Transactions 3.Int.Vac.Congr. Vol.2,II.p.523
- [19] BARBER M., CUTHBERT J., FARREN J. und LINNETT J.V., Proc.Roy.Soc. 274,285 (1963)
- [20] HABFAST K. und KRONENBERGER, Verhandl.DPG(VI) 3,254 (1966)
- [21] NEUMANN S. und EWALD H., Z.Phys. 169,224 (1962)
- [22] PANOFSKY and PHILLIPS, Classical Electricity and Magnetism, Chapter 18; Reading Mass. 1962