

Geschwindigkeitsverteilungen von Sekundärneutralteilchen unter nuklearen und elektronischen Zerstäubungsbedingungen

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades

Doctor rerum naturalium

(Dr. rer. nat.)

vorgelegt von

Tobias Heckhoff

geboren in Mülheim an der Ruhr

April 2023

Bei der Fakultät für Physik der Universität Duisburg-Essen vorgelegte Dissertation
zum Erwerb des Titels „Doktor der Naturwissenschaften“ (Dr. rer. nat.).

Datum der Disputation:

03.08.2023

Gutachter:

Prof. Dr. A. Wucher

Prof. Dr. C. Trautmann

Abstract

In this work, secondary neutral mass spectroscopy (SNMS) is used for comparative studies of the ion impact induced particle emission from the irradiated sample surface ("sputtering") under SHI and keV bombardment of solids. SHI stands for Swift Heavy Ions, which are fast, often highly charged ions with kinetic energies in the MeV range. For the keV range, the interaction of the primary ion with the solid occurs between the nuclei, while for the MeV range, the primary ion interacts mainly with the electronic system of the solid. While the former is well understood, the latter is still subject of ongoing research. In this work the velocity distributions of the sputtered particles are investigated, since they provide insight into the sputtering process and are needed to interpret the data on sputtered neutral particles measured in SNMS experiments in terms of the flux composition of the sputtered material.

An extraction-delay-method has been used in the past to determine the velocity distributions of sputtered particles using mass spectrometric methods. For the extraction-delay-method, variation in timing between pulsed ion bombardment and the also pulsed extraction into the mass spectrometer is used to probe the sputtered particles at different emission velocities. However, for the measurements under SHI bombardment, it is not possible to use this method. The extraction-delay-method can only be used for short primary ion pulses because its velocity resolution is limited by the primary ion pulse width. Since the SHI ion pulses delivered by the accelerator at GSI are quasi continuous on the time scale of the experiment, this method is not applicable. Therefore, we have developed a new method which is based on a controlled variation of the timing between pulsed post-ionization of secondary neutral particles and the pulsed extraction. It is important that this so-called "laser delay-method" does not require a pulsed primary ion bombardment and is therefore utilized here to determine the velocity distribution of sputtered neutral particles. In the first part of this work, the laser-delay-method is tested for self-consistency and successful comparisons are made with the established extraction-delay-method.

In the second part of this work, different sample systems are chosen, which are representative cases for different sputtering conditions. Emission velocity distributions under keV and SHI bombardment are directly compared in order to reveal the fundamental emission mechanisms imposed under these different irradiation conditions. Explicitly 5 keV Ar⁺, 4.8 MeV/u Ca^{10+/19+} und 4.8 MeV/u Au^{26+/54+} are used as primary ions. For the example of neutral indium atoms sputtered from a clean indium surface a clear shift of the MeV bombardment-induced velocity distribution towards smaller velocities compared to the keV-induced distribution is observed. This finding is in good agreement with corresponding computer simulations performed for another target metal (silver). Bismuth is investigated as an example of a semimetal. Here, too, a clear shift of the MeV-induced distribution towards smaller velocities can be seen compared to the keV bombardment. A similar shift was also observed for NaCl as an example of a salt. Furthermore, an organic molecule, coronene, was investigated. Here, velocity distributions under keV-C₆₀ and keV-Ar_n cluster bombardment were utilized for comparison to SHI bombardment, since keV-Ar bombardment would damage the molecules. Very similar distributions were found under SHI and C₆₀ bombardment, suggesting that the atomic excitation in the collision induced under cluster bombardment has some parallels with the (thermal?) spike which is generated under SHI impact.

The resulting emission velocity distributions are evaluated in terms of the mean inverse emission velocity, a quantity which is essential for the interpretation of measured SNMS spectra in terms of the yield distribution of different neutral particles emitted from the ion-bombarded surface. This is of particular importance since the flux composition of the material sputtered under SHI-impact is still largely unknown, and corresponding data is expected to reveal significant new information regarding the particle emission process under these bombardment conditions.

Zusammenfassung

In dieser Arbeit wird die Sekundärneutralteilchenspektroskopie (SNMS) für vergleichende Untersuchungen der durch keV- und SHI-Ionenbeschuss von Festkörpern verursachten Emission von Teilchen („Zerstäubung“) verwendet. SHI steht für Swift Heavy Ions, also schnelle, oft hochgeladene Ionen mit kinetischen Energien im MeV-Bereich. Die Wechselwirkung zwischen Primärionen und Festkörper findet für den keV-Bereich auf nuklearer Ebene statt, für den MeV-Bereich überwiegt die Wechselwirkung des Primärions mit dem elektronischen System. Erstere ist gut verstanden, während letztere noch immer erforscht wird. In dieser Arbeit sind dabei die Geschwindigkeitsverteilungen der zerstäubten Teilchen von besonderem Interesse. Sie liefern einen Einblick in den Zerstäubungsprozess und werden zur Interpretation der Daten über zerstäubte Neutralteilchen, welche in SNMS-Experimenten gemessen werden, bezüglich der Zusammensetzung des Flusses zerstäubter Teilchen benötigt.

Um Geschwindigkeitsverteilungen zerstäubter Teilchen mit massenspektrometrischen Methoden zu bestimmen, wurde bereits zuvor eine Extraction-Delay-Methode angewendet. Bei dieser wird die Variation des zeitlichen Abstands vom gepulstem Ionenbeschuss und der gepulsten Extraktion in das Massenspektrometer genutzt, um verschiedene Emissionsgeschwindigkeiten abzufragen. Für die hier vorgestellten Messungen unter SHI-Beschuss ist es allerdings nicht möglich, diese Methode zu verwenden. Die Extraction-Delay-Methode kann nur für kurze Primärionepulse verwendet werden, da ihre Geschwindigkeitsauflösung durch die Ionenpulsbreite beschränkt ist. Die SHI-Ionpulse, welche vom Teilchenbeschleuniger an der GSI zur Verfügung gestellt werden, sind jedoch auf der Zeitskala des Experiments dauerhaft eingeschaltet. Daher wurde eine neue Methode entwickelt, die auf der Zeitverzögerung zwischen gepulster Nachionisation der Sekundärneutralteilchen und der gepulsten Extraktion basiert. Wichtig ist dabei, dass die sogenannte „Laser-Delay-Methode“ keinen gepulsten Primärionepuls benötigt. Sie wird daher hier verwendet, um die Geschwindigkeitsverteilung zerstäubter Neutralteilchen zu bestimmen. Im ersten Teil dieser Arbeit wird diese Methodik auf Selbstkonsistenz geprüft und es werden erfolgreich Vergleiche mit der bewährten Extraction-Delay-Methode angestellt.

Im zweiten Teil dieser Arbeit werden repräsentativ für verschiedene Zerstäubungsbedingungen mehrere Probensysteme betrachtet. Um die dabei zugrundeliegenden Emissionsmechanismen aufzudecken, werden Geschwindigkeitsverteilungen unter keV- und SHI-Beschuss direkt verglichen. Explizit werden 5 keV Ar⁺, 4.8 MeV/u Ca^{10+/19+} und 4.8 MeV/u Au^{26+/54+} als Primärionen eingesetzt. Für das Beispiel von zerstäubten Indium-Neutralteilchen von einer sauberen Indiumoberfläche wird eine klare Verschiebung der durch MeV-Beschuss verursachten Geschwindigkeitsverteilung hin zu kleineren Geschwindigkeiten im Vergleich zur keV-induzierten Verteilung beobachtet. Diese Beobachtung zeigt gute Übereinstimmungen mit Computersimulationen eines anderen Zielmetalls (Silber). Als Beispiel für ein Halbmetall wird Bismut betrachtet. Auch hier zeigt sich eine deutliche Verschiebung der MeV-induzierten Verteilung hin zu kleineren Geschwindigkeiten im Vergleich zum keV-Beschuss. Eine ähnliche Verschiebung zeigte sich auch bei NaCl als Beispiel für ein Salz. Weiterhin wurde ein organisches Molekül, Coronen, untersucht. Geschwindigkeitsverteilungen unter keV-C₆₀- und keV-Ar_n-Clusterbeschuss wurden zum Vergleich mit SHI-Beschuss verwendet, da keV-Ar-Beschuss die Moleküle schädigen würde. Es zeigten sich sehr ähnliche Verteilungen unter SHI- und C₆₀-Beschuss, was darauf schließen lässt, dass die letztendliche Anregung durch Clusterbeschuss gewisse Parallelen mit der (thermal?) Spike-Anregung unter SHI-Beschuss aufweist.

Die resultierenden Emissions-Geschwindigkeitsverteilungen werden in Bezug auf ihre mittlere inverse Geschwindigkeit ausgewertet. Diese ist essenziell für die Interpretation gemessener SNMS-Spektren im Hinblick auf die Zusammensetzung des zerstäubten Materials bezogen auf die verschiedenen Neutralteilchen, welche von der durch Ionen beschossenen Oberfläche emittiert werden. Das ist von besonderer Wichtigkeit, da die Zusammensetzung des Flusses des zerstäubten Materials unter SHI-Beschuss noch immer weitestgehend unbekannt ist, und diese Daten neue Informationen bezüglich der Teilchenemissionsprozesse unter diesen Beschussbedingungen liefern können.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung.....	1
2	Grundlagen.....	5
2.1	Zerstäubung von Festkörpern	5
2.1.1	Nukleare Zerstäubung	6
2.1.2	Elektronische Zerstäubung.....	9
2.1.3	Potenzielle Energie der Primärionen.....	11
2.2	Theorien zu der Zerstäubung von Festkörpern	11
2.2.1	keV: Thompson-Modell	11
2.2.2	keV: Spike-Regime	12
2.2.3	Gas-Flow-Modell	14
2.2.4	MeV: (inelastic) Thermal Spike.....	14
2.2.5	MeV: Coulomb-Explosion	15
2.2.6	MeV: Simulation	16
2.3	Ionisierungswahrscheinlichkeit	17
2.4	Laser-Nachionisation	17
2.4.1	Einphotonen-Ionisation.....	17
2.4.2	Multiphotonen-Ionisation	18
2.4.3	Hochfeld-Ionisation	19
2.5	Flugzeitmassenspektrometrie	20
2.5.1	ToF-Sekundärionenmassenspektrometrie	23
2.5.2	ToF-Sekundärneutralteilchenmassenspektrometrie.....	23
2.6	Methoden zur Geschwindigkeitsbestimmung von zerstäubten Teilchen.....	27
2.6.1	Doppler-Shift-Laserspektrometrie.....	27
2.6.2	Reflexionsspannungsvariation.....	28
2.6.3	Zeit- und orts aufgelöste Detektion	28
2.6.4	Bestimmung der Geschwindigkeitsverteilung mittels Zeitverzögerung	29
2.7	Transformation von Verteilungen	35
3	Experimenteller Aufbau	37
3.1	MeV-ToF	37
3.1.1	Experimenteller Aufbau.....	37
3.1.2	UNILAC.....	39
3.1.3	Ar-Ionenquelle.....	40
3.1.4	Lasersysteme	40
3.1.5	MCP-Detektor	41
3.1.6	Zeitliche Abfolge des Experiments	42
3.2	BIO-ToF in den USA	46

4	Auswertung: Charakterisierung des Experiments und „Proof of Principle“	47
4.1	Umgang mit Spektren und Verlaufsmessungen	47
4.2	Allgemeine experimentelle Eigenschaften	50
4.2.1	Räumlich: Sensitives Volumen	50
4.2.2	Räumlich: Laser-Nullpunkt	52
4.2.3	Räumlich: Gridkante	52
4.2.4	Zeitlich: Extraktion der Teilchen	55
4.2.5	Zeitlich: Extraction-Delay-Nullpunkt	57
4.2.6	Zeitlich: Laser-Delay-Nullpunkt	60
4.3	Bestimmung von Geschwindigkeitsverteilungen mit kurzen Ionenpulsen	65
4.3.1	Grundlagen	65
4.3.2	Vorgehen	65
4.4	Bestimmung von Geschwindigkeitsverteilungen unter DC-Ionenbeschussbedingungen	70
4.4.1	Grundlagen	70
4.4.2	Vorgehen und “Proof of Principle”	71
4.5	Vergleich und Bewertung der beiden Methoden	78
4.5.1	Direkter Vergleich	78
4.5.2	Zeit- und Ortsauflösung	79
4.5.3	Teilchenfluss oder -dichtemessung	80
4.5.4	Fragmentierung zerstäubter Cluster	80
4.5.5	Statistisches Rauschen der Messdaten	81
4.5.6	Energieabhängigkeit der Transmission	81
4.5.7	Einfluss der Winkelverteilung auf die Transmission	83
4.5.8	Abschließende Bewertung	93
4.6	Datenverarbeitung	95
4.6.1	Korrektur von Probenveränderungen	95
4.6.2	Glättungen	98
4.6.3	Baseline-Subtraktion	99
4.6.4	Stromkorrektur	101
5	Auswertung: Geschwindigkeitsverteilungen - Vergleich unter keV- und MeV-Bestrahlung	105
5.1	Massenspektren betrachteter Proben	105
5.2	Einfluss von Projektilparametern	110
5.2.1	Ladungszustand der SHI	110
5.2.2	Einfluss des verwendeten keV-Projektils	114
5.3	Vergleich der unter MeV- und keV-Beschuss bestimmten Geschwindigkeitsverteilungen	118
5.3.1	Metalle: Indium	118
5.3.2	Halbmetalle: Bismut	124

5.3.3	Salze: Natriumchlorid	127
5.3.4	Organik: Coronen	131
6	Fazit und Ausblick.....	139
6.1	Experimentelle Methodik.....	139
6.2	Geschwindigkeitsverteilungen	139
6.3	Auswirkungen auf mit SNMS bestimmte partielle Zerstäubungsausbeuten	140
6.4	Mögliche weitergehende Untersuchungen.....	141
7	Literaturverzeichnis.....	143
8	Anhang.....	153
8.1	Gas-Flow-Modell	153
8.2	Spannungseinstellungen des Flugzeitmassenspektrometers	153
8.3	Verschaltung des Experiments	153
8.3.1	TTL-Verschaltung.....	154
8.3.2	Oszilloskop-Verschaltung	156
8.4	Sensitives Volumen	157
8.5	Weitere Geschwindigkeitsverteilungen	158
8.5.1	Vergleich verschiedener Ladungszustände	158
8.5.2	Indium.....	159
8.5.3	Bismut.....	161
8.5.4	NaCl	161
8.6	Rohdaten zu den Geschwindigkeitsverteilungen.....	163
8.6.1	Vergleich verschiedener Ladungszustände	163
8.6.2	Indium.....	164
8.6.3	Bismut.....	166
8.6.4	NaCl	167
8.6.5	Coronen	168
9	Danksagung	173

1 Einleitung

Sobald die Untersuchung von Oberflächen in Bezug auf die chemische Zusammensetzung selbiger gefragt ist, wird in Industrie, Medizin und Forschung häufig die **Sekundärionenmassenspektrometrie (SIMS)** eingesetzt. Die Oberfläche wird hierbei mit Ionen beschossen, und die durch den Ionenbeschuss zerstäubten Oberflächenbestandteile werden auf ihre Masse hin untersucht. So können Herstellungsprozesse überwacht, organische Strukturen untersucht und neue Erkenntnisse hinsichtlich der Grundlagen des Zerstäubungsprozesses gewonnen werden. Kommerziell erhältliche SIMS-Anlagen sorgen für eine steigende Verbreitung dieser Technik und erschließen auch immer neue Anwendungsbereiche.

Die SIMS-Technik hat sich über viele Jahrzehnte hinweg immer weiterentwickelt [1]. Bezogen auf die massenaufgelöste Detektion wurden die Instrumente immer genauer, einzelne Elemente konnten immer besser getrennt werden. Zusätzlich wurden die zum Beschuss der zu untersuchenden Oberfläche verwendeten Ionenquellen, in Abhängigkeit vom zu untersuchenden Material, stetig weiter optimiert. Die Grundlagenforschung leistet hierzu einen wichtigen Beitrag, da sie hilft, ein gutes Verständnis für die Mechanismen, die der Zerstäubung zugrunde liegen, aufzubauen. So können die Optimierungen möglichst effizient und zielführend betrieben werden. Entwicklungen gab es auch bei der Zeitspanne zwischen Zerstäubung und Detektion im Sinne verschiedener Nachionisationsmethoden. Da nur ein Bruchteil der zerstäubten Teilchen Ionen sind und sich fast immer nur Teilchen manipulieren und somit massenselektiert detektieren lassen, die eine Ladung tragen, wurden Techniken wie Elektronenstoß- oder Laser-Nachionisation implementiert [2-9]. So wird auch der Zugriff auf die neutralen zerstäubten Teilchen ermöglicht. Man spricht dann von der sogenannten **Sekundärneutralteilchenmassenspektrometrie (SNMS)**.

Diese Arbeit ist auf den Bereich der Grundlagenuntersuchung zu der Wechselwirkung zwischen dem zur Zerstäubung genutzten Ion und dem zu untersuchenden Material ausgerichtet. Über Jahrzehnte wurden verschiedenste Ionenquellen entwickelt und verwendet. Diese sind jeweils für bestimmte Anwendungsbereiche optimiert, so zum Beispiel Edelgas-Ionenquellen, welche hohe Ströme liefern und so nicht nur zur Untersuchung, sondern auch zum Abtragen von oben liegenden Schichten des beschossenen Materials genutzt werden können. Dabei werden einzelne Ionen auf kinetische Energien von mehreren Kiloelektronenvolt (keV) beschleunigt, um dann, je nach Anwendungsbereich mehr oder weniger fokussiert, auf die zu untersuchende oder zu verändernde Probe zu treffen. Dabei werden zwar zumeist oberflächennahe Teilchen zerstäubt, das Ionenprojektil selbst dringt aber tiefer in die Probe ein und wechselwirkt "Billard-artig" mit den Atomkernen der Probe (vgl. [10-12]). Bei empfindlichen Probensystemen, beispielsweise organische Proben, können so tiefer liegende Schichten beschädigt werden. Um diese Effekte zu verhindern, wurden Cluster-Ionenquellen entwickelt [13-17]. Hier dienen nicht mehr einzelne Ionen als Projektil, sondern Clusterionen aus zwei bis mehreren tausend Atomen. Werden diese Cluster auf die gleiche Energie beschleunigt, so hat jedes einzelne Cluster-Atom nur einen Bruchteil der Gesamtenergie und dringt so weniger tief in die Probe ein. Diese Ionenquellen sind mittlerweile kommerziell erhältlich. Andere Arten von Projektilen sind schwieriger in hinreichender Quantität und Qualität zu generieren, weshalb sie auch aktuell noch erforscht werden. So werden zum Beispiel langsame hochgeladene (HCI) oder schnelle hochgeladene (SHI) Projektilen aktuell hauptsächlich zu Forschungszwecken für SIMS- und SNMS-Experimente eingesetzt, um ihre Effizienz in der Zerstäubung und ihre Wechselwirkungen mit dem Probenmaterial zu untersuchen [18-26]. Diese Untersuchungen sind besonders deshalb von Interesse, weil nicht mehr die "Billard-artige" Wechselwirkung der Atomkerne entscheidend ist, sondern zunächst die Wechselwirkung des Projektils mit dem elektronischen System des beschossenen Materials. Bezogen auf das Verständnis der Wechselwirkung des Projektils mit verschiedenen Proben gibt es eine gute

Übereinstimmung zwischen theoretischer (oft noch analytischer) Beschreibung durch Modelle und experimentellen Ergebnissen für den keV-Bereich. Betrachtet man den Clusterbeschuss, so werden schon eher numerische Computersimulationen benötigt, um die Wechselwirkungen nachzuvollziehen. Im HCI- und SHI-Bereich gibt es mehrere Erklärungsansätze und vereinzelte Computersimulationen, die genaueren Wechselwirkungsprozesse sind aber weiterhin Gegenstand aktueller Forschung.

Zum Zerstäubungsprozess unter SHI-Beschuss gibt es eine Reihe experimenteller Daten, die sich jedoch zumeist auf die Gesamtausbeute des emittierten Materials pro Ioneneinschlag beziehen (vgl. [27]). So ist insbesondere die Zusammensetzung des zerstäubten Teilchenflusses - d.h. welche Teilchen (Atome, Moleküle, Cluster...) werden mit welcher Ausbeute, Geschwindigkeit, Emissionsrichtung usw. emittiert - unter den durch den SHI-Einschlag induzierten „elektronischen“ Zerstäubungsbedingungen bislang weitestgehend unbekannt. Hierzu gibt es praktisch nur SIMS-Daten (vgl. [28-32]), welche aber aufgrund der Tatsache, dass nur ein kleiner (und im Prinzip unbekannter) Bruchteil der zerstäubten Materie in elektrisch geladener Form detektiert wird, praktisch keine quantitativen Interpretationen zulassen (vgl. [33-35]). Hier kann ausschließlich die Analyse der zerstäubten Neutralteilchen helfen. Entsprechende Daten sind jedoch rar und weltweit in der Form auf die an der auch hier benutzten Anlage durchgeführten Experimente an der GSI beschränkt.

Diese Arbeit soll zu diesem Forschungsbereich einen Beitrag leisten, indem experimentell die Geschwindigkeitsverteilungen von Sekundärneutralteilchen untersucht werden. Dabei findet ein direkter (zumeist in-situ) Vergleich zwischen dem relativ gut verstandenen keV-Beschuss und dem SHI-Beschuss statt. Die Geschwindigkeitsverteilungen sind dabei aus zweierlei Gründen von besonderem Interesse. Einerseits können sie einen Einblick in die Atombewegung (bzw. deren Energie) durch die Anregung während des Zerstäubungsprozesses geben und zur Konsistenzprüfung von Simulation und Experiment genutzt werden. Dieses Vorgehen wurde auch für den keV- Bereich angewandt, um theoretische Modelle zu bewerten [34, 36-38]. Andererseits hängt die Detektionseffizienz im SNMS-Experiment oft von der Geschwindigkeitsverteilung der zerstäubten Teilchen ab. Um also eindeutige Aussagen über die Zerstäubungseffizienz treffen zu können, müssen die geschwindigkeitsintegrierten SNMS-Signale mit den entsprechenden Geschwindigkeitsverteilungen gewichtet werden [39]. Die Auswirkungen dieser Gewichtung sollen nun in dieser Arbeit für mehrere Probensysteme abgeschätzt werden.

Der verwendete experimentelle Aufbau ist eine Weiterentwicklung eines schon zuvor vorgestellten Experiments [18, 19, 40]. Besonders hervorgehoben sei dabei die Möglichkeit vergleichende SNMS-Messungen unter Beschuss derselben Oberfläche mit SHI- und keV-Ionen direkt in-situ durchzuführen. Dabei ist durch einen optimierten Messablauf sichergestellt, dass die Probe unter SHI- und keV-Beschuss unter praktisch identischen Bedingungen untersucht wird. Für die Geschwindigkeitsbestimmung selbst zeigt sich besonders der verwendete Kurzpuls-Infrarot-Laser als wertvolle Bereicherung. Er ermöglicht nicht nur eine effiziente Photoionisation verschiedenster Teilchenspezies (Atome und Moleküle!), sondern sorgt auch durch die gute Fokussierbarkeit der erzeugten Strahlung und die kurze Laserpulsdauer für eine möglichst genaue Geschwindigkeitsbestimmung.

Es werden zunächst die Grundlagen der Ionen-Festkörperwechselwirkung sowie von SIMS- und SNMS-Experimenten in dieser Arbeit erläutert (Kapitel 2). Dabei werden auch verschiedene Methoden zur Geschwindigkeitsbestimmung zerstäubter Teilchen vorgestellt und bewertet. Im Anschluss daran wird der experimentelle Versuchsaufbau sowie die Verschaltung des Experiments vorgestellt (Kapitel 3). Für die Auswertung der durchgeführten Experimente werden zunächst die relevanten experimentellen Eigenschaften charakterisiert und dann zwei Methoden zur Geschwindigkeitsbestimmung verglichen und kritisch hinterfragt (Kapitel 4). Letztendlich werden vier verschiedene Probensysteme untersucht. Es handelt sich dabei um jeweils ein Metall (Indium), ein Halbmetall (Bismut), ein Salz (NaCl) sowie

eine organische Probe (Coronen). Diese Probensysteme wurden ausgewählt, um exemplarisch verschiedene zu erwartende SHI-Proben-Wechselwirkungen zu untersuchen. So wird im Fall von vielen Metallen eine geringe Zerstäubung aufgrund der guten Leitfähigkeit der durch das Primärion erzeugten elektronische Anregung prognostiziert [23, 27, 39]. Dementsprechend wird für Halbmetalle ein reduzierter (Ab-) Transport selbiger erwartet (vgl. [23]). Zu Salz-Probensystemen wurden bereits viele Experimente durchgeführt, wobei sehr große Zerstäubungsausbeuten beobachtet werden konnten [27, 41-43]. Bei Molekülen steht hingegen die Idee im Vordergrund, selbige vergleichsweise „sanft“ zu zerstäuben und so Oberflächenanalytik zu betreiben [44]. Für jedes der Probensysteme werden die Geschwindigkeitsverteilungen der zerstäubten Neutralteilchen unter keV- und SHI-Beschuss verglichen, und die Auswirkungen auf gemessene Zerstäubungsausbeuten berechnet (Kapitel 5). Am Ende wird ein Ausblick über mögliche weitere Fragestellungen und Anwendungsbereiche gegeben (Kapitel 6).

2 Grundlagen

Dieses Kapitel beschreibt die theoretischen Grundlagen für die Zerstäubung von Festkörpern durch Teilchenbeschuss. Hierbei wird die Wechselwirkung von einem auf einen Festkörper treffenden Ion (Primärion) mit den Atomkernen und Elektronen des Festkörpers betrachtet. Dies geschieht zunächst im Allgemeinen, und anschließend anhand mehrerer theoretischer Modelle. Analog zum Rest dieser Arbeit wird ein besonderer Fokus auf die Geschwindigkeits- und Energieverteilungen der zerstäubten Teilchen gelegt.

Im weiteren Verlauf werden die Messtechniken der **Sekundärionenmassenspektrometrie (SIMS)** und **Sekundärneutralteilchenmassenspektrometrie (SNMS)** eingeführt, welche sich den Effekt der Zerstäubung zunutze machen, um massenspektrometrische Analysen vorzunehmen. Es wird insbesondere darauf eingegangen, wie es mit diesen Methoden möglich ist, die Geschwindigkeits- und Energieverteilungen von zerstäubten Teilchen massenaufgelöst zu bestimmen. Zusätzlich werden andere experimentelle Methoden zur Bestimmung dieser Verteilungen, sowie deren Vor- und Nachteile erläutert. Dabei wird von Geschwindigkeitsverteilungen und Energieverteilungen synonym gesprochen, denn beide Verteilungen lassen sich mit Kenntnis der Masse ineinander umrechnen. Das Vorgehen dazu wird abschließend in Kapitel 2.7 erläutert.

2.1 Zerstäubung von Festkörpern

Trifft ein Primärteilchen (zumeist Primärion) mit einer kinetischen Energie E_{kin} auf einen Festkörper, so kann es mit dem Festkörper wechselwirken und seine kinetische Energie an selbigen abgeben. Die Wechselwirkung lässt sich in zwei Anteile unterteilen. Zum einen gibt es die direkte Interaktion des Primärteilchens mit den Atomkernen des Festkörpers, wobei Energie durch Stöße des Projektils auf die Atomkerne übertragen wird. Man spricht hierbei vom nuklearem Bremsvermögen („Nuclear Stopping“, n). Zum anderen gibt es eine Wechselwirkung mit dem elektronischen System des Festkörpers. Diese kann als elektronisches Bremsvermögen („Electronic Stopping“, e) beschrieben werden. Beide Beiträge bewirken einen mittleren Energieverlust (dE) pro Wegstrecke (dx) im Festkörper. Dieser Effekt wird auch als Bremskraft („Stopping Power“) bezeichnet und als dE/dx geschrieben. Es lässt sich das gesamte Bremsvermögen, bestehend aus beiden Beiträgen, schreiben als

$$\frac{dE}{dx} = \left(\frac{dE}{dx}\right)_n + \left(\frac{dE}{dx}\right)_e. \quad (2-1)$$

Beide Wechselwirkungsbeiträge wurden beispielhaft für den Beschuss von Indium mit Argon (Ar), Gold (^{196}Au) und Kalzium (^{48}Ca) mit dem Programm SRIM (The **S**topping and **R**ange of **I**ons in **M**atter) für verschiedene kinetische Energien der Primärteilchen berechnet [45]. Das Ergebnis ist in Abbildung 2-1 zu finden.

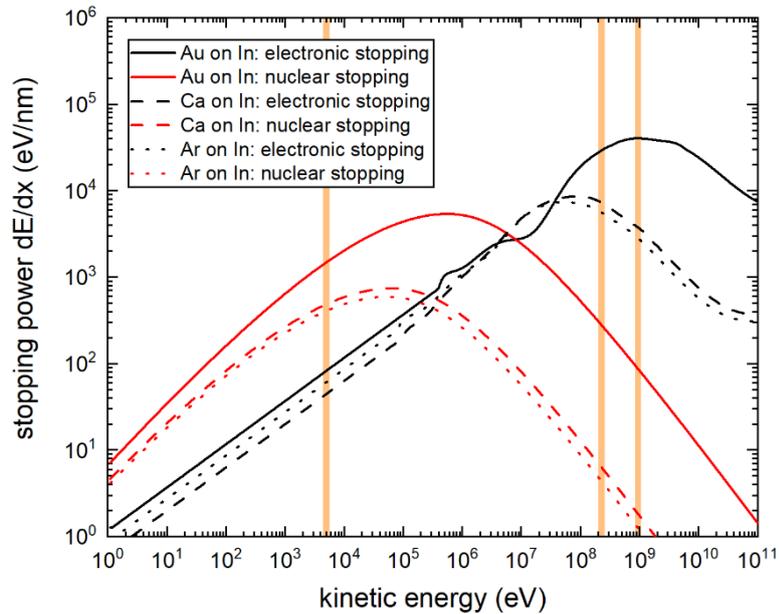


Abbildung 2-1: Bremsvermögen dE/dx aufgetragen über der Energie der Primärteilchen bei Beschuss von Indium mit Argon (Ar), Gold (^{196}Au) und Kalzium (^{48}Ca). Die Datenpunkte wurden mit dem Programm SRIM berechnet [45]. Orange eingezeichnet sind die Bereiche, in denen die Messungen dieser Arbeit hauptsächlich stattfinden, von links nach rechts: 5 keV Ar, 4.8 MeV/u ^{48}Ca und 4.8 MeV/u ^{196}Au .

Aufgetragen ist das Bremsvermögen dE/dx über der Energie der Primärionen. Für Energien unter 10^6 eV für Argon und Kalzium bzw. 10^7 eV für Gold dominiert der Anteil des nuklearen Bremsvermögens, bei höheren Primärionenenergien das elektronische Bremsvermögen. Auf die Gründe für den Verlauf wird in den folgenden Teilkapiteln näher eingegangen.

Bei beiden Wechselwirkungen wird kinetische Energie des Primärions auf den Festkörper übertragen. Dies kann dazu führen, dass Atome, Elektronen oder ganze Cluster genug Energie erhalten, um den Festkörper verlassen zu können. In diesem Fall spricht man von der Zerstäubung des Festkörpers und die zerstäubten Teilchen werden Sekundärteilchen genannt. Geladene Sekundärteilchen werden dabei als Sekundärionen bezeichnet, neutrale Teilchen als Sekundärneutralteilchen. Man kann eine partielle Zerstäubungsausbeute für ein beliebiges Teilchenspezies m definieren als

$$Y_m = \frac{\text{Anzahl der zerstäubten Teilchen } m}{\text{Anzahl der Primärteilchen}}. \quad (2-2)$$

2.1.1 Nukleare Zerstäubung

Die nukleare Wechselwirkung findet, wie aus Abbildung 2-1 ersichtlich ist, hauptsächlich bei vergleichsweise geringen Primärteilchenenergien statt. In diesem Teilkapitel sollen die Gründe für den von der kinetischen Energie des Primärteilchens abhängigen Verlauf des nuklearen Bremsvermögens qualitativ vorgestellt werden. Nukleare Zerstäubung lässt sich beschreiben, indem die Stöße der Primärteilchen mit den Festkörperatomen als elastische Stöße betrachtet werden [10]. Die Anregung des elektronischen Systems wird hierbei vernachlässigt und das Wechselwirkungspotential kann daher mit Coulombkräften beschrieben werden. Dabei muss die Abschwächung der Coulombwechselwirkung der beiden positiv geladenen Atomkerne durch kernnahe negativ geladene Elektronen für große Abstände berücksichtigt werden. Das geschieht durch eine Abschirmfunktion $\Phi(r/a)$ und das Wechselwirkungspotential kann somit beschrieben werden als

$$V_{AC}(r) = \frac{Z_1 \cdot Z_2 \cdot e^2}{r} \Phi\left(\frac{r}{a}\right) \quad (2-3)$$

mit Kernladungszahlen Z_1 und Z_2 , Elementarladung e und Abstand r . Für kleine Abstände r wird die Abschirmung durch die Elektronen immer weniger relevant und das Potential geht in das Coulomb-Potential der Kerne über. Bei a handelt es sich um die sogenannte Abschirmlänge („screening length“). Sie skaliert den Abstand r für die Abschirmfunktion und kann zum Beispiel geschrieben werden als

$$a = 0.8853 \cdot a_0 \cdot (Z_1^{2/3} + Z_2^{2/3})^{-1/2} \quad (2-4)$$

mit dem Bohrschen Radius a_0 [12]. Da dies die einzig auftretende Längensvariable ist, werden auftretende Energien zumeist auf die Coulombenergie bei der Distanz a skaliert. Die so berechnete Energievariable ist nach Lindhard [46] definiert als

$$\varepsilon = \frac{a \cdot E_{rel}}{Z_1 \cdot Z_2 \cdot e^2} \quad (2-5)$$

mit $E_{rel} = M_2 \cdot E \cdot (M_1 + M_2)^{-1}$. M_2 ist hierbei die Masse des ruhenden Atoms und M_1 die Masse des sich bewegenden Teilchens. Diese Näherung liefert gute Ergebnisse, die Wechselwirkungsprozesse lassen sich aber mittlerweile für verschiedene Teilchenkombinationen, zum Beispiel mit molekulardynamischen Methoden, genauer berechnen [47]. Das bisher beschriebene Vorgehen lässt sich für eine qualitative Betrachtung weiter approximieren mit einem Potenzpotential

$$V(r) = K \cdot r^{-1/m} \quad (2-6)$$

mit den Konstanten K und m , wobei m zwischen 0 und 1 liegt. Für hohe Energien mit $\varepsilon \gg 1$ kann $m = 1$ angenommen werden, für $0.1 < \varepsilon \leq 2$ wird $m = 0.5$ vorgeschlagen und für $\varepsilon \leq 10^{-3}$ kann $0 \leq m \leq 0.25$ zu akzeptablen Ergebnissen führen (oft wird in der Näherung kleiner Energien einfach $m = 0$ angenommen) [10].

Anschaulich bedeutet das für den Grenzfall $m \rightarrow 1$ den Übergang des Potentials in ein Coulomb-Potential ohne Abschirmung mit $V \propto 1/r$. Das liegt daran, dass sich die Teilchen bei hohen kinetischen Energien so stark annähern, dass die Abschirmung nicht mehr berücksichtigt werden muss. Für den Grenzfall $m \rightarrow 0$ wird das Potential immer steiler, d.h. der Übergang vom abgeschirmten Atom zur Coulombabstoßung erfolgt immer plötzlicher und geht in den Fall der Stöße harter Kugeln über.

Bei der Beschreibung atomarer Stöße zwischen zwei Atomen ist es sinnvoll, das Modell eines Stoßquerschnitts σ zu verwenden. Es sind zwei atomare Teilchen beteiligt: Das Projektil (P, im Folgenden bezeichnet durch den Index 1) und das Target (T, im Folgenden bezeichnet durch den Index 2). Dann lässt sich der durchschnittliche Anteil von Projektilen, welche die Atome eines Targets der Dicke x und Dichte N treffen, beschreiben als $N \cdot x \cdot \sigma$ für $N \cdot x \cdot \sigma \ll 1$. Im Fall der nuklearen Zerstäubung wird die Energie hierbei durch elastische Stöße übertragen, im Fall der elektronischen Zerstäubung (Kapitel 2.1.2) durch Wechselwirkungen mit dem elektronischen System. Für elastische Stöße lässt sich ein differentieller Streuquerschnitt angeben durch [12]:

$$d\sigma(E, T) = \frac{d\sigma}{dT} dT. \quad (2-7)$$

E ist hierbei die ursprüngliche Projektilenergie und T die übertragene Energie während eines einzelnen Stoßes. Mit dem Potential von Gleichung (2-6) lässt sich der differentielle Streuquerschnitt nach Lindhard [48] schreiben als

$$d\sigma(E, T) = C_m \cdot E^{-m} T^{-1-m} dT, \quad (2-8)$$

wobei C_m definiert ist als

$$C_m = \frac{\pi}{2} \cdot \lambda_m \cdot a^2 \cdot \left(\frac{M_1}{M_2}\right)^m \cdot \left(\frac{Z_1 \cdot Z_2 \cdot e^2}{a}\right)^{2m} \quad (2-9)$$

mit der dimensionslosen Funktion λ_m , welche in Abhängigkeit von m in [12] zu finden ist. Die maximale Energie, die in einem elastischen Stoß zwischen zwei Atomen übertragen werden kann, ist

$$T_m = \frac{4 \cdot M_1 \cdot M_2}{(M_1 + M_2)^2} \cdot E = \Lambda \cdot E, \quad (2-10)$$

wenn das erste Atom die Anfangsenergie E hat und das andere in Ruhe ist [12]. Dieser maximale Übertrag findet bei einem direkten Zentralstoß statt. Das hier eingehende Masseverhältnis erklärt in Abbildung 2-1 den Unterschied zwischen den verschiedenen Projektilen beim Beschuss von Indium. Kalzium und Argon sind ähnlich schwer und haben daher auch ähnliche Verläufe des nuklearen Bremsvermögens. Gold ist wesentlich schwerer und hat daher ein günstigeres Massenverhältnis zu Indium. Es kann also mehr Energie übertragen werden und das nukleare Bremsvermögen ist dementsprechend höher.

Es lässt sich ableiten, dass für die zuvor verwendete Näherung aus (2-6)

$$S_n(E) = \int_0^{T_m} T d\sigma(E, T) = \int_0^{T_m} C_m \cdot E^{-m} \cdot T^{-m} dT = C_m \cdot E^{-m} \frac{1}{1-m} T_m^{1-m} = C_m \frac{\Lambda^{1-m}}{1-m} E^{1-2m} \quad (2-11)$$

gilt. Diese Gleichung ist über

$$\frac{dE}{dx} = -N \cdot S_n(E) \quad (2-12)$$

mit dem nuklearen Bremsvermögen verknüpft. Aus den Gleichungen (2-11) und (2-12) folgt:

$$\frac{dE}{dx} \propto E^{1-2m}. \quad (2-13)$$

Somit ist für hohe Energien mit $m = 1$ das Bremsvermögen $dE/dx \propto E^{-1}$, was bedeutet, es fällt zu höheren Energien hin ab. Für kleine kinetische Energien ist $m \approx 0$ und somit gilt $dE/dx \propto E^1$. Dort steigt das Bremsvermögen also zu höheren Energien hin.

Mit den bis hierhin erarbeiteten Grundlagen lässt sich der Verlauf des nuklearen Bremsvermögens in Abbildung 2-1 wie folgt erklären: bei steigenden kinetischen Energien kann mehr Energie an den Festkörper übertragen werden, es kommt zum Anstieg des nuklearen Bremsvermögens. Zusätzlich verringert sich aber bei höheren Energien der Stoßquerschnitt, und das erklärt den Abfall des nuklearen Bremsvermögens zu hohen Energien hin, da weniger nukleare Wechselwirkungen stattfinden.

Bis hier wurde nur der Stoß eines sich bewegenden Teilchens mit einem ruhenden Teilchen betrachtet. Diese Annahme ist nicht immer berechtigt, sondern nur bei kleinen Projektilsdichten und Energien. Um unterschiedliche Energiebereiche getrennt zu betrachten ist es sinnvoll, die nukleare Zerstäubung in drei Bereiche einzuteilen, wobei der Übergang zwischen den Bereichen fließend stattfindet [12]:

Im „Single-Knock Regime“ ist die Primärteilchenenergie hoch genug, um Atome des Festkörpers durch direkte Stöße mit dem Primärteilchen auszulösen. Die Energie reicht aus, um die Austrittsarbeit zu überwinden, ist aber nicht groß genug, um Stoßkaskaden auszulösen. Das stellt den bis hier betrachteten Fall dar (dabei liegt die Primärionenenergie zumeist unter 1 keV.). Die Austrittsarbeit ist dabei definiert als die Arbeit, die geleistet werden muss, um ein zuvor gebundenes Festkörperteilchen in einen ungebundenen Vakuumzustand zu bringen.

Im „Linear Cascade Regime“ besitzen die Stoßpartner des Primärteilchens genug Energie, um selbst durch neue Stöße weitere Stoßkaskaden auszulösen. Dabei kann ein Anteil der sich bewegenden Atome die Austrittsarbeit überwinden, welche hier im Folgenden als „Oberflächenbindungsenergie“ E_B bezeichnet wird. Der Zusatz linear bedeutet in dem Zusammenhang, dass nur selten Stöße zweier sich bewegenden Teilchen stattfinden. Zumeist stößt also ein sich bewegendes Atom mit einem weiteren sich in Ruhe befindlichen Atom (dabei liegt die Primärionenenergie liegt zumeist zwischen 1 keV und 1 MeV).

Im „Spike-Regime“ überträgt das Primärteilchen so viel Energie an die Festkörperatome, dass mehrere Stoßkaskaden entstehen und sich in einem abgegrenzten, sogenannten „Spike-Volumen“, gegenseitig überlagern. Es muss also bei der Betrachtung davon ausgegangen werden, dass beide Stoßpartner in Bewegung und die Näherungen der linearen Stoßkaskade somit nicht mehr erfüllt sind [11]. Der Spike-Bereich kann dabei einerseits durch höherenergetische Primärteilchen erreicht werden, andererseits aber vor allem auch durch Clusterbeschuss.

Durch die erhöhte Energiedichte im Spike-Volumen kommt es verstärkt zur Zerstäubung. Die erhöhte Zerstäubungsausbeute Y lässt sich dabei laut [49] beschreiben als Summe eines linearen Anteils Y_{lin} und eines Spike-Anteils Y_{spike}

$$Y = Y_{lin} + Y_{spike} \quad (2-14)$$

Ein Nachteil bei hohen Energien, welche für den Bereich des Spike-Regimes bei monoatomaren Projektilen benötigt werden, ist die hohe Eindringtiefe des Primärteilchens in die Probe. Das führt insbesondere bei empfindlichen Festkörpern oder molekularen Schichten zur Schädigung tiefer liegender Strukturen bzw. Moleküle. Zusätzlich hat der Energieeintrag pro Eindringtiefe ein Maximum, wie Abbildung 2-1 zeigt. Daher, und aufgrund der zunehmenden elektronischen Anregung, kann die eingebrachte Energie so nicht beliebig erhöht werden.

Der alternative Clusterbeschuss kann diese Problematiken zumindest teilweise umgehen. Als Cluster wird eine Ansammlung von Atomen bezeichnet. Beispiele sind Argon-Cluster-Ionenquellen, deren Projektil aus bis zu mehreren tausend Argonatomen bestehen, und C_{60} -Ionenquellen [16]. Beim Auftreffen auf einen Festkörper zerfallen die Cluster, dadurch hat jedes einzelne Atom nur eine vergleichsweise geringe Energie und Eindringtiefe. Dennoch wird durch die Anzahl der Atome viel Energie in einem kleinen Volumen in Oberflächennähe deponiert (vgl. Kapitel 2.2.2). Eine Besonderheit dabei ist auch, dass so ein vergleichsweise hoher Anteil intakter Moleküle von organischen Proben zerstäubt werden kann, und das vor allem auch ohne tiefer liegende Schichten zu schädigen [13, 14].

2.1.2 Elektronische Zerstäubung

Das elektronische Bremsvermögen dominiert, wie aus Abbildung 2-1 ersichtlich ist, hauptsächlich bei hohen Primärteilchenenergien die Projektil-Festkörper-Wechselwirkung. Grund hierfür ist unter anderem die geringe Masse der Elektronen, wodurch bei Stößen nur wenig Energie übertragen werden kann. Das sorgt in Bereichen von kleinen kinetischen Projektilenergien für einen vergleichsweise geringen Anteil des elektronischen Bremsvermögens. Hinzu kommt, dass aufgrund der Fermiverteilung der Elektronen im Festkörper die Zahl der als Stoßpartner zur Verfügung stehenden freien Elektronen

stark eingeschränkt ist. Stattdessen wird dort der größte Teil der Energie an das nukleare System übertragen. Bei höheren kinetischen Projektilenergien hingegen kann das Projektil immer weiter in den Festkörper eindringen und hat somit auch mehr Gelegenheit für Wechselwirkungsprozesse, die im elektronischen System auch als elektronische Reibung („Electronic Friction“) bezeichnet werden. Schematisch ist dies in Abbildung 2-2 dargestellt. Links ist eine Stoßkaskade dargestellt, wie sie im vorherigen Kapitel beschrieben wurde. Die nukleare Anregung, rot dargestellt, überwiegt und die elektronische Anregung, blau, ist vergleichsweise gering. Auf der rechten Seite ist ein Ionentrack von schnellen, schweren Ionen (SHI) zu sehen. Das Projektil dringt wesentlich weiter in den Festkörper ein und die Anregung findet hauptsächlich elektronisch statt. Zu beachten ist, dass diese Überlegung noch nicht direkt zur Beschreibung der Kurve in Abbildung 2-1 beiträgt, da dort ein Bremsvermögen pro Längeneinheit über der kinetischen Energie aufgetragen ist. Um den Verlauf des elektronischen Bremsvermögens zu beschreiben, werden im Folgenden zwei Modelle herangezogen.

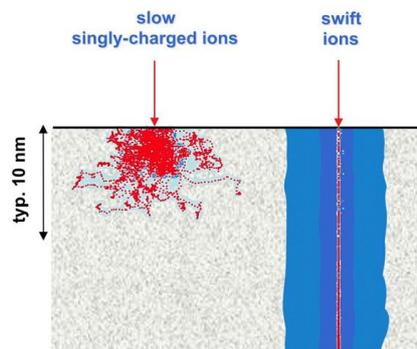


Abbildung 2-2: Schematischer Vergleich zwischen nuklearer (links) und elektronischer (rechts) Wechselwirkung von Projektilen mit Festkörpern. Während links die Stoßkaskaden (rot) dominieren, bildet sich rechts ein Track eines angeregten elektronischen Systems (blau). (Used with permission of IOP Publishing, Ltd, from [50]; permission conveyed through Copyright Clearance Center, Inc.)

Im Modell von Lindhard wird ein linearer Zusammenhang zwischen Geschwindigkeit des Projektils und dem elektronischen Bremsvermögen bestimmt [51]. Es erklärt den Anstieg des elektronischen Bremsvermögens zu größeren Projektilenergien hin, welcher in Abbildung 2-1 zu sehen ist. Die Erklärung in diesem Modell geht von einem freien degenerierten Elektronengas aus, durch das sich das Projektil mit der kinetischen Energie mit $E_{kin} = \frac{1}{2} \cdot m \cdot v^2$ beziehungsweise mit der Geschwindigkeit v bewegt. Der mögliche Energieübertrag steigt hierbei aufgrund des durch die Fermiverteilung beschränkten Phasenraums der am Streuprozess beteiligten Elektronen mit der Geschwindigkeit des Projektils an gemäß

$$\left(\frac{dE}{dx}\right)_e \propto v \propto \sqrt{E_{kin}}. \quad (2-15)$$

Das Modell von Bethe hingegen kann den Abfall des elektronischen Bremsvermögens zu hohen kinetischen Projektilenergien hin anhand des abnehmenden Streuquerschnitts erklären. Der Verlauf des Querschnitts und damit des Bremsvermögens weist dabei die folgende Proportionalität auf

$$\left(\frac{dE}{dx}\right)_e \propto \frac{\ln(E)}{E}. \quad (2-16)$$

Die Überlegungen von Bethe basieren auf der Bornschen Streutheorie, welche die Wechselwirkungen weitgehend wellenmechanisch betrachtet [52].

Die elektronische Anregung und vor allem der Transport der durch das Projektil erzeugten Anregung im Festkörper ist generell stark beeinflusst von dem bestrahlten Material, je nachdem ob es sich um

Metalle, Oxide oder ionische Kristalle handelt. Demnach ist es sinnvoll, diese getrennt zu betrachten [27]. Weiterhin wurde bis zu diesem Punkt die potenzielle Energie des Primärteilchens durch seinen eigenen Ladungszustand nicht betrachtet, sie soll nun der Vollständigkeit halber im folgenden Kapitel eingeführt werden.

2.1.3 Potenzielle Energie der Primärionen

Für die Wechselwirkung eines Primärions mit einem Festkörper spielt nicht nur dessen kinetische Energie eine Rolle, auch seine Ladung und die damit verbundene potenzielle Energie haben Einfluss auf die Wechselwirkung des Primärions mit der Probe.

Als Abschätzung für die Auswirkung des Ladungszustandes sollen hier Rechnungen mit dem Programm CASP (Convolution Approximation For Swift Particles) dienen. Dieses berücksichtigt im Gegensatz zu SRIM den Ladungszustand des Projektils (SRIM nimmt immer den Gleichgewichtsladungszustand an). Die Rechnungen wurden unter Verwendung von CASP 6.0 mit den Standardparametern (UCA-Modell und „charge-state-scan“ als screening function) durchgeführt [53]. Unter der Annahme von Indium als Probensystem mit $3.83 \cdot 10^{22}$ Atomen pro Kubikzentimeter [54], ergeben sich die in Tabelle 2-1 aufgeführten Werte für das jeweilige Bremsvermögen der Projektile in den verwendeten Ladungszuständen. Sowohl für Ca als auch für Au zeigt sich bei den in dieser Arbeit verwendeten Ladungszuständen nahezu eine Verdopplung der Stopping Power für die näherungsweise Verdopplung der Ladung des Projektils.

Tabelle 2-1: Mit CASP berechnete Stopping Power für verschiedene Projektile mit Indium als Target Material.

Primärion	Ca ¹⁰⁺	Ca ¹⁹⁺	Au ²⁶⁺	Au ⁵⁴⁺
Stopping Power in keV/nm	4.1	7.4	22	43

Dabei muss im Prinzip auch beachtet werden, dass sich der Ladungszustand des Primärteilchens beim Durchflug einer Probe einem Gleichgewichtsladungszustand annähert [55]. Dieser ist abhängig von der Art des Projektils und der Probe und liegt laut CASP (Schiwietz, Grande) bei dem hier betrachteten Beispiel bei ca. Ca¹⁷⁺ und Au⁵¹⁺. Somit liefert der hier gewählte Ansatz nur oberflächennah eine gute Abschätzung.

Berechnet man die Stopping Power mit CASP für den Gleichgewichtsladungszustand für den Beschuss von Indium, so ergibt sich für Ca-Beschuss eine Stopping Power von 6.2 keV/nm und für den Au-Beschuss 40 keV/nm. Für dieselben Bedingungen liefert SRIM ein elektronisches Bremsvermögen von 7.3 keV/nm für Ca-Beschuss und 40 keV/nm für Au-Beschuss. Somit zeigt sich eine gute Übereinstimmung der beiden Programme für Gold-Beschuss von Indium, während sich für Ca-Beschuss Abweichungen zeigen (vgl. auch [56]).

2.2 Theorien zu der Zerstäubung von Festkörpern

In diesem Kapitel sollen verschiedene Theorien zur Beschreibung der Zerstäubung von Teilchen, insbesondere im Hinblick auf Energie- bzw. Geschwindigkeitsverteilungen der Sekundärteilchen, vorgestellt werden. Die einzelnen Modelle lassen sich zumeist nicht klar voneinander trennen, daher ist die verwendete Einteilung durch Unterkapitel lediglich als Orientierung in Bezug auf die verschiedenen Modellansätze gedacht.

2.2.1 keV: Thompson-Modell

Die sogenannte Thompson-Verteilung lieferte eine Beschreibung für die Geschwindigkeitsverteilung zerstäubter Sekundärteilchen unter keV-Beschuss. Sie liefert gute Übereinstimmungen mit experimentellen Daten [57]. Thompson führte experimentelle Untersuchungen zur Energieverteilung

zerstäubter Teilchen durch und entwickelte im Anschluss ein theoretisches Modell, um diese zu beschreiben. Die Theorie basiert auf Stößen zwischen einzelnen Atomen, und Stoßkaskaden, wie sie zuvor in Kapitel 2.1.1 beschrieben wurden, und unter Annahmen einiger Näherungen. So wurde beispielsweise angenommen, dass die Oberflächenbindungsenergie E_b der emittierten Teilchen unabhängig von der Geschwindigkeit des zerstäubten Teilchens ist. Für den emissionsenergie- und winkeldifferentiellen Fluss zerstäubter Teilchen gilt nach Thompson [57]:

$$j(E, \phi) d\Omega dE \propto \cos(\phi) \cdot E \cdot \frac{\left\{1 - \sqrt{\frac{E + E_b}{\Lambda E_1}}\right\}}{(E + E_b)^3} d\Omega dE \quad (2-17)$$

mit Emissionswinkel ϕ , Energieintervall dE , Raumwinkelement $d\Omega$ in das zerstäubt wird, Projektilenergie E_1 , $\Lambda = T_m/E_1$ und Bindungsenergie E_b . Unter der oft berechtigten Annahme, dass die Summe aus Bindungsenergie E_b und betrachteter Energie gesputterter Teilchen E wesentlich kleiner ist als die maximale durch ein Projektil übertragbare Energie T_m , ist der Term in der geschweiften Klammer näherungsweise eins und somit zu vernachlässigen.

Eine allgemeinere Formel für den Fluss zerstäubter Teilchen j kann unter Berücksichtigung des Parameters m des Wechselwirkungspotentials (Kapitel 2.1.1) hergeleitet werden [10]:

$$j(E) \propto \frac{E}{(E + U)^{3-2m}} \cdot \quad (2-18)$$

Dabei wird beim Verlassen des Festkörpers bei der Geschwindigkeitskomponente senkrecht zur Oberfläche die planare Oberflächenbarriere U mitberücksichtigt, bei Komponenten parallel zur Oberfläche nicht. Die Rolle des Parameters U entspricht dabei der Bindungsenergie E_B im Thompson-Modell, und die Verteilung (2-17) ist dann der Spezialfall dieser Formel für kleine Projektilenergien, also $m = 0$ (vgl. Kapitel 2.1.1).

Beiden Modellen gemeinsam ist die Problematik der Bedeutung des Bindungsparameters E_b bzw. U . Oft wird hierzu in 1. Näherung der thermodynamische Wert der Sublimationsenergie U_s der beschossenen Probe eingesetzt, diese Näherung ist allerdings aufgrund der sehr kurzen Zeitskala der Teilchenemission (< 1 ps) nicht berechtigt. Die Größen E_b bzw. U werden daher in der Regel als Fit-Parameter betrachtet, deren Wert im Prinzip aus dem Vergleich mit experimentell ermittelten Energieverteilungen bestimmt werden kann [58]. Aufgrund der relativ großen Ungenauigkeit der entsprechenden publizierten Experimente ergibt sich hier jedoch kein geschlossenes Bild [59].

2.2.2 keV: Spike-Regime

Die Beschreibung im Spike-Regime kann zumeist dann angewendet werden, wenn viel Energie auf einen kleinen Bereich übertragen wird. Dieser Bereich kann durch eine hohe kinetische Energie monoatomarer Projektile oder durch Clusterbeschuss erreicht werden. Während im Bereich der linearen Stoßkaskade angenommen wird, dass nur Stöße zwischen einem ruhenden und einem sich bewegenden Atom stattfinden, befinden sich im sogenannten Spike-Volumen die meisten Atomkerne in Bewegung [60]. Es gibt verschiedene Modellansätze, um die Wechselwirkungen zu beschreiben. Zwei davon sollen hier beispielhaft vorgestellt werden. Zunächst wird der Ansatz einer Molekulardynamik-Simulation zu dem Beschuss eines Festkörpers mit C_{60} -Clustern vorgestellt. Bei einer solchen MD-Simulation wird eine numerische Integration der gekoppelten (klassischen) Bewegungsgleichungen aller Teilchen unter Annahme eines parametrisierten Wechselwirkungspotentials zwischen den Teilchen durchgeführt, um Kenntnisse über Teilchenbewegung und -emission zu gewinnen. Anschließend wird ein allgemeines mathematisches Modell zur Beschreibung des Spike-Zerstäubungsprozesses beschrieben.

Den anschaulichen Vergleich zwischen monoatomaren Projektilen und Clustern soll hier eine MD-Simulation von Postawa et al liefern. Diese ist in Abbildung 2-3 zu sehen. Es wurde mittels numerischer Simulation der Beschuss einer Ag(111)-Oberfläche mit einem einzelnen Galliumatom und einem C₆₀-Cluster verglichen. Dabei haben beide Projektilen eine kinetische Energie von 15 keV. Zu erkennen ist, dass das einzelne Primärion tiefer in den Festkörper eindringt und dabei tiefer liegende Schichten beeinflusst. Der C₆₀-Cluster hingegen deponiert einen großen Teil der Energie in oberflächennahen Bereichen, tiefer liegende Schichten sind weniger betroffen. Gleichzeitig wird die Energie durch das C₆₀-Projektile derart konzentriert deponiert, dass eine wesentlich höhere Zerstäubungsausbeute zu beobachten ist. Die Simulation zeigt auch eine Verschiebung der kinetischen Energieverteilung zerstäubter Silberatome hin zu kleineren Energien bei Clusterbeschuss, was auch in experimentellen Messungen beobachtet werden konnte [38].

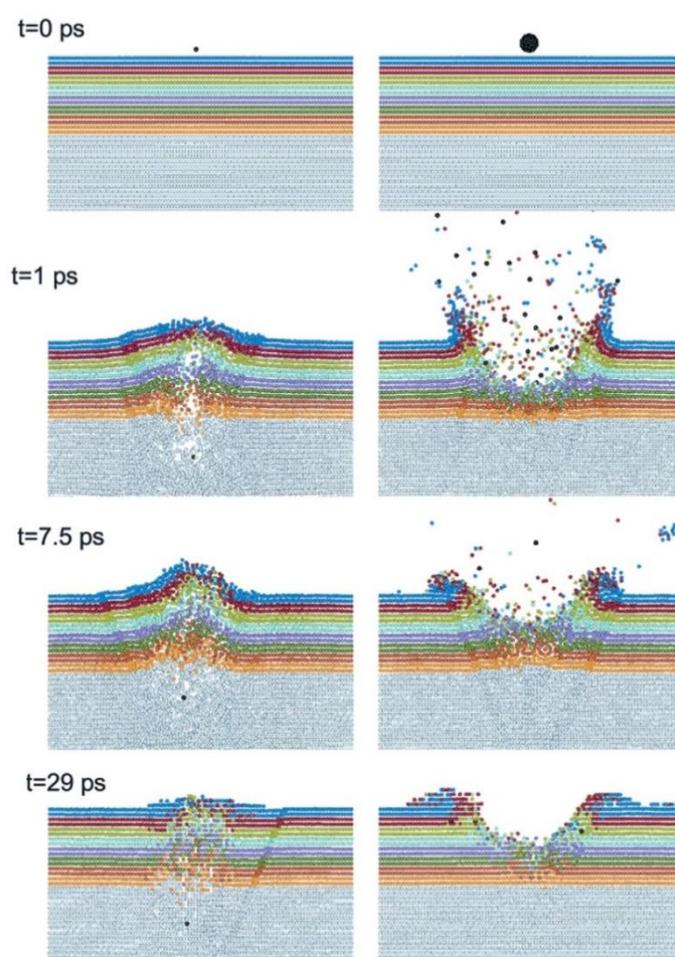


Abbildung 2-3: Vergleich zwischen monoatomarem 15 keV Ga-Beschuss und 15 keV C₆₀-Clusterbeschuss einer Ag(111)-Oberfläche. Die Abbildungen stellen Schnappschüsse der in einer MD-Simulation berechneten Teilchenpositionen zu verschiedenen Zeitpunkten nach dem Projektileinschlag auf die Oberfläche dar. (Reprinted with permission from [38]. Copyright 2004 American Chemical Society.)

Das Modell von Sigmund und Claussen [49] beschreibt allgemein einen sogenannten „Thermal“-Spike-Zerstäubungsprozess. Zur Beschreibung der Teilchenbewegung wird dabei von einer lokal stark erhöhten Temperatur des Festkörpers ausgegangen. Die Berechnungen von Sigmund und Claussen gehen dabei von einem zylinderförmigen Spike-Volumen und einer thermischen Diffusion der Anregungsenergie aus, welche proportional zur Wurzel der Temperatur verläuft [49]. Die Stöße zwischen Atomen werden weiterhin als elastisch angenommen und zur Berechnung der Austrittsarbeit

Y_{lin} in (2-14) herangezogen. Die solcherart berechnete Dichte der im Festkörper deponierten kinetischen Energie wird zunächst in eine Temperatur umgerechnet, deren räumliche und zeitliche Entwicklung dann anhand einer Wärmeleitgleichung berechnet wird. Die Teilchenemission wird in diesem Modell als quasi-thermische Verdampfung behandelt und zur Berechnung des Spike-Anteils Y_{spike} der Ausbeute in (2-14) herangezogen. Der Parameter T beschreibt dabei die aus dem nuklearen Bremsvermögen berechnete Starttemperatur zum Einschlagszeitpunkt in einem Track-Volumen um den Einschlagsort, dessen Radius ebenfalls einen der Parameter des Modells darstellt. Das Modell liefert beispielsweise eine gute Übereinstimmung mit den experimentellen Daten für den Beschuss einer Silber-Probe mit Antimon (also dem Beschuss mit schweren Ionen). Die Energieverteilung nach Sigmund-Claussen lautet dabei (Formel aus [19], basierend auf [49]):

$$f(E) \propto \frac{E}{(E + U)^4} \cdot g\left(\frac{E + U}{k_b \cdot T}\right) \quad (2-19)$$

mit $g(x) = (1 + x + 0.5 \cdot x^2) \cdot e^{-x}$. Es ist allerdings zu beachten, dass bereits Energieverteilungen unter Clusterbeschuss gemessen wurden, die diesem Modell widersprechen [61]. Bei den experimentellen Messungen erschienen die Energieverteilungen im Vergleich zu der hier angegebenen Formel eher zu kleineren Energien hin verschoben. Aufgrund dessen wird in [61] eine Beschreibung mit dem sog. Gas-Flow-Modell vorgeschlagen.

2.2.3 Gas-Flow-Modell

Eine hydrodynamische Beschreibung der Teilchenemission unter Spike-Bedingungen wurde von Urbassek et al. entwickelt [62]. Dieses Modell setzt bei der Tatsache an, dass mit der durch den Ionenbeschuss deponierten Energie die kritische Temperatur des beschossenen Festkörpers lokal überschritten wird, wodurch das Probenmaterial an dieser Stelle praktisch instantan gasförmig wird und sich das dadurch entstehende, auf Festkörperdichte komprimierte Gas explosionsartig in das umgebende Vakuum ausdehnt. Dies führt zu einer erhöhten Zerstäubungsausbeute. Im Modellsystem einer kollisionsfreien Molekularbewegung lassen sich in diesem Modell Rückschlüsse über Zerstäubungsausbeuten und die Energieverteilungen zerstäubter Teilchen treffen.

Der Vergleich mit experimentellen Daten zeigt, dass die Energieverteilungen zerstäubter Teilchen, insbesondere der niederenergetische Anteil, gut mit dem Modell beschrieben werden können, wenn zum Beispiel kondensierte Gase mit sehr kleiner Sublimationsenergie beschossen werden. Auch bei dem Beschuss von Indium mit Goldprojektilen liefert das Modell gute Übereinstimmungen [61].

Das Modell kann also im Prinzip realistische Energieverteilungen beschreiben, welche relativ gut mit entsprechenden experimentellen Daten übereinstimmen, liefert jedoch eine relativ komplizierte Formel mit vielen Parametern. Diese wird im Anhang 8.1 beschrieben und soll hier nicht weiter im Detail diskutiert werden.

2.2.4 MeV: (inelastic) Thermal Spike

Parallel zum Spike-Regime im keV-Bereich findet sich im MeV-Bereich ebenfalls ein begrenzter Bereich, in dem die Anregung zunächst stattfindet. Außerdem zeigen Simulationen, dass die Beschreibung einer Sigmund-Claussen-Verteilung auch für den MeV-Beschuss angewendet werden kann (vgl. [63] bzw. Kapitel 2.2.6). Zur Abgrenzung mit dem rein kinetisch induzierten Thermal-Spike-Modell, welches zuvor beschrieben wurde, wird das hier vorgestellte Modell auch als inelastic-Thermal-Spike-Modell (i-TS-Modell) bezeichnet [64], da die primäre Anregung über das Elektronensystem des Festkörpers erfolgt.

Wie in Kapitel 2.1.2 beschrieben, wird bei theoretischen Modellen zum SHI-Beschuss zumeist davon ausgegangen, dass eine Anregung des elektronischen Systems auf einem zylinderförmigen „Track“

stattfindet (vgl. Abbildung 2-2). Das Projektil dringt dabei tief in die Probe ein [50]. Innerhalb einiger hundert Femtosekunden thermalisiert sich das elektronische System und kann somit zunächst mit einer lokal erhöhten Elektronentemperatur T_e beschrieben werden [65]. Bis zu diesem Zeitpunkt ist die Anregung der Gitteratome noch klein. Die Energie des elektronischen Systems kann mittels Elektron-Phonon-Kopplung an die Atome des beschossenen Festkörpers weitergegeben werden [66]. Für die Beschreibung dieses Übertrags wird eine zweite Temperatur definiert, die Gittertemperatur T_g . Man spricht dann auch von einem Zwei-Temperatur-Modell. Beide Temperaturen sind orts- und zeitabhängig. Ihr zeitliches Verhalten kann mit Hilfe zweier gekoppelter Wärmeleitungsgleichungen beschrieben werden. Diese können in zylindrischer Geometrie angegeben werden als [27]:

$$C_e(T_e(r, t)) \frac{\partial T_e(r, t)}{\partial t} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left[r K_e [T_e(r, t)] \frac{\partial T_e(r, t)}{\partial r} \right] - g (T_e(r, t) - T_g(r, t)) + A(r, t) \quad (2-20)$$

und

$$C_g(T_g(r, t)) \frac{\partial T_g(r, t)}{\partial t} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left[r K_g [T_g(r, t)] \frac{\partial T_g(r, t)}{\partial r} \right] + g (T_e(r, t) - T_g(r, t)) \quad (2-21)$$

mit den spezifischen Wärmekapazitäten $C_{e,g}$ und den Temperaturleitfähigkeiten $K_{e,g}$ des elektronischen Systems bzw. des Atomgitters. Die Elektron-Phonon-Kopplung wird mit der Kopplungskonstanten g realisiert. $A(r, t)$ beschreibt die Energiedichte, welche durch das eintreffende Ion an das elektronische System übertragen wird. Zu Beginn der Berechnung ist also die Temperatur im elektronischen System höher als im Atomgitter. Durch die Kopplung wird nun die Energie nach und nach an das Atomgitter übertragen. Das schnelle Aufheizen auf der Pikosekunden-Zeitskala kann bis zum lokalen Schmelzen oder Verdampfen der Probe führen und damit einen Teil der in Experimenten beobachteten Materialmodifikationen unter Ionenbeschuss erklären. Offensichtlich sind die Effekte sehr stark materialabhängig. Bei Materialien mit einer guten elektronischen Wärmeleitfähigkeit kühlt das elektronische System viel schneller ab. Bei vergleichbarer Kopplungskonstante kann so weniger Energie an die Gitteratome des Festkörpers übertragen werden. Bei Metallen kann dies sogar so weit gehen, dass die Gitteratome nach einer gewissen Zeit wärmer sind als das elektronische System, weil letzteres seine Energie nach dem ursprünglichen Aufheizen schneller im Volumen des Festkörpers verteilt [43].

Während das inelastic-Thermal-Spike-Modell in der Lage ist, viele der beobachteten Materialveränderungen, wie die Entstehung sogenannter Tracks, zu erklären, wurde es bislang eher weniger in Bezug auf die Zerstäubung von Festkörpern angewendet und entwickelt. Insbesondere systematische Vorhersagen bezüglich der Energieverteilungen zerstäubter Teilchen mit diesem Modell fehlen. Der Vergleich experimenteller Daten mit dem i-TS-Modell zeigte die schon erwähnte starke Materialabhängigkeit der elektronischen Wechselwirkung. Dabei ließen sich teilweise erst nach Anpassungen an das jeweilige Material und unter Annahme unrealistischer Sublimationsenergien die experimentell beobachteten Zerstäubungsausbeuten nachbilden [43]. Zur besseren Beschreibung wird auch angeregt, hydrodynamische Prozesse zu berücksichtigen. Es gibt noch weitere Beschreibungsmodelle, welche im Folgenden kurz vorgestellt werden sollen.

2.2.5 MeV: Coulomb-Explosion

Das Modell der Coulomb-Explosion geht davon aus, dass durch den SHI-Beschuss ein Track generiert wird, in dem die Elektronendichte signifikant verringert ist. Grund dafür sind die durch den Beschuss angeregten Elektronen, welche sich von dem Track entfernen. Die so zurückbleibenden ionisierten Atome des Gitters erhalten dann aufgrund ihrer gegenseitigen Abstoßung kinetische Energie [50, 67]. Das Ausmaß der atomaren Bewegung hängt dann davon ab, wie lange es dauert, bis die Elektronen in

den Trackbereich zurückkehren. Bei Isolatoren dauert dies vergleichsweise lange, verursacht dort also viel Bewegung im nuklearen System. Im Gegensatz dazu kehren die Elektronen bei Metallen vergleichsweise schnell zurück, was zu weniger Atombewegung führt. Dieser Ansatz passt zu den Beobachtungen, dass eine Track-Formation mit dem elektrischen Widerstand gekoppelt zu sein scheint, wobei gut leitfähige Materialien eher keine Tracks ausbilden [68]. Auch hier fehlen jedoch wieder systematische Vorhersagen der Energieverteilungen emittierter Teilchen.

Ein Vergleich des Thermal-Spike-Modells mit dem Coulomb-Explosionsmodell in Bezug auf die Zerstäubung von Material wurde von Bringa et al. [69] mittels Molekulardynamiksimulationen durchgeführt. Es zeigte sich, dass die Modelle nicht als konkurrierend angesehen werden müssten, sondern einige Ähnlichkeiten aufweisen. So sorgt auch das Coulomb-Explosionsmodell für eine lokale Temperaturerhöhung, einen Spike, wie er auch im Zwei-Temperatur-Modell angenommen wird. Dies gilt insbesondere für hohe Primärionenenergien [69].

2.2.6 MeV: Simulation

Um die Wechselwirkung von schnellen schweren Ionen mit einem Festkörper zu beschreiben, wurden die dabei ablaufenden Prozesse auf verschiedene Arten simuliert. Dies ist auch bei den zuvor vorgestellten Modellen fast immer notwendig, denn rein analytische Ausdrücke sind je nach Fragestellung oft nicht ausreichend. Die Simulationen finden unter anderem mittels Molekulardynamik-Computersimulation statt [63, 70-72]. Eine vollständige Simulation erfordert dabei aufgrund der unterschiedlichen Zeitskalen eine Kombination mehrerer Ansätze. So kann die Anregung des Elektronensystems und die anschließende Thermalisierung zum Beispiel mit einem Monte-Carlo-Verfahren realisiert werden (verwendet z. B. von Medvedev et al. [65, 73]). Anschließend wird die Anregung des Gitters mit einem Zwei-Temperatur-Modell umgesetzt, welches die Elektron-Phonon-Kopplung anhand von Parametrisierungen beschreibt [74]. Zuletzt erfolgt die MD-Beschreibung der Atombewegung unter Einsatz des orts- und zeitabhängigen Energieeintrags aus dem Zwei-Temperatur-Modell. So wird zum Beispiel von Duffy et al. eine dauerhafte Kopplung beider Systeme verwendet [71]. Als Näherung für diesen Prozess wird auch oft die Temperaturverteilung im Atomgitter zu einem bestimmten Zeitpunkt als Anfangsbedingung für die MD-Simulation genutzt (z. B. von Bringa et al. [75]). Hier werden im Folgenden noch zwei ausgewählte Ansätze zur Simulation näher beschrieben.

Ein Beispiel für eine solche Analyse ist die Arbeit von Kucharczyk et al. [63]. Hier wurde für die Wechselwirkung angenommen, dass durch den SHI-Beschuss ein zylinderförmiger Track in der Probe angeregt wird. Dies ist in Übereinstimmung mit [76]. Es wird in einem ersten Schritt die Energie verteilt, indem jedes Atom im Track die gleiche Energie erhält, wobei die Bewegung in zufällig verteilte Richtungen gerichtet ist. In einem zweiten Schritt werden die Energien gemäß einer Maxwell-Boltzmann-Verteilung (also der thermischen Energieverteilung in einem idealen Gas) den Atomen zugeordnet, welche über eine Gittertemperatur charakterisiert wird. Zielsetzung war dabei, eine Abschätzung zu ermöglichen, wie viel Gitteranregung benötigt wird, um die experimentellen Zerstäubungsausbeuten zu erklären. Betrachtet wurde im Gegensatz zu vielen anderen Simulationen auch die Tiefe, aus der das zerstäubte Material stammt, sowie dessen Zusammensetzung (Atome und Cluster) und kinetische Energie- und Winkelverteilungen. Exemplarisch wurde dieser Ansatz für einen Silber(111)-Kristall betrachtet. In den Simulationen stieg die Zerstäubungsausbeute quadratisch mit der im Gitter deponierten Energie, in Übereinstimmung mit [75]. Zusätzlich wurde der Beschuss des Silber-Kristalls mit 5 keV Silberatomen simuliert. Dies ermöglichte den direkten Vergleich der beiden Mechanismen. Es zeigt sich für dieses Modellsystem, dass die Energieverteilung unter keV-Beschuss wesentlich breiter ist als die mit der zylinderförmigen Anregung berechnete, welche SHI-Beschuss entsprechen würde. Dabei fällt die simulierte Verteilung unter keV-Beschuss etwas schneller zu hohen Energien hin ab, als es nach Thompson zu erwarten wäre. Die SHI induzierte Verteilung folgt hingegen

gut dem Modell von Sigmund und Claussen für die Emission von Teilchen unter Thermal-Spike-Bedingungen, siehe Formel (2-19). Das ist insofern nicht verwunderlich, da in beiden Fällen eine zylinderförmige Anregung angenommen wurde, welche hauptsächlich im Bereich der Oberfläche zur Zerstäubung führen kann.

Eine detailliertere Beschreibung wird von Khara et al. verwendet [74]. Hier wird in einer Zwei-Temperatur-Modell-Molekulardynamiksimulation die Wechselwirkung zwischen elektronischem und nuklearem System berücksichtigt. Der Energietransfer vom Elektronensystem ins Gitter wird hierbei über die parametrisierte Elektron-Phonon-Kopplung im Zwei-Temperatur-Modell behandelt. Die atomare Bewegung koppelt dann mit einem Langevin-Mechanismus an die lokale Elektronentemperatur. Andererseits kann die Energie zurück von den Atomen an die Elektronen mittels elektronischer Reibung übertragen werden. Die Simulationen liefern eine Erklärung für die kleineren Track-Radien, welche bei Halbleitern und Isolatoren experimentell beobachtet werden. Das Vorgehen ermöglicht allerdings nicht zwangsläufig eine genauere Betrachtung der Zerstäubungsprozesse, da die Energieverteilungsmechanismen nicht zwingend einen Einfluss auf die Zerstäubung haben, sondern eher die Menge der deponierte Energie an sich [63].

2.3 Ionisierungswahrscheinlichkeit

In dieser Arbeit werden hauptsächlich zerstäubte Neutralteilchen betrachtet, die mit Hilfe eines Lasers nachionisiert werden. Daher wird in dieser Arbeit kein großer Fokus auf die Sekundärionenbildung gelegt, sondern nur ein kurzer Überblick in diesem Kapitel gegeben. Generell kann der Sekundärionenstrom einer Teilchenspezies m beschrieben werden als [33]:

$$I_m \propto I_p \cdot Y_m \cdot \alpha_m^+ \cdot \theta_m. \quad (2-22)$$

Er ist somit proportional zu dem Primärionenstrom I_p , der entsprechenden Zerstäubungsausbeute Y_m , der Ionisierungswahrscheinlichkeit α^+ und der Konzentration der betrachteten Teilchenspezies θ_m . Dabei ist insbesondere die Ionisierungswahrscheinlichkeit α_m^+ stark von der chemischen Umgebung der Oberfläche abhängig (Matrixeffekt) [33], was tatsächliche quantitative Untersuchungen erschwert. Hinzu kommt, dass zumeist nur ein Bruchteil der zerstäubten Teilchen geladen ist (d.h. $\alpha_m^+ \ll 1$) [33-35]. Somit macht es Sinn, auch oder sogar vorrangig, Sekundärneutralteilchen zu betrachten. Das hier dafür verwendete Vorgehen der Laser-Nachionisation wird im folgenden Teilkapitel beschrieben.

2.4 Laser-Nachionisation

Mit der in dieser Arbeit verwendeten Flugzeitmassenspektrometrie (vgl. Kapitel 2.5) können prinzipiell nur geladene zerstäubte Teilchen detektiert werden. Da nur ein Bruchteil der durch Ionenbeschuss zerstäubten Teilchen Ionen sind (vgl. Formel (2-22)), ist eine Methode zur Nachionisation der zerstäubten Neutralteilchen sinnvoll und für die in dieser Arbeit verwendete Methode zur Geschwindigkeitsbestimmung sogar zwingend notwendig. Die Nachionisation wird hier mittels Photoionisation durch einen intensiven Laserpuls realisiert. Dabei werden durch die einfallenden Photonen Elektronen von den Sekundärteilchen gelöst, wodurch sie eine positive (-re) Ladung erhalten. Die Laser-Nachionisations-Methoden lassen sich dabei in drei Bereiche unterteilen, welche im Folgenden vorgestellt werden.

2.4.1 Einphotonen-Ionisation

Bei der Einphotonen-Ionisation („single photon ionisation“, SPI) besitzt ein einzelnes Photon genug Energie, um einem Elektron das Verlassen des Sekundärteilchens zu ermöglichen. Die Photonenenergie ist also größer als die Ionisierungsenergie, welche typischerweise im ein bis unteren zweistelligen Elektronenvoltbereich liegt. Deshalb werden UV- oder VUV-Laser (ultraviolett bzw.

vakuultraviolett) aufgrund ihrer vergleichsweise hohen Photonenenergie für die Einphotonenionisation verwendet, um so möglichst viele Teilchenspezies mittels SPI ionisieren zu können. Schematisch ist der Ionisationsprozess in Abbildung 2-4 (a) dargestellt. Die Ionisierungsrate R_i lässt sich dabei beschreiben als [7]:

$$R_i = I_L \cdot \sigma_i \quad (2-23)$$

mit Photonenflussdichte I_L und Photoionisierungsquerschnitt σ_i . Die Photonenflussdichte setzt sich zusammen aus der Laserleistungsdichte P_L und der Photonenenergie $h \cdot \nu$ zu $I_L = P_L \cdot h^{-1} \cdot \nu^{-1}$. Wenn der Laser gepulst verwendet wird, ist die Leistungsdichte zeitabhängig und es muss über den Laserpuls integriert werden. Für einen zeitlich rechteckigen Laserpuls der Dauer t lässt sich die Photoionisationswahrscheinlichkeit p_i schreiben als

$$p_i = \frac{\sigma_i}{\sigma_a} \cdot (1 - \exp(-\sigma_a \cdot I_L \cdot t_i)) \quad (2-24)$$

mit Einzelphotonen-Absorptionsquerschnitt σ_a und effektiver Wechselwirkungszeit bzw. Laserpulsdauer t_i . Für Atome gilt dabei $\sigma_i = \sigma_a$, das heißt die Absorption eines Photons geht immer mit der Ionisation einher. Für Moleküle hingegen gilt $\sigma_i < \sigma_a$ aufgrund photoinduzierter (1-Photon) Fragmentierung. In diesem Fall bezeichnet $\sigma_i \cdot \sigma_a^{-1}$ die sogenannte „Branching Ratio“ für die Photoionisation des intakten Moleküls.

Für kleine Photonenflussdichten I_L ist die Photoionisationswahrscheinlichkeit nahezu proportional zu I_L , während sie für hohe Photonenflussdichten näherungsweise konstant ist. Letzteres wird auch als Sättigung bezeichnet, das bedeutet, dass durch eine weitere Erhöhung der Photonenflussdichte nicht mehr Teilchen ionisiert werden können.

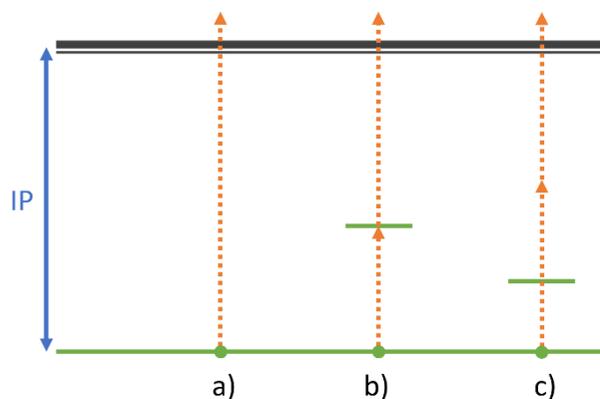


Abbildung 2-4: Schematische Darstellung der Einphotonen-ionisation (a), der resonanten Mehrphotonen-ionisation (b) und der nicht-resonanten Mehrphotonen-ionisation (c). Elektronische Zustände sind grün eingezeichnet, Elektronen als grüne Punkte. Durch Absorption von Photonen passend zu den orange dargestellten Energiedifferenzen können die Elektronen das Ionisationspotential IP überwinden und aus dem Atom ins Vakuum gelangen. Die Länge der Pfeile stellt hierbei die Photonenenergie dar. Orientiert an [7].

2.4.2 Multiphotonen-ionisation

Bei der Multiphotonen-ionisation reicht die Energie eines einzelnen Photons nicht aus, um ein Teilchen zu ionisieren, es müssen daher mehrere Photonen absorbiert werden. Sie lässt sich unterteilen in die resonanzverstärkte und die nicht-resonanzverstärkte Ionisation, was schematisch in Abbildung 2-4 (b) und (c) dargestellt ist.

Bei der resonanzverstärkten Multiphotonen-ionisation ist die Photonenenergie so gewählt, dass das Elektron genau auf einen erlaubten atomaren Zustand gehoben wird, und von dort aus weiter in den

Vakuumpotential ionisiert werden kann. Sie setzt somit zumeist präzise einstellbare Laserwellenlängen voraus. Da dieser Effekt hier nicht explizit ausgenutzt wurde, wird dieser Fall hier nicht weiter behandelt.

Bei der nicht-resonanzverstärkten Multiphotonen-Ionisation wird kein atomarer Zustand durch die Anregung erreicht. Analog zum vorherigen Teilkapitel lässt sich dann die Photoionisationswahrscheinlichkeit beschreiben als (vgl. [7])

$$p_i = 1 - \exp(-\sigma_i^{(n)} \cdot \{I_L\}^n \cdot t_i). \quad (2-25)$$

Dabei ist die effektive Wechselwirkungszeit nun $t_i = \int F(t)^n dt$ mit dem zeitlichen Laserpulsprofil $F(t)$ und $\sigma_i^{(n)}$ ein generalisierter Querschnitt, der sich aus den einzelnen Querschnitten und deren Zustands-Lebensdauern ergibt (zuvor in (2-24) wurde ein zeitlich rechteckiger Laserpuls vorausgesetzt). Es werden also mindestens n Photonen benötigt, um ein Elektron in das Vakuumniveau zu heben.

Für sehr hohe Laserintensitäten findet ein Übergang zu der im folgenden Teilkapitel vorgestellten Hochfeld-Ionisation statt.

2.4.3 Hochfeld-Ionisation

Wenn für sehr hohe Laserintensitäten das durch die Laserstrahlung erzeugte elektrische Feld vergleichbar wird mit den intraatomaren Feldern, welche die Valenzelektronen an den Kern binden, spricht man von der Tunnelionisation oder auch Hochfeld-Ionisation. Das Coulomb-Potential zwischen Ionenrumpf und Elektronen wird hierbei so stark beeinflusst, dass das Elektron heraustunneln kann. Dies ist anschaulich in Abbildung 2-5 dargestellt.

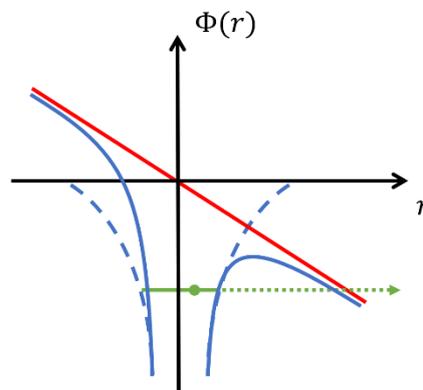


Abbildung 2-5: Schematische Darstellung der Tunnelionisation. Rot eingezeichnet ist das elektrische Feld, welches mit dem blau unterbrochen dargestellten atomaren Potential überlagert das blau durchgehend gezeichnete effektive Potential ergibt. Grün dargestellt ist ein Niveau des Elektrons und grün-gestrichelt ist das Heraustunneln des Elektrons eingezeichnet. Skizze orientiert an [7].

Mit dem Keldysh Parameter γ lässt sich abschätzen, welche Rolle dieser Ionisierungsprozess spielt. Er lautet

$$\gamma = \sqrt{\frac{IP}{2 \cdot U_p}} \quad (2-26)$$

mit dem Ionisationspotential IP des zu ionisierenden Teilchens [77]. Dabei ist U_p das sogenannte Ponderomotive Potential

$$U_p = \frac{e^2 \cdot E_0^2}{4 \cdot m_e \cdot \omega^2} \quad (2-27)$$

mit Elektronenladung e , Elektronenmasse m_e , Kreisfrequenz des elektrischen Feldes ω und Laserfeldamplitude E_0 [78]. Ein Wert von $\gamma \leq 1$ zeigt an, dass Tunnelionisation mit merklicher Effizienz stattfindet [7]. Bei $\gamma > 1$ findet eher eine Multiphotonen-Ionisation statt.

Eine Maß, wie groß der zur Ionisation von Teilchen relevante Bereich entlang der Ausbreitungsrichtung des fokussierten Laserstrahls ist, kann für im Profil senkrecht zur Strahlrichtung gaußförmige Laserprofile mit der Rayleigh Länge vorgenommen werden. Sie ist definiert als der Abstand zum Strahlfokus, bei dem der Strahlradius um den Faktor $\sqrt{2}$ verbreitert ist. Die Rayleigh Länge ergibt sich laut [79] zu

$$z_R = \frac{\pi \cdot w_0^2}{\lambda} \quad (2-28)$$

mit Strahltaile w_0 und Wellenlänge λ . Abbildung 2-6 zeigt diese Definition schematisch. Diese Beschreibung wird im weiteren Verlauf der Arbeit als Abschätzung des Ionisationsvolumens verwendet, dieses wird somit als zylinderförmig mit einem Radius w_0 und der Länge $2 \cdot z_R$ angenommen.

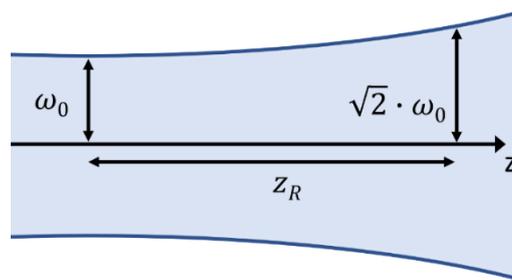


Abbildung 2-6: Schematische Darstellung der Rayleigh Länge z_R . Die Strahltaile beträgt w_0 und das Strahlprofil weitet sich im Abstand z_R auf $\sqrt{2} \cdot w_0$ auf (Skizze orientiert an [79]).

2.5 Flugzeitmassenspektrometrie

Bisher wurde betrachtet, wie Teilchen zerstäubt und Neutralteilchen nachionisiert werden können. Nun soll die in dieser Arbeit verwendete Methode zur Untersuchung des Verhältnisses von Masse zur Ladung von Teilchen veranschaulicht werden. Das Prinzip der Flugzeitmassenspektrometrie (**Time of Flight Mass Spectrometry, ToF-MS**) beruht darauf, geladene Teilchen auf eine definierte kinetische Energie zu beschleunigen und deren Flugzeit für eine bestimmte Strecke zu bestimmen, indem die Teilchen zeitaufgelöst detektiert werden. Aufgrund unterschiedlicher Flugzeiten bei unterschiedlichen Massen lassen sich letztere so bestimmen. Aufgezeichnet wird dabei experimentell ein sogenanntes Massenspektrum, wobei das Signal des Detektors (verursacht durch einzelne Teilchen) über dem Verhältnis von Masse zu Ladung aufgetragen wird (vgl. auch Kapitel 3 und 4.1). Das Vorgehen zur Anwendung der Flugzeitmassenspektrometrie soll im Folgenden zunächst für Sekundärionen schrittweise beschrieben werden, wobei an den relevanten Stellen auch die Möglichkeit der Nachionisation berücksichtigt wird.

Geladene Teilchen werden in einem elektrischen Feld auf eine im Idealfall identische kinetische Energie beschleunigt. Dafür müssen die Ionen eine gleich lange Strecke in dem Beschleunigungsfeld durchlaufen und dürfen nur eine, im Vergleich zur Beschleunigungsenergie, vernachlässigbar kleine

kinetische Eigen-Energieverteilung bzw. Geschwindigkeit nach der Zerstäubung haben. Beides wird hier zunächst angenommen, dann aber im Verlauf des Kapitels kritisch hinterfragt. Das elektrische Feld wird im Folgenden als ebenes Feld eines Kondensators genähert. Auf ein Teilchen mit Ladung Q und Masse m wirkt dort während der sogenannten Extraktion die elektrische Kraft F_{el} , wodurch die geladenen Teilchen in das Flugzeitmassenspektrometer beschleunigt werden. Experimentell wird in dem hier vorgestellten Versuchsaufbau eine Spannung an die Probe angelegt, während das Flugzeitmassenspektrometer geerdet ist. Dementsprechend kann man mit positiven Spannungen positive Ionen in das Spektrometer extrahieren, mit negativen Spannungen negative Ionen. Es gilt dabei für die kinetische Energie der Teilchen nach der Extraktion

$$E_{kin,ext} = Q \cdot U_{ext} = \frac{1}{2} \cdot m \cdot v_{ext}^2 \quad (2-29)$$

mit Beschleunigungsspannung U_{ext} und Geschwindigkeit durch die Beschleunigung v_{ext} . Damit ist die Teilchengeschwindigkeit nach der Extraktion gegeben durch

$$v_{ext} = \sqrt{\frac{2 \cdot Q \cdot U_{ext}}{m}} \quad (2-30)$$

Folgt auf die Beschleunigung durch das Extraktionsfeld eine feldfreie Flugstrecke der Länge l , so ergibt sich für die Flugzeit t_{flug} für diese Strecke

$$t_{flug} = \frac{l}{v} = l \cdot \sqrt{\frac{m}{2 \cdot Q \cdot U_{ext}}} \propto \sqrt{\frac{m}{Q}} \quad (2-31)$$

Bei bekannter Flugzeit kann dieses Verhältnis bestimmt und dadurch Rückschlüsse auf die Teilchenart gezogen werden. Dafür muss das Ende der Flugzeit zeitaufgelöst detektiert werden (umgesetzt beispielsweise wie in Kapitel 3.1.5 beschrieben). Zusätzlich wird ein definierter Startzeitpunkt benötigt, wie beispielsweise der Zeitpunkt der Zerstäubung oder der Zeitpunkt der Teilchenextraktion.

Der Zeitpunkt der Zerstäubung kann als Startzeitpunkt dienen. Auslöser ist dann ein auf die Probe treffender kurzer Ionenpuls, während die Extraktionsspannung dauerhaft angelegt ist. Als Startort der Ionen fungiert dann für Sekundärionen die Festkörperoberfläche und für nachionisierte Sekundärneutralteilchen der Ort der Nachionisation. Um für Sekundärionen eine gute Zeitauflösung des Flugzeitstartpunktes und damit eine gute Massenauflösung zu erhalten, muss der Ionenpuls dabei kurz sein im Verhältnis zu den Flugzeitunterschieden einzelner Massen. Für die nachionisierten Neutralteilchen spielt die Primärpulsdauer keine Rolle, da hier der Startzeitpunkt durch die gepulste Nachionisation bestimmt ist. Die Massenauflösung kann dabei definiert werden als $m \cdot \Delta m^{-1}$ mit Masse m und der Peakbreite (Full Width at Half Maximum, FWHM) Δm des bei der Masse m nachgewiesenen Signals [80-82]. Selbst bei einem beliebig kurzen Anregungspuls (Primär- oder Nachionisation) und beliebig guter Zeitauflösung bei der Detektion ist dennoch eine gewisse Energieunschärfe durch bestehende Eigen-Geschwindigkeiten v_0 der emittierten Teilchen vorhanden. Die mittlere kinetische Energie zerstäubter Teilchen liegt für keV-Beschuss im Bereich von bis zu 10 eV [59]. Im Vergleich dazu hat ein mit den hier zumeist verwendeten 1600 V extrahiertes, einfach geladenes Teilchen nach der Extraktion eine Energie von bis zu 1600 eV. Somit liegt die Energieunschärfe durch die Eigenenergie der Teilchen schätzungsweise bei < 1%.

Alternativ ist es möglich, die Extraktionsspannung nach der Zerstäubung zu schalten. Dann fungiert der Schaltzeitpunkt als Startpunkt der Beschleunigung und die zeitliche Auflösung des Startzeitpunktes ist

definiert durch die Anstiegsflanke der geschalteten Extraktionsspannung. Für den Nachweis nachionisierter Sekundärteilchen bestimmt die Laserposition den Ort, ab dem die gebildeten Photoionen durch das elektrische Extraktionsfeld beeinflusst werden. Zu bedenken ist, dass der Startort für die Extraktion von Sekundärionen dann nicht mehr eindeutig durch die Probenoberfläche definiert ist. Die geladenen Teilchen starten an einem Punkt zwischen Probe und dem Eingang des Flugzeitmassenspektrometers, welcher abhängig von ihrer Geschwindigkeit und dem zeitlichen Abstand zwischen Zerstäubung und Extraktion ist. Problematisch ist dabei, dass sie so unterschiedlich lange Strecken durch das Extraktionsfeld zurücklegen und somit auch auf unterschiedliche Energien beschleunigt werden. Je länger Teilchen durch das elektrische Feld fliegen, bzw. je länger die Strecke ist, die sie in dem Feld zurücklegen, desto höher ist die kinetische Energie. Ein Teilchen kann so im Prinzip Spannungen von knapp über null bis 100 Prozent der Extraktionsspannung durchlaufen, und dementsprechend unterschiedliche Energien durch die Extraktion erhalten. Warum dies bei dem in dieser Arbeit verwendeten Aufbau nicht stört, wird am Ende dieses Teilkapitels näher erläutert.

Jede der zuvor beschriebenen Unterschiede in der kinetischen Energie begrenzt die Massenauflösung des Flugzeitmassenspektrums. Mit der sogenannten Reflektron-Anordnung im ToF-Spektrometer ist es möglich, Teilchen gleicher Masse, aber unterschiedlicher kinetischer Energie und damit unterschiedlicher Geschwindigkeit, zeitlich auf den Detektor zu fokussieren. Dadurch kann die Massenauflösung wieder deutlich erhöht werden. Das Funktionsprinzip beruht darauf, die Teilchen nicht auf geradlinigem Weg laufen zu lassen, sondern eine elektrostatische Reflexionsstrecke einzubauen, auf der sie reflektiert werden, um dann zum Detektor zu gelangen. Dieses Vorgehen bietet den Vorteil, dass Teilchen mit höherer kinetischer Energie tiefer in das Reflexionsfeld eindringen und somit auch eine längere Strecke zurücklegen als solche mit kleinerer Energie. Bei der Reflexion wirkt ein elektrisches Feld und damit eine elektrische Kraft F_{el} auf die Teilchen, für die Beschleunigung a gilt daher:

$$F_{el} = Q \cdot \frac{U_{ref}}{d} = m \cdot a \rightarrow a = \frac{Q \cdot U_{ref}}{d_{ref} \cdot m}. \quad (2-32)$$

Die entsprechende Bewegungsgleichung lautet für den Ort r zum Zeitpunkt t

$$r(t) = -\frac{1}{2} \cdot a \cdot t^2 + v_{ext} \cdot t. \quad (2-33)$$

Angenommen wurde der Startort $r_0 = 0$ als Start der Reflexionsstrecke. Des Weiteren ist v_{ext} die Geschwindigkeit nach Extraktion, wobei die Beschleunigung der Geschwindigkeit entgegengesetzt ist. Die Zeit, welche für die Reflexion benötigt wird, kann berechnet werden, indem $r = 0$ gesetzt und nach t umgeformt wird:

$$t = \frac{2 \cdot v_{ext}}{a} = \frac{2 \cdot v_{ext} \cdot d_{ref} \cdot m}{Q \cdot U_{ref}} \quad (2-34)$$

Es ist ersichtlich, dass die Flugzeit für die Reflexionsstrecke für größere Geschwindigkeiten v_{ext} länger ist. Wie viel länger kann durch die elektrische Spannung U_{ref} eingestellt werden. Es lässt sich also durch geschickte Wahl die Spannung für die Reflexion so einstellen, dass Teilchen unterschiedlicher Geschwindigkeiten unterschiedliche lange Flugstrecken haben und dann letztendlich trotz ihrer Geschwindigkeitsdifferenz zumindest in 1. Näherung zum gleichen Zeitpunkt am Detektor ankommen (vgl. auch Berechnungen in [19]).

Es ist zu beachten, dass das Volumen, aus dem Ionen detektiert werden können, beschränkt ist bzw. beschränkt werden kann. Man spricht dann von einem Sensitiven Volumen, aus dem Teilchen detektiert werden. Die Grenzen werden durch die Geometrie des Flugzeitmassenspektrometers

definiert (vgl. Kapitel 3). In der Achse senkrecht zur Probe wird das Volumen auf zwei verschiedene Arten beschränkt.

Zum einen findet eine Einschränkung durch die Reflektron-Spannung U_{ref} statt, wenn diese geringer als die Extraktionsspannung gewählt wird. Dann werden Teilchen, welche einen zu großen Teil der Beschleunigungsstrecke durchlaufen, nicht reflektiert. Die maximale Energie eines detektierbaren Teilchens in „Probenrichtung“ ist also begrenzt durch $E_{max} = q \cdot U_{ref}$.

Zum anderen ist vor dem Detektor ein Gitter angebracht, an dem eine Spannung U_{grid} angelegt werden kann. Dieses sorgt dafür, dass Teilchen mit zu geringer kinetischer Energie, also Energien kleiner als $E_{min} = q \cdot U_{grid}$, nicht bis zu dem Detektor gelangen können und schränkt also das Sensitive Volumen in „Spektrometerrichtung“ ein.

2.5.1 ToF-Sekundärionenmassenspektrometrie

ToF-SIMS verbindet den Ionenbeschuss von Festkörpern, was zur Zerstäubung und Bildung von Sekundärionen führen kann (vgl. Kapitel 2.1), mit der Flugzeitmassenspektrometrie (vgl. Kapitel 2.5). Eine Probe wird mit einem Ionenstrahl beschossen und die geladenen der zerstäubten Teilchen werden mit einem elektrischen Feld in das Flugzeitmassenspektrometer extrahiert. Im zeitlichen Verlauf ist dieses Vorgehen in Abbildung 2-7 dargestellt. Die Zeitverzögerung zwischen Ende des Ionenpulses und Hochschalten der Extraktionsspannung (vgl. Kapitel 3) wird als **Extraction Delay** t_{ED} , kurz ED, bezeichnet. Sie ist unter anderem für das Vorgehen in Kapitel 2.6.4.1 relevant. Positive Extraction Delays bedeuten, dass der Ionenpuls vor Beginn der Extraktion endet.

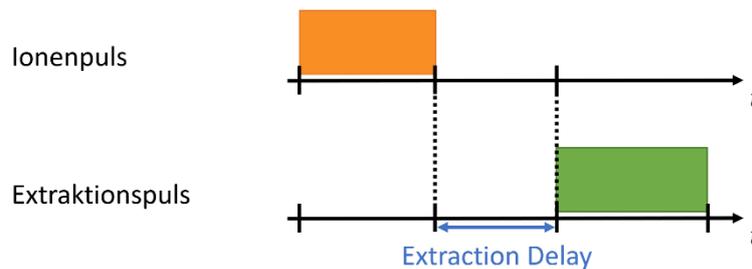


Abbildung 2-7: Zeitlicher Verlauf eines SIMS-Experiments. Orange dargestellt ist der Pulsdauer des Primärionenpulses. Grün gezeichnet ist der Zeitraum, in dem die Extraktionsspannung angelegt ist.

Allerdings können mit dieser Methodik nur schwer quantitative Aussagen getroffen werden, weil die Ionisierungswahrscheinlichkeit, zusätzlich zur im zu untersuchenden Material vorhandenen Teilchenmenge, Auswirkungen auf die gemessenen Signalintensitäten hat (vgl. Kapitel 2.3). Um diese Effekte zu reduzieren, kann es sinnvoll sein, auch die neutralen zerstäubten Teilchen zu betrachten, indem Neutralteilchen nachionisiert werden (vgl. Kapitel 2.4).

2.5.2 ToF-Sekundärneutralteilchenmassenspektrometrie

Bei der ToF-SNMS werden die zerstäubten Neutralteilchen nachionisiert. Die Ionisation kann mit verschiedenen Methoden umgesetzt werden, beispielsweise mit Elektronenstoßionisation oder auch mit Hilfe eines Lasers. Letztere Methode findet in dieser Arbeit Anwendung (vgl. [7]), daher wird sich auch die nachfolgende Beschreibung daran orientieren. Im Vergleich zu dem im vorherigen Teilkapitel 2.5.1 beschriebenen Sekundärionenmassenspektrometrie erweitert sich das Timing-Schema um den Zeitpunkt, zu dem der Laser gefeuert wird. Dies ist schematisch in Abbildung 2-8 dargestellt. Zur zeitlichen Beschreibung des Laserpulses (von dem nur die Position angegeben ist, weil er im Vergleich zu den restlichen Zeitskalen des Experiments sehr kurz ist) wird das **Laser Delay** t_{LD} , kurz LD, benutzt. Es definiert den Abstand zwischen dem Hochschalten der Extraktionsspannung und dem

nachionisierenden Laserpuls. Wird erst der Extraktionspuls hochgeschaltet und dann der Laser gefeuert, so ist das Laser Delay als positiv definiert. Dieses Vorgehen kann sinnvoll sein, um in einem einzelnen Massenspektrum Sekundärionen- und -Neutralteilchensignale gleichzeitig aufzunehmen. Sekundärionen werden direkt bei Einschalten der Extraktionsspannung in das Spektrometer beschleunigt und ergeben somit ihrer Masse entsprechende Peaks im Massenspektrum. Neutralteilchen werden erst bei dem Laserschuss zu Ionen und spüren dementsprechend auch erst dann das elektrische Extraktionsfeld, welches sie in das Spektrometer beschleunigt. Ihre gemessene Flugzeit ist demnach um das Laser Delay länger. Bei genügend langer Verzögerung von Extraktion und Laserschuss erscheinen so zwei eindeutig getrennte Massepeaks im Spektrum, der erste als sog. SIMS-Peak und der zweite als sog. SNMS-Peak.

Negative Laser Delays können zur Bestimmung der Geschwindigkeit von Neutralteilchen genutzt werden. Das Vorgehen dazu wird in Kapitel 2.6.4.3 näher beschrieben.

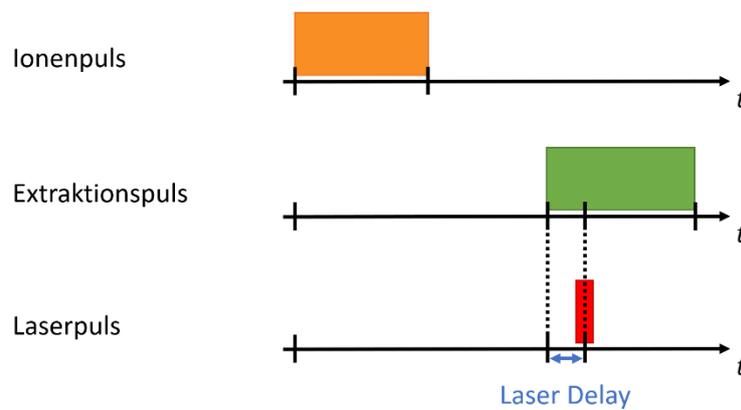


Abbildung 2-8: Zeitlicher Verlauf eines ToF-SNMS-Experiments. Wie in Abbildung 2-7 sind die Zeiträume des Ionen- und der Extraktionspulses orange bzw. grün dargestellt. Zusätzlich eingezeichnet ist nun in rot der Zeitpunkt des Nachionisationspulses.

Im Rest dieses Teilkapitels soll basierend auf der Darstellung in [7] das Zustandekommen eines ToF-SNMS-Messsignals beschrieben werden. In Abbildung 2-9 (a) ist schematisch nochmals das Timing von Laser- und Ionenbeschuss dargestellt, während in Abbildung 2-9 (b) die geometrische Situation über der Probe skizziert wird. Während eines Primärionenpulses der Dauer t_p wird die Probe mit einem Ionenstrom I_p beschossen. Zu einer bestimmten Zeit t' werden $I_p \cdot Y_x \cdot dt'$ Teilchen der Spezies x im Intervall dt' zerstäubt (vgl. Kapitel 2.1).

Es können nur Teilchen nachionisiert werden, die sich im Laserionisationsvolumen ΔV befinden, während der Laserpuls aktiv ist. Das Laserionisationsvolumen ist in Abbildung 2-9 (b) dargestellt, besitzt eine laterale Ausdehnung ΔA und erstreckt sich über Δr entlang der Teilchenflugbahn. In dieses Volumen können nur Teilchen gelangen, die in das Raumwinkelintervall $\Delta \Omega = \Delta A \cdot r^{-2}$ emittiert werden. Auch können nur während der Laserpulsdauer Δt Teilchen in diesem Volumen ionisiert werden. Dafür müssen Ionenpuls und Laser zeitlich aufeinander abgestimmt werden, was über den Zeitabstand t in Abbildung 2-9 (a) charakterisiert ist. Die zerstäubten Teilchen müssen demnach eine Geschwindigkeit im Bereich von $v = r \cdot (t - t')^{-1}$ besitzen. Sowohl Geschwindigkeit als auch Emissionswinkel sind nicht eindeutig festgelegt, sondern es handelt sich jeweils um die Geschwindigkeitsverteilungen $f(v)$ beziehungsweise Winkelverteilungen $f(\theta, \varphi)$ mit Polarwinkel θ und Azimutwinkel φ .

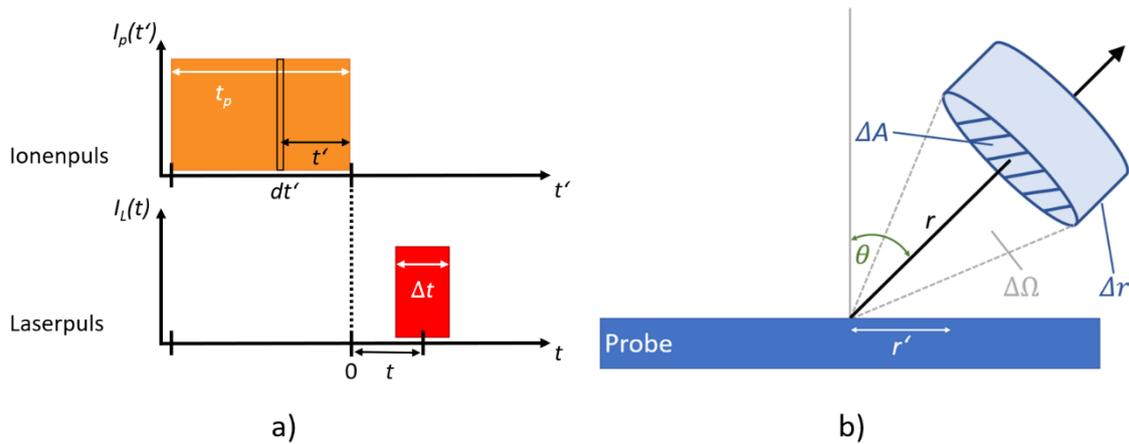


Abbildung 2-9: Skizziert ist das Zeitschema von Ionenpuls und Laserpuls (a), sowie geometrische Betrachtung des Volumens oberhalb der Probe (b). Orientiert an [7].

Um die Anzahl von Neutralteilchen zu berechnen, die zur Nachionisation zur Verfügung stehen, muss man zwei Anteile betrachten. Einerseits müssen alle Teilchen gezählt werden, welche sich zum Zeitpunkt des Laserpulses, in dem Volumen ΔV befinden. Mit genügend kleinem ΔA und Δr ergibt sich für die Teilchenanzahl $\Delta N^{(dens)}$:

$$\Delta N^{(dens)} = I_p \cdot Y_m dt' \cdot f(\theta, \varphi) \cdot \Delta \Omega \cdot f(v) \cdot \frac{\partial v}{\partial r} \cdot \Delta r. \quad (2-35)$$

Sie ist also proportional zur Dichte der zerstäubten Teilchen. Andererseits müssen auch die Teilchen betrachtet werden, die sich vor Beginn des Laserpulses außerhalb des Volumens ΔV befinden, aber während der endlichen Dauer des Laserpulses in das Volumen gelangen. Die entsprechende Teilchenanzahl lässt sich schreiben als

$$\Delta N^{(flux)} = I_p \cdot Y_m dt' \cdot f(\theta, \varphi) \cdot \Delta \Omega \cdot f(v) \cdot \frac{\partial v}{\partial t} \cdot \Delta t. \quad (2-36)$$

Dieser Anteil ist proportional zum Fluss zerstäubter Teilchen durch die Fläche ΔA . Integration über den Primärionenpuls liefert dann die absolute Zahl an Neutralteilchen, die zur Ionisation zur Verfügung stehen:

$$\Delta N^{(total)} = I_p \cdot Y_m \cdot f(\theta, \varphi) \cdot \Delta \Omega \cdot \int_{-t_p}^0 f(v) \cdot \frac{v}{r} \cdot [\Delta r + v \cdot \Delta t] dt'. \quad (2-37)$$

Um beurteilen zu können, ob der Dichte- oder der Fluss-Anteil zerstäubter Teilchen mehr beiträgt, ist es sinnvoll, eine kritische Geschwindigkeit v_{crit} zu definieren:

$$v_{crit} = \frac{\Delta r}{\Delta t}. \quad (2-38)$$

Sie entspricht der Geschwindigkeit, die für den vollständigen Durchflug des Laserionisationsvolumens genau die Laserpulsdauer benötigt. Somit ist ersichtlich, dass für Geschwindigkeiten $v < v_{crit}$ der Dichte-Anteil dominiert, während für Geschwindigkeiten $v > v_{crit}$ der Fluss-Anteil unter Umständen an Bedeutung gewinnt.

Nachdem die Anzahl der für die Nachionisation zur Verfügung stehenden Neutralteilchen bestimmt wurde, gilt es im nächsten Schritt die eigentliche Ionisation zu betrachten. Sie wurde bereits in Kapitel

2.4 beschrieben und soll nun mit der berechneten Teilchenzahl verknüpft werden. In Anlehnung an Formel (2-25) lässt sich die Nachionisationswahrscheinlichkeit p_i eines Teilchens schreiben als

$$p_i = 1 - \exp \left\{ -\frac{t_i}{t_{sat}} \right\} \quad (2-39)$$

mit der Wechselwirkungszeit des Teilchens mit dem Laserstrahl t_i und einem Sättigungsparameter t_{sat} , der abhängig ist von der Art des Nachionisationsprozesses. Betrachtet man unter der Annahme $v \leq v_{crit}$ die Teilchen, welche sich während des gesamten Laserpulses im Ionisationsvolumen befinden, so ergibt sich für sie die Ionisierungswahrscheinlichkeit α_0 :

$$\alpha^0 = 1 - \exp \left\{ -\frac{\Delta t}{t_{sat}} \right\}. \quad (2-40)$$

Dabei muss berücksichtigt werden, dass die Teilchen, die zu Beginn des Laserpulses mehr als $v \cdot \Delta t$ von der Grenze des Ionisationsvolumens entfernt sind, dieses während des Laserpulses nicht verlassen. Partikel, die sich weniger als $v \cdot \Delta t$ vor Ende des Ionisationsvolumens befinden, verlassen dieses während des Laserpulses und haben daher eine kürzere Wechselwirkungszeit mit dem Laserpuls, was ihre Ionisierungswahrscheinlichkeit verringert. Dasselbe gilt auch für die während des Laserpulses in das Ionisationsvolumen strömenden Teilchen.

Wenn der Ionierungsprozess weit entfernt von der Sättigung stattfindet, also $\Delta t < t_{sat}$ gilt, ist dabei für beide Teilchenmengen die durchschnittliche Ionisierungswahrscheinlichkeit dieser Partikel $\alpha^0 \cdot 2^{-1}$. Die effektive Nachionisationswahrscheinlichkeit von Teilchen des Dichteanteils lautet dann:

$$p_i^{(dens)} = \left(1 - \frac{1}{2} \frac{v}{v_{crit}} \right) \cdot \alpha^0 + \frac{v}{v_{crit}} \cdot \frac{\alpha^0}{2} = \alpha^0. \quad (2-41)$$

Das heißt, die Zahl der einströmenden und ionisierten Teilchen und die der ausströmenden nicht mehr ionisierten Teilchen gleichen sich gerade aus. Wenn andererseits gilt $v > v_{crit}$, so wird die maximale Wechselwirkungszeit bestimmt von $v^{-1} \cdot \Delta r$ und es gilt für die Ionisierungswahrscheinlichkeit

$$\alpha^0 = 1 - \exp \left\{ -\frac{\Delta r}{v \cdot t_{sat}} \right\} \quad (2-42)$$

und für die effektive Ionisierungswahrscheinlichkeit

$$p_i^{(dens)} = \frac{\alpha^0}{2}. \quad (2-43)$$

Teilchen des Fluss-Anteils dringen hingegen zu unterschiedlichen Zeiten in das Ionisationsvolumen ein. Hier gilt mit den zuvor getroffenen Annahmen dann

$$p_i^{(flux)} = \frac{\alpha^0}{2}. \quad (2-44)$$

Unter Betrachtung der Gleichungen (2-43) und (2-44) ist ersichtlich, dass sich die beiden Anteile exakt ausgleichen. Dies bleibt auch der Fall bei $\Delta t \approx t_{sat}$, wie die Integration von Gleichung (2-39) zeigt. Deshalb kann bei Experimenten, bei denen die Ionisation nicht weit über die Sättigungs-Laserintensität hinaus stattfindet, das Signal in guter Näherung beschrieben werden als

$$S_m = I_p \cdot Y_m \cdot f(\theta, \varphi) \cdot \Delta \Omega \cdot \int_{t_p} f(v) \cdot \frac{v}{r} \cdot \Delta r dt' \cdot \alpha_m^0 \cdot T \quad (2-45)$$

wobei T die Transmission des Massenspektrometers beschreibt. Die Transmission gibt dabei die Wahrscheinlichkeit an, ein erzeugtes, extrahiertes Ion zu detektieren.

Wenn die Ionisation allerdings in Sättigung betrieben wird, also $\Delta t \gg t_{sat}$ gilt, dann kann auch der Fluss-Anteil eine Rolle spielen gemäß

$$S_m = I_P \cdot Y_m \cdot f(\theta, \varphi) \cdot \Delta\Omega \cdot \int_{t_p} f(v) \cdot \frac{v}{r} \cdot [\Delta r + v \cdot \Delta t] dt' \cdot \alpha_m^0 \cdot T. \quad (2-46)$$

Dies ist in den hier durchgeführten Messungen allerdings nicht der Fall (vgl. Kapitel 4.5.3). Verwendet man für die Beschreibung die Geschwindigkeit der Teilchen anstatt der Flugzeit, so erhält man aus (2-45) durch Substitution

$$S_m = I_P \cdot Y_m \cdot \alpha_m^0 \cdot \left\{ f(\theta, \varphi) \cdot \frac{\Delta V}{r^2} \cdot T \cdot \int_{v_{min}}^{v_{max}} \frac{f(v)}{v} dv \right\} \quad (2-47)$$

mit $v_{min} = r \cdot (t + t_p)^{-1}$ und $v_{max} = r \cdot t^{-1}$. Dieser Zusammenhang wird später erneut für die Geschwindigkeitsbestimmung aufgegriffen.

2.6 Methoden zur Geschwindigkeitsbestimmung von zerstäubten Teilchen

In den folgenden Teilkapiteln sollen verschiedene Methoden zur Bestimmung der Geschwindigkeitsverteilung zerstäubter Teilchen vorgestellt werden. Außerdem werden die jeweiligen Vor- und Nachteile betrachtet. Die Beschreibung wird sich dabei auf die Vermessung von Geschwindigkeitsverteilungen von Sekundärneutralteilchen konzentrieren.

2.6.1 Doppler-Shift-Laserspektrometrie

Eine Möglichkeit, die Geschwindigkeit von Teilchen zu messen, ist die Doppler-Shift Laserfluoreszenz Spektrometrie. Hierbei wird der Doppler-Effekt ausgenutzt. Sich bewegende Teilchen erfahren einfallendes Licht der Frequenz f_0 als verschoben zu der neuen Frequenz f gemäß [83]:

$$f = f_0 \left[1 + \frac{v}{c} \cos(\theta) \right]. \quad (2-48)$$

Hierbei ist v die Teilchengeschwindigkeit, c die Lichtgeschwindigkeit und θ der Winkel, aus dem aus der Flugrichtung der Teilchen betrachtet das einfallende Licht kommt.

Mit Hilfe eines Lasers, bei dem sich die Wellenlänge fein einstellen lässt, kann dieser Effekt genutzt werden, um die Geschwindigkeit von Teilchen zu vermessen. Voraussetzung dafür ist, dass diese einen eindeutigen und scharf abgegrenzten Anregungszustand besitzen, der strahlend relaxiert und mit dem zur Verfügung stehenden Laser angeregt werden kann. Außerdem darf der Wellenlängenbereich des Lasers nicht zu breitbandig sein, um unerwünschte Anregungen zu vermeiden. Sind diese Voraussetzungen gegeben, so können durch Änderung der Frequenz, und damit effektiver Änderung der Anregungsenergie für das sich bewegende Teilchen, immer nur bestimmte Geschwindigkeitsbereiche abgefragt werden. Die strahlende Relaxation wird dann als laserinduzierte Fluoreszenz nicht spektral aufgelöst detektiert, und es lassen sich auf diese Weise Geschwindigkeitsverteilungen vermessen.

Es wird also immer eine fein einstellbare Wellenlänge des Lasers im richtigen Bereich benötigt, und zusätzlich ein entsprechender Zustand des zu vermessenen Teilchens, der für die Anregung genutzt

werden kann. Oft ist es auch notwendig, die Hyperfeinstrukturaufspaltung zu berücksichtigen, wenn der Laser schmalbandig genug ist [84].

Die Anregung selbst kann je nach Teilchen und Laserleistung effizient erfolgen. Problematischer ist die Detektion der strahlenden Relaxation. Diese emittiert ein Photon in eine beliebige Richtung und setzt daher eine aufwendige Detektion voraus, um nicht ineffizient zu sein. Darüber hinaus muss der anregende Laserstrahl praktisch senkrecht zur Probenoberfläche gerichtet sein und beleuchtet daher die beschossene Oberfläche, was die nutzbare Laserintensität stark einschränkt.

Diese Methodik lässt sich auch für Zerstäubungsexperimente nutzen, um Energie- bzw. Geschwindigkeitsverteilungen zu messen [34, 84-94], weist allerdings den im vorherigen Absatz beschriebenen Nachteil der aufwendigen Detektion auf, wenn das Experiment effizient betrieben werden soll.

2.6.2 Reflexionsspannungsvariation

In Kapitel 2.5 wurde bereits das Sensitive Volumen eines Massenspektrometers in Reflektron-Anordnung eingeführt. Diese geometrische Einschränkung des Detektionsbereiches kann ausgenutzt werden, um Geschwindigkeits- beziehungsweise Energieverteilungen zu bestimmen. Teilchen mit einer Energie, die größer ist als die durch die Reflexionsspannung U_{ref} definierte maximale Energie $E_{max} = q \cdot U_{ref}$ werden nicht mehr reflektiert und somit auch nicht detektiert. Wird nun bei gleichbleibender Extraktionsspannung die Reflektron-Spannung variiert, so entscheidet die kinetische Eigenenergie der zerstäubten Sekundärionen darüber, ob sie noch reflektiert und damit detektiert werden können. Dieses Vorgehen wurde bereits 1996 von Zubarev et al. [29] angewendet, und 2019 auch von Delcorte et al. [95].

Problematisch ist dabei, dass die Energie zerstäubter Teilchen im Elektronenvoltbereich liegt. Um diesen abzubilden, muss die Reflektron-Spannung also auch sub-Volt genau eingestellt werden. Zusätzlich muss die Oberkante des Sensitiven Volumens sehr scharf sein. Beides ist im Experiment problematisch, vor allem da die Extraktions- und Reflexionsspannung im Bereich von bis zu mehreren tausend Volt liegen. Daher wird in beiden Fällen ein Vorgehen gewählt, in dem nur wenige Messpunkte im relevanten Bereich ausgeglichen werden, indem eine zu erwartende Verteilungsfunktion angenommen und an die Datenpunkte angepasst wird. So erscheinen die Geschwindigkeitsverteilungen zwar hoch aufgelöst und rauscharm, das liegt jedoch daran, dass sie aus den angepassten Verteilungen berechnet wurden, nicht aus reinen Messdaten. Dabei kann vor allem problematisch sein, dass Annahmen über die Form der Verteilungen getroffen werden, welche nicht notwendigerweise stimmen.

Für eine Bestimmung der Geschwindigkeitsverteilungen ohne vorherige Annahme der Verteilungsform wird eine deutlich höhere Auflösung gebraucht. Dies ist über Spannungsvariation in dem Bereich schon wegen der unvermeidbaren Abweichung des Reflexionsfeldes von der angenommenen idealen Feldgeometrie problematisch, deshalb erscheint eine flugzeitbasierte Methode, wie sie in den nächsten Kapiteln beschrieben wird, sinnvoller.

2.6.3 Zeit- und orts aufgelöste Detektion

Eine weitere Methode zur Bestimmung der Geschwindigkeitsverteilung zerstäubter Ionen wird von Lenoir et al. [96] genutzt. Der Aufbau ist schematisch in Abbildung 2-10 dargestellt. Es werden kurze Primärionenpulse verwendet, die mit Hilfe eines Pulsers erzeugt werden. Dieser Primärionenpuls definiert dabei auch den Startzeitpunkt der Flugzeitmessung. Sekundärionen werden mit Hilfe eines elektrostatischen Feldes extrahiert. Sie werden dabei auf einen MCP-Detektor beschleunigt, auf dem sie zeitaufgelöst detektiert werden. Zusätzlich wird die Ionenposition mit Hilfe der Delay-Line-Anode

erfasst, indem die Zeit bzw. Wegdifferenz bestimmt wird, um dadurch Rückschlüsse auf die Position zu ziehen. Durch die Auswertung dieser Daten kann die Geschwindigkeit bzw. Energie der emittierten Teilchen abgeschätzt werden.

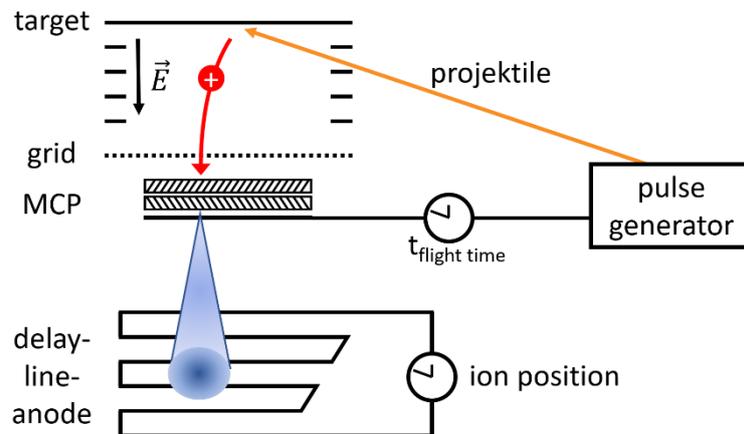


Abbildung 2-10 Experimenteller Aufbau zur flugzeit- und orts aufgelösten Detektion von Ionen (Skizze orientiert an [96]).

Im Gegensatz zu später vorgestellten Methoden können so nur Energie- beziehungsweise Geschwindigkeitsverteilungen von Sekundärionen bestimmt werden. Zusätzlich muss die Möglichkeit gegeben sein, kurze Primärionenpulse zu nutzen.

2.6.4 Bestimmung der Geschwindigkeitsverteilung mittels Zeitverzögerung

Auch mit der in den Kapiteln 2.5.1 und 2.5.2 beschriebenen Sekundärionen- und Sekundärneutralteilchenmassenspektrometrie können Geschwindigkeitsverteilungen gemessen werden. Voraussetzung zur Bestimmung einer Geschwindigkeit ist dabei eine bekannte zurückgelegte Wegstrecke und eine festgelegte Zeit. Start- und Endpunkt sowie Start- und Endzeitpunkt müssen also klar definiert sein. Im Folgenden werden dafür zwei Methoden vorgestellt. Zum einen wird im Teilkapitel 2.6.4.1 eine Methode basierend auf der Variation der Extraktionsverzögerung t_{ED} beschrieben, die einen kurzen Primärionenpuls voraussetzt. Zum anderen kann die Geschwindigkeitsverteilung von Sekundärneutralteilchen auch unter Verwendung von beliebig langen Ionenpulsen bestimmt werden, variiert wird dort das Laser Delay t_{LD} . Das Verfahren dazu wird im Teilkapitel 2.6.4.3 vorgestellt.

2.6.4.1 Bestimmung der Geschwindigkeitsverteilung bei kurzen Ionenpulsen

Das hier beschriebene Verfahren zur Bestimmung von Geschwindigkeitsverteilungen mittels SIMS- und SNMS-Messungen wurde schon zuvor erfolgreich angewendet, unter anderem von Pellin et al., Winograd et al., Wucher et al., Wahl et al., Staudt et al. und Samartsev et al. [6, 61, 97-110]. Winkelaufgelöste Energieverteilungsmessungen wurden von Winograd et al. mit dem EARN-Aufbau (energy and angel resolved neutral-particle) realisiert, dort wird auf eine winkelsensitive Detektion zusätzlich zur Timing-Variation gesetzt, um Energieverteilungen zu vermessen [111-119]. Ishikawa et al. setzen ebenfalls auf eine Timing-basierte Messung zur Bestimmung von Sekundärneutralteilchen [120]. Angemerkt sei an dieser Stelle, dass es auch andere Methoden zur Bestimmung von Geschwindigkeitsverteilungen von Sekundärneutralteilchen bei kurzen Ionenpulsen gibt. So wurde beispielsweise von Pellin et al. auch eine Methode gewählt, bei der Multiphotonen-Ionisation mit einem massenspektrometrischen Aufbau mit Energie-Analysator kombiniert wurde [97].

Da die Laser-Nachionisation für die SNMS-Messungen in dieser Arbeit verwendet wird, um Geschwindigkeitsverteilungen zu bestimmen, wird zur nachfolgenden Beschreibung ausschließlich auf

diese Methodik eingegangen. Benötigt werden, wie zuvor angemerkt, eine definierte Flugstrecke und Flugzeit, um eine Geschwindigkeitsverteilung zu bestimmen. Die experimentelle Umsetzung ist in Abbildung 2-11 skizziert und soll im Folgenden erläutert werden.

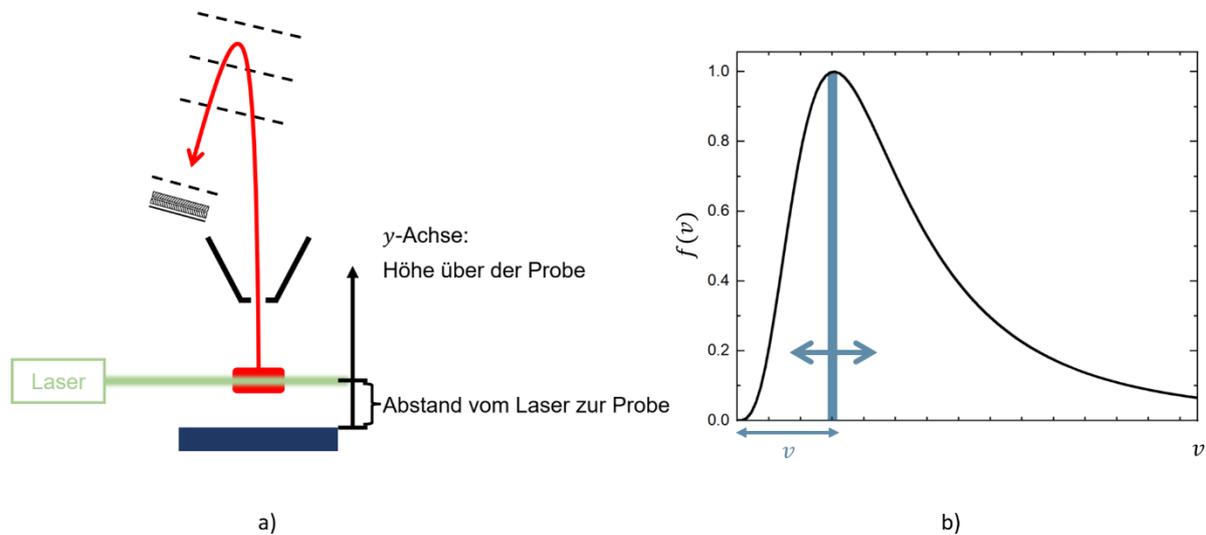


Abbildung 2-11: Skizze des relevanten Abstands vom Laser zur Probe zur Bestimmung der Geschwindigkeitsverteilung mit kurzen Ionenpulsen (a). Blau eingezeichnet ist die Probe, grün der Laserstrahl, rot das Sensitive Volumen und die Flugstrecke der Ionen durch das Flugzeitmassenspektrometer. Zusätzlich ist schematisch eine Geschwindigkeitsverteilung gezeichnet, die zeigt, wie durch Variation des abgefragten Geschwindigkeitsintervalls die Geschwindigkeitsverteilung vermessen werden kann (b). Das Geschwindigkeitsintervall lässt sich dabei durch Variation der Extraktionsverzögerung t_{ED} ändern (vgl. auch [97]).

Der Startort der Flugstrecke ist die Probenoberfläche (blau dargestellt in Abbildung 2-11 (a)) von der aus die Neutralteilchen durch Ionenbeschuss emittiert werden. Startzeitpunkt ist der Beschuss der Probe mit Primärionen. Dies ist gerechtfertigt, da der Zerstäubungsprozess laut Berechnungen auf der sub-Pikosekunden-Zeitskala abläuft (vgl. z. B. Abbildung 2-3), während die Genauigkeit der Flugzeitmessung bzw. die Flugzeitunterschiede auf der Nanosekunden-Zeitskala zu finden sind (vgl. Kapitel 4). Es ist ersichtlich, dass für diese Definition des Startzeitpunktes der Ionenpuls hinreichend kurz sein muss, da seine Länge die Zeitauflösung beschränkt. Bei einem zu langen Ionenpuls vermischt sich am Zielort das Signal von langsamen Teilchen, die früher emittiert wurden, und schnellen Teilchen, die später emittiert wurden.

Der Zielort ist der Ort, an dem der Laser die Wolke der zerstäubten Teilchen trifft und diese ionisiert (Ionisationsvolumen). An dieser Stelle kann durch t_{ED} -Variation gesteuert werden, Teilchen welcher Emissionsgeschwindigkeit sich zum Zeitpunkt des Laserpulses gerade in dem Ionisationsvolumen befinden. Zur Geschwindigkeitsbestimmung muss dabei die Entfernung des Ionisationsvolumens (Laserstrahls) zur Probenoberfläche bekannt sein, da diese letztendlich die Flugstrecke der zerstäubten und nachionisierten Teilchen definiert. Außerdem muss das Laserstrahlprofil hinreichend klein sein, um eine möglichst genaue Zielortdefinition zu ermöglichen. Die Dauer des Laserpulses begrenzt die Zeitauflösung des Zielzeitpunktes. Je nach verwendetem Laser handelt es sich dabei um einige Nano- bis Femtosekunden (vgl. Kapitel 3.1.4), was somit zumeist kürzer ist als die verwendeten Ionenpulsbreiten.

Zur Detektion der Teilchen wird der Laser entweder zeitgleich mit oder nach dem Hochschalten des Extraktionsfeldes gefeuert, um die ionisierten Teilchen direkt mit dem Flugzeitmassenspektrometer detektieren zu können. Dafür muss sich dann auch der Laserstrahl im Sensitiven Volumen befinden, grün bzw. rot dargestellt in Abbildung 2-11 (a). Durch Veränderung des Extraction Delays t_{ED} können so verschiedene Neutralteilchengeschwindigkeiten abgefragt werden, wie in Abbildung 2-11 (b)

skizziert, da die Teilchen je nach Geschwindigkeit unterschiedlich lange für die Strecke von der Probe bis zur Laserposition benötigen. Dieses Vorgehen zur Bestimmung von Geschwindigkeitsverteilungen wird im weiteren Verlauf auch als Extraction-Delay-Methode bezeichnet.

Ohne weitere Vorkehrungen spielt hier auch die Geschwindigkeitsverteilung der Sekundärionen eine Rolle, da auch diese durch die Veränderung des Timings zwischen Ionenpuls und Extraktion abgefragt wird. Hierfür ist dann der Abstand zwischen Sensitivem Volumen und der Probenoberfläche relevant. Diese Anteile sind dann vernachlässigbar klein, wenn das Sekundärionensignal wesentlich kleiner ist als das Sekundärneutralteilchensignal. Alternativ kann beispielsweise die Probe während des Beschusses auf ein negatives Potential gelegt werden, um positive Sekundärionen daran zu hindern, sich von der Probe zu entfernen. So kann der Sekundärionen-Signalhintergrund unterdrückt werden. Dieses Vorgehen wurde bereits erfolgreich angewendet [105].

Die gemessene Verteilung $f(t)$ der Sekundärneutralteilchen muss noch in eine Geschwindigkeitsverteilung umgerechnet werden. Dafür müssen zwei Faktoren berücksichtigt werden. Einerseits die Jakobi-Korrektur aufgrund der Umrechnung zu einer Geschwindigkeitsverteilung, andererseits für SNMS-Messungen die Tatsache, dass in den meisten Fällen die Teilchendichte und nicht der Teilchenfluss gemessen wird (vgl. Kapitel 2.5.2). Zusammengenommen ergibt sich die Proportionalität zwischen gemessener Verteilung und Geschwindigkeitsverteilung zu (vgl. [61, 98])

$$f(v) \propto \frac{f(t)}{v}. \quad (2-49)$$

Wie bereits beschrieben, ist bei der bis hierhin vorgestellten Methode die Zeitauflösung durch die Länge des Ionenpulses begrenzt. Bei Ionenquellen, die nicht kurz gepulst betrieben werden können, funktioniert dieses Vorgehen nicht mehr. Auch bei solchen, die einen zu geringen Ionenstrom aufweisen, um sie effizient genug bei kurzen Pulsdauern betreiben zu können, stößt dieses Vorgehen an seine Grenzen. In den folgenden Teilkapiteln soll daher eine alternative Herangehensweise zur Bestimmung der Geschwindigkeitsverteilung von Sekundärneutralteilchen vorgestellt werden.

2.6.4.2 Bestimmung der Geschwindigkeitsverteilung bei langen Ionenpulsen

Auch bei langen Ionenpulsen kann die Geschwindigkeitsverteilung bestimmt werden. Die Voraussetzung dafür ist dann eine klar definierte Endkante des Ionenpulses. Das Vorgehen dazu soll der Vollständigkeit halber in diesem Teilkapitel für SNMS-Experimente kurz beschrieben werden. Der Laser befindet sich dabei, wie bereits in Abbildung 2-11 dargestellt, im Abstand s über der Probenoberfläche. Die relevante Flugzeit ist wie zuvor das Extraction Delay, also der Abstand zwischen dem Ende des Ionenpulses und der Teilchennachionisation und -extraktion (vgl. Abbildung 2-7). Nach Formel (2-59) gilt für das gemessene Signal folgende Proportionalität:

$$S \propto \int_{v_{min}}^{v_{max}} \frac{f(v)}{v} dv. \quad (2-50)$$

Die Mindestgeschwindigkeit v_{min} ist dabei, wie aus Abbildung 2-11 ersichtlich, abhängig von dem Abstand Δs zwischen Probenoberfläche und Laserposition, dem Extraction Delay t_{ED} und der Ionenpulslänge t_p . Sie ergibt sich für positive Extraction Delays zu:

$$v_{min} = \frac{y_{laser} - y_{probe}}{t_{ED} + t_p} = \frac{\Delta s}{t_{ED} + t_p}. \quad (2-51)$$

Die Maximalgeschwindigkeit v_{max} ist weiterhin durch den Abstand der Probenoberfläche von Laserfokus-Position abhängig. Sie lässt sich auch schreiben als

$$v_{max} = \frac{y_{laser} - y_{probe}}{t_{ED}} = \frac{\Delta S}{t_{ED}}. \quad (2-52)$$

Für genügend lange Ionenpulse wird die Näherung $v_{min} \approx 0$ legitim. Damit gilt für das abgeleitete Signal

$$\frac{dS}{dt_{ED}} \propto \frac{f(v_{max})}{v_{max}} \frac{-(\Delta S)}{t_{ED}^2} \propto \frac{f(v_{max})}{t_{ED}} \quad (2-53)$$

und somit lässt sich die Geschwindigkeitsverteilung bestimmen zu

$$f(v_{max}) \propto \frac{dS}{dt_{ED}} t_{ED} \propto \frac{dS}{dt_{ED}} \frac{1}{v_{max}}. \quad (2-54)$$

2.6.4.3 Bestimmung der Geschwindigkeitsverteilung bei DC-Ionenbeschuss

Lässt sich die Ionenquelle nicht bei genügend kurzen Ionenpulslängen betreiben, oder ist die Endkante des Ionenpulses nicht scharf genug, um eine ausreichend gute Zeitauflösung zu gewährleisten, so muss ein alternativer Startort bzw. Startzeitpunkt als Alternative zur Probenoberfläche gewählt werden. Das Vorgehen dafür ist schematisch in Abbildung 2-12 dargestellt und soll in den nachfolgenden Abschnitten beschrieben werden. Um das Timing des Experiments zu vereinfachen, wird hier von einem dauerhaft eingeschaltetem DC-Ionenstrahl ausgegangen. Damit reduziert sich das Experiment-Timing auf die zeitliche Abfolge von Laserpuls und Extraktionsfeld, charakterisiert durch das Laser Delay t_{LD} .

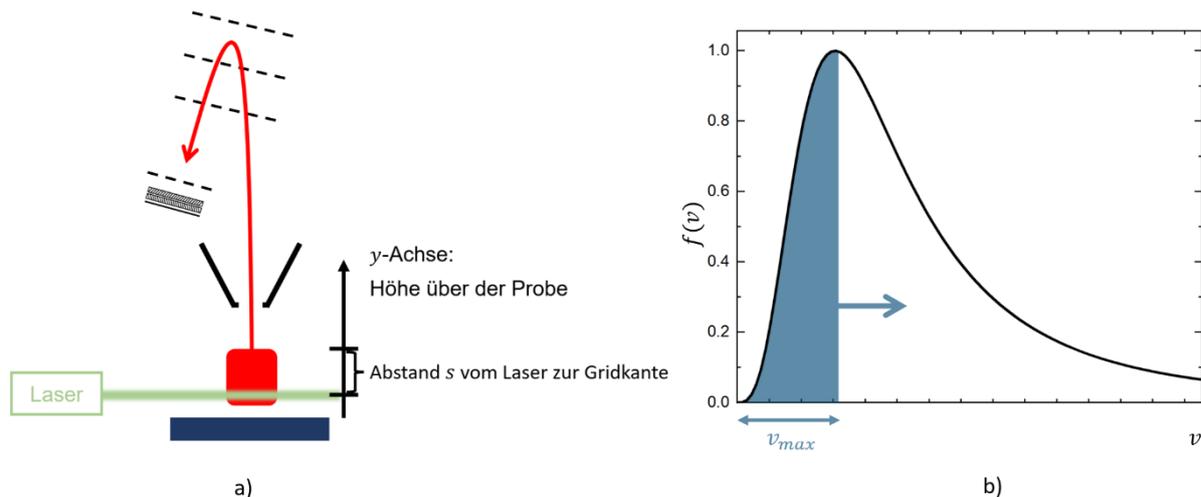


Abbildung 2-12: Skizze des relevanten Abstands vom Laser zur oberen Grenze des Sensitiven Volumens zur Bestimmung der Geschwindigkeitsverteilung zerstäubter Neutralteilchen mit langen Primärionenpulsen (a). Blau eingezeichnet ist die Probe, grün der Laserstrahl, rot das Sensitive Volumen und die Flugstrecke der Ionen durch das Flugzeitmassenspektrometer. Zusätzlich ist schematisch eine Geschwindigkeitsverteilung gezeichnet, die zeigt, wie durch Variation der maximal detektierbaren Geschwindigkeit v_{max} die Geschwindigkeitsverteilung vermessen werden kann (b). Die maximal detektierbare Geschwindigkeit lässt sich dabei durch Variation des Laser Delays t_{LD} ändern.

Die Probe, blau dargestellt, kann nun nicht mehr als Startort für die Geschwindigkeitsmessung verwendet werden. Stattdessen dient die Laserposition, grün eingezeichnet, als Startort. Sie befindet sich im unteren Bereich des gewählten Sensitiven Volumens. Startzeitpunkt ist dann der Zeitpunkt des Laserpulses. Vor der Ionisation durch den Laser bewegen sich die Neutralteilchen, ohne von elektrischen Teilchen beeinflusst zu werden. Erst nach der Ionisation können sie mit dem elektrischen Extraktionsfeld in das Massenspektrometer extrahiert werden.

Diese Startort-Definition funktioniert nur unter der Annahme, dass die Geschwindigkeit des zerstäubten Teilchens nicht durch die Nachionisation verändert wird. Das gebildete Photoion startet dann mit derselben Geschwindigkeit wie das neutrale Precursorteilchen. Ob diese Annahme berechtigt ist, soll hier am Beispiel eines Indiumatoms kurz abgeschätzt werden.

Ein Indium-Neutralteilchen hat eine Geschwindigkeit im Bereich von 2100 m/s (vgl. Kapitel 5.3.1), was bei einer Masse von ungefähr 115u einen Impuls eines Indiumatoms von $p_I = m_I \cdot v_I = 4 \cdot 10^{-22}$ kg·m/s bedeutet. Im Vergleich dazu ist der Impuls der zur Ionisation genutzten Photonen bei Wellenlängen von 157 nm bzw. 1300 nm (vgl. Kapitel 3.1.4) mit $p_P = h/\lambda = 4 \cdot 10^{-27}$ kg·m/s bzw. $5 \cdot 10^{-28}$ kg·m/s mindestens 5 Größenordnungen kleiner.

Geht man bei der Ionisation eines Teilchens mittels Einphotonen-Ionisation davon aus, dass maximal die Energie an das ausgelöste Elektron übertragen wird, welche nach der Überwindung der Ionisationsbarriere noch von der Photonenenergie übrig ist, so kann man anhand dieser Differenz die daraus folgende kinetische Energie des Elektrons bestimmen. Bei dem hier verwendeten VUV-Laser beträgt die Photonenenergie 7.9 eV (vgl. Kapitel 3.1.4), während die Ionisationsenergie für In-Atome bei 5.8 eV liegt [121]. Würden die verbleibenden 2.1 eV komplett in kinetische Energie des Elektrons umgesetzt werden, hätte dieses einen Impuls von $p_e = m_e \cdot v_e \approx 8 \cdot 10^{-25}$ kg·m/s. Dieser liegt einen Faktor $2 \cdot 10^{-3}$ unter dem Impuls des Indiumatoms p_I . Somit erscheint die Annahme, dass die Ionisation die Geschwindigkeitsverteilungen nicht wesentlich beeinflusst, gerechtfertigt.

Als Zielzeitpunkt wird dann also die Extraktion der nachionisierten Teilchen verwendet. Der Laser wird zuerst geschaltet, danach findet die Extraktion der Teilchen statt. Das Laser Delay t_{LD} ist daher negativ. Zielort ist die obere Grenze des Sensitiven Volumens. Fliegen Teilchen aus diesem heraus, so können sie nicht mehr detektiert werden. Im Detektionsvolumen verbleiben die nachionisierten Neutralteilchen, welche eine Geschwindigkeit kleiner als die Maximalgeschwindigkeit v_{max} haben:

$$v_{max} = \frac{s}{|t_{LD}|}. \quad (2-55)$$

Hierbei ist s der Abstand zwischen dem Ionisationsvolumen und der oberen Grenze des Sensitiven Volumens. Das gemessene Neutralteilchensignal S für negative Laser Delays ist also proportional zum Integral über die geschwindigkeitsabhängige Neutralteilchendichte $n(v)$ zwischen $v = 0$ und v_{max} :

$$S(t_{LD} < 0) \propto \int_0^{v_{max}(t_{LD})} n(v) dv. \quad (2-56)$$

Um nun $n(v)$ zu bestimmen, kann das Messsignal nach der Zeit abgeleitet werden:

$$\frac{dS}{dt_{LD}} = \frac{dS}{dv_{max}} \cdot \frac{dv_{max}}{dt_{LD}} \propto \frac{d}{dv_{max}} \int_0^{v_{max}} n(v) dv \cdot \left(\frac{-s}{t_{LD}^2} \right) \propto \frac{n(v)}{t_{LD}^2}. \quad (2-57)$$

Umgestellt nach der Verteilung $n(v)$ ergibt sich für die geschwindigkeitsabhängige Dichteverteilung:

$$n(v_{max}) \propto \frac{dS}{dt_{LD}} \cdot t_{LD}^2 \propto \frac{dS}{dt_{LD}} \cdot v_{max}^{-2}. \quad (2-58)$$

Gemessen wird gemäß Kapitel 2.5.2 ein SNMS-Signal S_x für die Teilchenspezies x mit der folgenden Proportionalität:

$$S_m \propto I_P \cdot Y_m \cdot \alpha_m^0 \cdot \left\{ \int_{v_{min}}^{v_{max}} \frac{f(v)}{v} dv \right\}. \quad (2-59)$$

Dementsprechend muss auch noch berücksichtigt werden, dass die Verteilung bei hohen Geschwindigkeiten unterschätzt wird, da mit dem Laser die Dichte anstatt der Teilchenfluss gemessen wird. Deshalb ergibt sich die letztendliche Geschwindigkeitsverteilung $f(v_{max})$ zu:

$$f(v_{max}) \propto n(v_{max}) \cdot v_{max} \propto \frac{dS}{dt_{LD}} \cdot t_{LD} \propto \frac{dS}{dt_{LD}} \cdot v_{max}^{-1}. \quad (2-60)$$

Mit dieser Formel lassen sich aus den Laser-Delay-Verlaufsmessungen die Geschwindigkeitsverteilungen bestimmen, sofern v_{max} bekannt ist. Im weiteren Verlauf dieser Arbeit wird diese Methode auch als Laser-Delay-Methode bezeichnet.

Im Gegensatz zur Extraction-Delay-Methode bilden die Sekundärionen hier einen weitestgehend konstanten Untergrund, da sie unabhängig vom Laser Delay gleichermaßen detektiert werden. Aufgrund der Ableitung des Messsignals zur Bestimmung der Geschwindigkeitsverteilung fällt dieser konstante Untergrund weg. Die Auflösungsgrenzen der Extraction Delay Methode und der Laser Delay Methode werden später in Kapitel 4 diskutiert. Dort wird auch die Auflösung der gemessenen Geschwindigkeitsverteilungen $f(v)$ abgeschätzt.

2.7 Transformation von Verteilungen

Bei der Umrechnung von gemessenen Geschwindigkeitsverteilungen in Flugzeit- und Energieverteilungen muss beachtet werden, dass die Teilchenanzahl pro Zeitintervall gleich bleibt [122]. Für die Umrechnung von Flugzeitverteilungen $f(t)$ in Energieverteilungen $f(E)$ gilt beispielsweise

$$f(t) dt = f(E) dE. \quad (2-61)$$

Mit

$$E = \frac{m \cdot v^2}{2} = \frac{m \cdot l^2}{2 \cdot t^2} \quad (2-62)$$

beziehungsweise

$$t(E) = \sqrt{\frac{m \cdot l^2}{2 \cdot E}} \quad (2-63)$$

lässt sich daraus ableiten, dass für die Energieverteilung $f(E)$ gelten muss:

$$f(E) = f(t) \cdot \left| \frac{dt}{dE} \right| = f(t) \cdot \frac{t^3}{ml^2}. \quad (2-64)$$

Diese Umrechnung lässt sich auch in zwei Schritte aufteilen. Für die Bestimmung einer Geschwindigkeitsverteilung aus einer Flugzeitverteilung gilt

$$f(t) dt = f(v) dv. \quad (2-65)$$

Mit der Geschwindigkeit $v = l \cdot t^{-1}$ bzw. der Zeit $t = l \cdot v^{-1}$ ergibt sich analog

$$f(v) = f(t) \cdot \left| \frac{dt}{dv} \right| = f(t) \cdot \frac{t^2}{l} = f(t) \cdot \frac{l}{v^2}. \quad (2-66)$$

Weiterhin lässt sich aus einer Geschwindigkeitsverteilung eine Energieverteilung berechnen, es gilt

$$f(v) dv = f(E) dE. \quad (2-67)$$

Und somit ergibt sich die Umrechnung zu:

$$f(E) = f(v) \cdot \left| \frac{dv}{dE} \right| = f(v) \cdot \frac{1}{m \cdot v}. \quad (2-68)$$

Für die Umrechnung in die andere Richtung, von Energieverteilungen in Geschwindigkeits- bzw. Flugzeitverteilung, müssen entsprechend die Kehrwerte der Korrekturfaktoren verwendet werden.

Mit diesen Überlegungen lässt sich die Thompson-Verteilung aus Gleichung (2-18) in eine Geschwindigkeitsverteilung umrechnen. Es gilt

$$f(v) \propto m \cdot v \cdot \frac{\frac{m \cdot v^2}{2}}{\left(\left(\frac{m \cdot v^2}{2} \right)^2 + \left(\frac{m \cdot v_b^2}{2} \right)^2 \right)^{3/2}} \propto \frac{v^3}{(v^2 + v_b^2)^3} \quad (2-69)$$

mit einer „Bindungsgeschwindigkeit“ v_b , die über die Bindungsenergie $E_b := m \cdot v_b^2 \cdot 2^{-1}$ definiert ist. Dieses Vorgehen wurde bereits in [106] und [98] gewählt. Zur Vergleichbarkeit mit experimentellen Daten kann es sinnvoll sein, diese Verteilung zu normieren. Eine Integralnormierung ist in dieser Arbeit zumeist nicht sinnvoll, wie in Kapitel 4 näher erläutert wird. Stattdessen wird eine Normierung auf das Maximum verwendet. Die Extremstellen der Verteilung liegen dann bei $v = 0$ und $v = \pm v_b$, wovon v_b offensichtlich das relevante Maximum ist. Auf dieses Maximum normiert lautet die Geschwindigkeitsverteilung nach Thompson:

$$f(v) = 8 \cdot v_b^3 \cdot \frac{v^3}{(v^2 + v_b^2)^3} \quad (2-70)$$

3 Experimenteller Aufbau

Die in dieser Arbeit verwendeten experimentellen Daten wurden an zwei verschiedenen ToF-SNMS-Apparaturen aufgenommen. Zum einen am MeV-ToF in Darmstadt an der GSI, hier können sowohl schwere hochgeladene Ionen vom Teilchenbeschleuniger als auch Ar⁺-Ionen von einer keV-Ionenquelle als Primärionen genutzt werden. Zum anderen am BIO-ToF II an der Pennsylvania State University. Hier können 20 keV C₆₀- und Argon-Clusterionen als Primärionen verwendet werden. Beide Apparaturen werden in den folgenden Abschnitten grob beschrieben.

3.1 MeV-ToF

Die meisten der in dieser Arbeit vorgestellten Daten wurden am MeV-ToF aufgenommen. Es befindet sich am Helmholtzzentrum für Schwerionenforschung (GSI) in Darmstadt und soll im Folgenden näher erläutert werden. Die MeV-ToF-Apparatur wurde, ohne den IR-Laser, bereits zuvor im Detail beschrieben [18, 19, 40].

3.1.1 Experimenteller Aufbau

Abbildung 3-1 zeigt schematisch den Aufbau des Experiments. Untersucht werden Proben (blau dargestellt) unter Ionenbeschuss (orange). An der GSI in Darmstadt werden schnelle schwere Ionen (SHI) vom UNILAC (**U**niversal **L**inear **A**ccelerator) zur Verfügung gestellt, von denen namentlich Kalzium (⁴⁸Ca¹⁰⁺) und Gold (¹⁹⁷Au²⁶⁺) für die hier vorgestellten experimentellen Daten verwendet werden. Sie treffen unter 45° zur Oberflächennormalen auf die Probe. Weitere Informationen zum UNILAC finden sich in Kapitel 3.1.2. Zum direkten Vergleich ist an der Apparatur eine Leybold IQ-100 Ar-Ionenquelle angebaut, welche Ionen mit einer Energie von 5 keV unter einem Winkel von ~31° zur Oberflächennormalen auf die Probe beschleunigt. Weitere Details zur keV-Ionenquelle finden sich in Kapitel 3.1.3. Sowohl SHI- als auch keV-Beschuss führen zur schrittweisen Zerstäubung (vgl. Kapitel 2.1) der Probe. Die zerstäubten Teilchen sind in Abbildung 3-1 als blaue Wolke dargestellt. Der geladene Anteil der zerstäubten Teilchen kann mit Hilfe einer elektrischen Spannung in das Massenspektrometer extrahiert werden, welches sich senkrecht über der Probe befindet. Detektiert werden können allerdings nur Teilchen aus einem definierten Bereich oberhalb der Probe, dem als rotes Rechteck eingezeichneten Sensitiven Volumen. Die generelle Funktionsweise eines Flugzeitmassenspektrometers wurde bereits in Kapitel 2.5 beschrieben. Extrahierte Teilchen durchlaufen die Verzögerungsstrecke und werden reflektiert, um dann auf den MCP-Detektor zu treffen. Dieser ermöglicht die Detektion einzelner Ionen als Spannungspulse (vgl. Kapitel 3.1.5). Vor dem MCP-Detektor befindet sich noch das Grid. Dieses besteht aus drei Drahtnetzen, wobei an das innere eine Spannung U_{Grid} angelegt werden kann und die beiden anderen geerdet sind. Es dient zur Einschränkung des Sensitiven Volumens und seine Funktionsweise wurde bereits in Kapitel 2.5 erläutert. Die am Spektrometer eingestellten Spannungen werden in Kapitel 8.2 aufgelistet. Das bis hierhin beschriebene Vorgehen ist ein SIMS-Experiment und funktioniert nur für bereits geladene zerstäubte Teilchen (Sekundärionen).

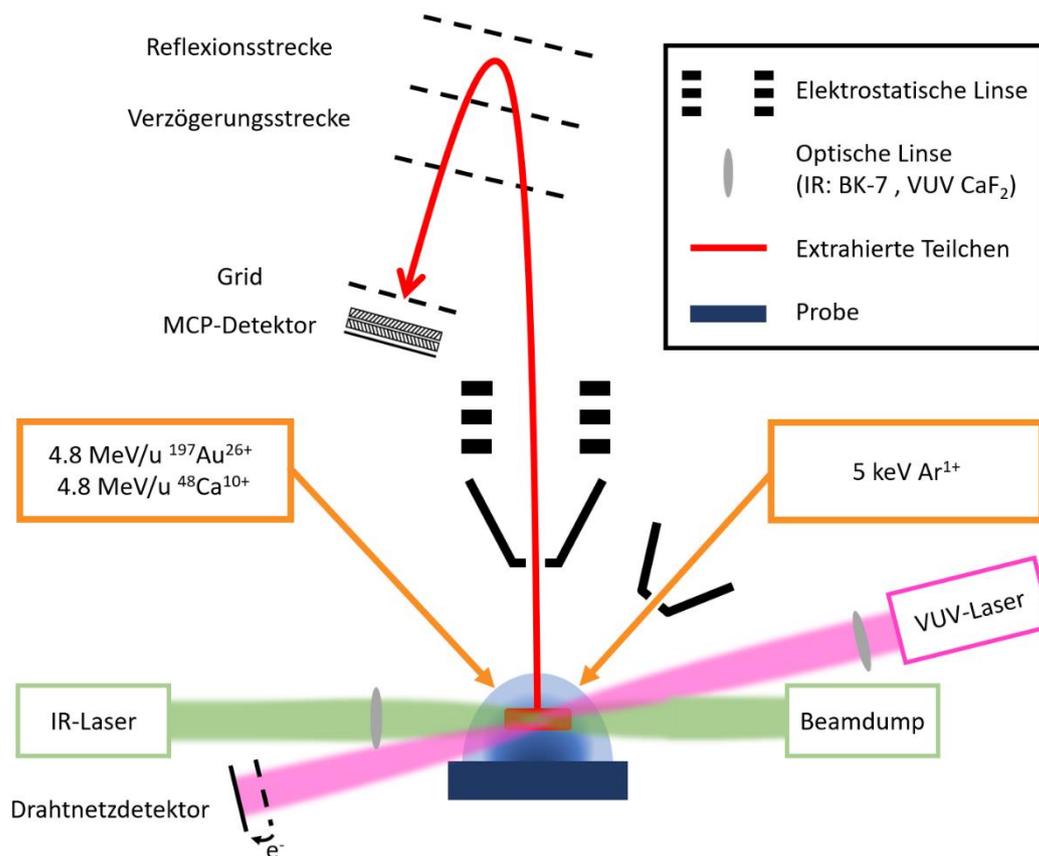


Abbildung 3-1: Schematische Skizze des Versuchsaufbaus an der GSI in Darmstadt. Dargestellt ist die Probe sowie die Wolke zerstäubter Teilchen (blau) und der für die Zerstäubung verantwortliche Ionenbeschuss (orange). Das Sensitive Volumen und die Flugbahn der extrahierten Teilchen sind rot dargestellt, während die Bestandteile des Flugzeitmassenspektrometers schwarz gezeichnet sind. Zusätzlich sind die verwendeten Lasersysteme sowie ihr Strahlverlauf dargestellt, einmal der IR-Laser (grün) und einmal der VUV-Laser (violett).

Da nur ein Bruchteil der zerstäubten Teilchen geladen ist, verfügt das Experiment über zwei Laser, welche Teilchen nachionisieren können. Dabei wird dann von SNMS-Experimenten gesprochen. Beide Laser werden in Kapitel 3.1.4 beschrieben. Es handelt sich zum einen um einen Femtosekunden-Infrarotlaser, welcher mit Hilfe einer BK-7-Linse in das Sensitive Volumen oberhalb der Probe fokussiert wird. Nicht genutzte Laserleistung wird in einem Beamdump abgeführt. Zum anderen kommt ein 157 nm VUV-Laser zum Einsatz. Dieser wird mit einer CaF_2 -Linse in das Sensitive Volumen fokussiert. Gegenüber der Eintrittsöffnung des VUV-Lasers befindet sich ein Drahtnetzdetektor. Dort erzeugen die VUV-Photonen des Lasers Photoelektronen, welche mit einer Hochspannung zu einer Anode beschleunigt werden, was einen Strompuls verursacht. Über einen Widerstand kann so mit einem Oszilloskop die Funktion des VUV-Lasers und insbesondere das Timing des Laserpulses überprüft werden. Zusätzlich ist in diesem VUV-Detektor auch das schnelle Hochschalten des Probenpotentials als elektronisches Schaltnoise-Signal zu sehen, mit welchem das Timing des Extraktionspulses überprüft werden kann.

Beide Laser haben mit Schrittmotoren verfahrbare Linsen. Für die Positionsbeschreibung dieser Linsen wird im Folgenden das Koordinatensystem so definiert, dass die x-Achse jeweils parallel zur Probenoberfläche verläuft und die y-Achse senkrecht zur Probe in Richtung des Spektrometers, beides aus jeweiliger Laserblickrichtung. Die z-Achse beschreibt dementsprechend die Position des Fokuspunkts entlang des Strahlverlaufes. Für die in dieser Arbeit vorgestellten Experimente verläuft der Laserstrahl jeweils parallel zur Probenoberfläche, senkrecht zum UNILAC-Strahlverlauf und senkrecht zur Probennormalen zum Flugzeitmassenspektrometer.

3.1.2 UNILAC

UNILAC steht für Universal Linear Accelerator. Der Linearbeschleuniger an der GSI in Darmstadt ist in der Lage, Ionen auf bis zu 11.4 MeV/u zu beschleunigen. Es können mehrere Experimente gleichzeitig und mit verschiedenen Ionen versorgt werden [123]. Das hier beschriebene Experiment findet im sogenannten M-Zweig am Strahlstrang M1 statt. Ionenpulse werden mit einer Wiederholrate von bis zu 50 Hz erzeugt, wovon 3-10 Hz für die hier beschriebene Anwendung genutzt werden können. Die Ionenpulslänge liegt zwischen 1 und 5 Millisekunden bei einem gemessenen mittleren Strom im Faraday Cup [124] vor dem Experiment im Bereich von Nanoampere.

Der UNILAC selbst liefert auf der Probe einen kreisrunden Beschussfleck von ca. 10 mm Durchmesser. Das bringt zwei Probleme mit sich. Zum einen ist das Sensitive Volumen des Massenspektrometers lateral, also in der x-z-Ebene (= Probenebene) aus Laserblickrichtung, beschränkt. Somit würden, bei zu großen beschossenen Probenbereichen, Ionen und Neutralteilchen aus den Randbereichen nicht effizient genug detektiert werden. Das ist insbesondere dann problematisch, wenn die vergleichenden Messungen mit der keV-Quelle mit einem kleineren Beschussfleckdurchmesser gemacht werden würden. Zum anderen ist problematisch, dass die Probe für reproduzierbare Ergebnisse mit der keV-Quelle gereinigt werden muss, indem oberflächliche Verunreinigungen abgetragen werden. Damit dies möglichst effizient passieren kann, wird eine möglichst hohe Beschussstromdichte benötigt. Diese ist bei gleichbleibendem Ionenstrom umso größer, je kleiner der Fokusbereich der Ionenquelle beziehungsweise die zu reinigende Fläche ist. Dementsprechend kann ein voller UNILAC-Beschussfleck nicht effizient mit der keV-Quelle gereinigt werden.

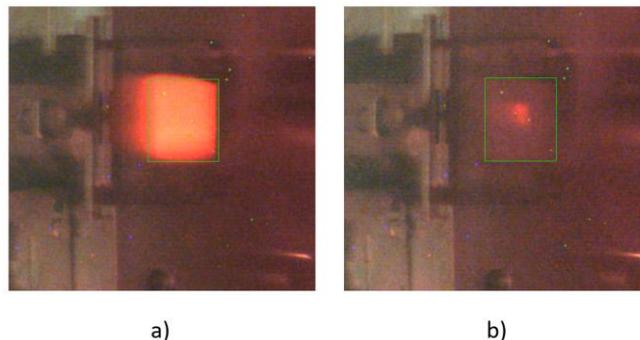


Abbildung 3-2: Blick unter 45 Grad auf ein Leucht-Target mit einer großen Deckblende (quadratischer Ausschnitt mit 8mm Kantenlänge). Zu sehen ist die Funktionsweise der Blenden vor dem Experiment, welche den UNILAC-Ionenstrahl beschränken (siehe Text). Die Blenden sind auf den maximalen Probenbereich eingestellt (a) bzw. beschränkt auf ca. 1 mm Halbwertsbreite (b).

Aus diesen Gründen befinden sich auf den Proben Deckblenden aus Edelstahl von 0.1 mm Dicke mit einem quadratischen oder kreisförmigen Ausschnitt von 1-5 mm. Nur in diesem Ausschnitt wird Probenmaterial beschossen, außerhalb nur die Deckblende. Allerdings enthält das Massenspektrum so auch immer Signale von der Deckblende selbst. Um diese zu reduzieren, wird ein schrittmotorgesteuertes Blendensystem verwendet, welches den MeV-Ionenstrahl beschneiden kann. Es besteht aus 4 Platten, welche einzeln gesteuert werden können, um den Strahl sowohl in seiner lateralen Ausdehnung zu beschränken als auch den Beschussfleck auf der Probe zu positionieren. Abbildung 3-2 zeigt den Effekt der Blenden. Beschossen wird ein Leucht-Target, welches unter Ionenbeschuss durch den UNILAC fluoresziert. Der Blick ist durch ein Fenster unter 45 Grad auf die Probe. Es ist deutlich zu erkennen, wie der Strahl lateral eingeschränkt werden kann.

So können UNILAC, keV-Ionenquelle und der empfindliche Bereich des Massenspektrometers auf dieselbe Position der Blendenöffnung von etwa 1 mm Durchmesser eingestellt werden, wodurch eine

möglichst effiziente Reinigung und Detektion des zu untersuchenden Probenmaterials gewährleistet wird. Außerdem kann der Beschussfleck gezielt verfahren werden.

3.1.3 Ar-Ionenquelle

Bei der verwendeten Leybold IQ-100 keV-Ionenquelle handelt es sich um eine differentiell gepumpte Ar⁺-Quelle, welche mit 5 keV Beschleunigungsspannung betrieben wird. Über ein Feindosierventil wird Ar-Gas eingelassen. Es wird ionisiert, indem mit einem Glühfilament Elektronen erzeugt werden, welche durch das Gas hindurch beschleunigt werden. Durch Elektronenstoßionisation werden so die neutralen Gasatome ionisiert. Die entstandenen Ionen werden mit elektrischen Feldern beschleunigt, fokussiert und gelenkt. Zusätzlich kommen Blenden zum Einsatz, um den Ionenstrahl zu formen. Im Strahlengang der Ionenquelle befindet sich eine Krümmung von einem Grad. Das sorgt einerseits dafür, dass keine neutralen Teilchen auf direktem Weg aus der Ionenquelle austreten können. Andererseits bietet sich diese Stelle an, um den Ionenstrahl mit Hilfe einer angelegten Blank-Spannung an- und abzuschalten.

Besonders relevant in diesem Experiment ist die Ausrichtung der Ionenquelle. Hierfür wird die im Experiment verwendete Deckblende ohne Probe dahinter eingebaut. Mit einem Faraday Cup im Probenhalter wird dann der Ionenstrom gemessen, der durch die Blendenöffnung gelangt. Zusätzlich ist die Blende kontaktiert, auch dort kann ein Strom gemessen werden.

Bei der Einrichtung ist es wichtig, dass ein möglichst großer Ionenstrom möglichst gleichmäßig auf die Probe trifft. Die Einstellung wurde hier so gewählt, dass bei maximalen Stromeinstellungen je die Hälfte der Ionen auf die Blende trifft, und die andere Hälfte durch die 1 mm große Öffnung gelangt. Nimmt man einen gaußförmigen Ionenstrahl an, kann so davon ausgegangen werden, dass die Probe möglichst effizient und gleichmäßig beschossen wird. Dies ist unter anderem wichtig, weil die durch fortlaufenden Ionenbeschuss hervorgerufene Reinigung der Probenoberfläche eine wichtige Rolle bei der Probenvorbereitung spielt. Der Strom der Ionenquelle kann durch Variation des Argon-Einlassdrucks mit dem Feindosierventil eingestellt werden. Eine Übersicht über die Ströme in Abhängigkeit vom Ar-Partialdruck ist in Tabelle 2 zu finden.

Tabelle 2: Strom der Ar-Ionenquelle bei verschiedenen Feindosierventileinstellungen und somit Argon-Partialdrücken.

Ar-Druck in Millibar	Strom im 1mm Faraday Cup in Nanoampere	Strom auf der Deckblende in Nanoampere
1.2·10⁻⁴	231	232
5.0·10⁻⁵	171	258
1.0·10⁻⁵	48	83
2.0·10⁻⁶	11	17
5.0·10⁻⁷	1.7	2.7

3.1.4 Lasersysteme

Am MeV-ToF stehen zwei verschiedene Laser zur Nachionisation zur Verfügung. Bei dem VUV-Laser handelt es sich um einen ATLEX-500-I der Firma ATL Lasertechnik, einem F2-Excimerlaser. Er liefert Pulse einer Dauer von 5-8 ns bei einer Wellenlänge von 157 nm, Pulsenergien von bis zu 2 mJ und Wiederholraten bis zu 500 Hz [125]. Das entspricht einer Photonenenergie von 7.9 eV und ermöglicht somit Einphotonen-Ionisation für viele der untersuchten Proben. Betrieben wird der Laser bei der maximal möglichen Hochspannung sowie 6 Bar Lasergasdruck.

Der IR-Laser ist ein Legend Elite Duo der Firma Coherent in Kombination mit einem TOPAS-C-HE der Firma Light Conversion. Der Legend Elite Duo (welcher von einem Mantis geseedet wird) ist ein Ti:Sapphire Verstärker. Der Verstärker besteht aus einem regenerativen Multipassverstärker RGA und einem nachgeschalteten Einzelpassverstärker (SPA). Er liefert an seinem Ausgang Pulse von ca. 40 fs Länge bei einer Wiederholrate von 1000 Hz und 800 nm Wellenlänge [126]. Gemessen wurden am Ausgang 8-10 W Leistung entsprechend einer Pulsenergie von bis zu 1 mJ, wobei die Leistung im Prinzip über die Durchgänge im RGA und die Pumpleistung für den SPA variiert werden kann. Der TOPAS ist ein optisch parametrischer Verstärker welcher als passives Bauteil Strahlung im Bereich von 1100 bis 2700 nm mit Pulsenergien bis zu 2.8 mJ liefern kann. Verwendet wurde in den hier durchgeführten Experimenten eine Wellenlänge von 1300 nm bei einer Ausgangsleistung von ~ 0.9 mJ/Puls. Beide Parameter können im Prinzip variiert werden, was jedoch im Rahmen dieser Arbeit nicht ausgenutzt wurde. Die Verwendung langer Wellenlängen sorgt unter anderem für eine effizientere Ionisation von Molekülen unter möglichst geringer photoinduzierter Fragmentierung [127].

Für die dritte Strahlzeit im Jahr 2021, bei der der TOPAS aufgrund eines Defekts nicht zur Verfügung stand, wurden die 800 nm Laserpulse des Legend Elite Duo mit einem teiltransparenten Spiegel auf 3 mJ/Puls abgeschwächt und direkt in die Kammer fokussiert.

3.1.5 MCP-Detektor

Zum Nachweis einzelner Ionen wird ein MCP-Detektor verwendet. MCP steht für Mikrokanalplatte oder auch „**M**icrochannel **P**late“. Eine einzelne Mikrokanalplatte besteht aus vielen einzelnen, auf der Innenoberfläche beschichteten Glasröhrchen, welche zusammengefügt und in die Form von zylindrischen Scheiben gebracht werden. Die Röhrchen stehen hierbei in einem Winkel von ca. 10 Grad zur Oberflächennormalen [128]. Die Ober- und Unterseite sind kontaktierbar beschichtet und es wird eine Spannung angelegt. Trifft nun ein Ion in einen Kanal, so löst es Elektronen aus, und die angelegte Spannung sorgt für eine Beschleunigung der Elektronen innerhalb des Kanals in eine Vorzugsrichtung. Dabei treffen sie erneut auf die Wand des Röhrchens und lösen dort Sekundärelektronen aus. Dieser Vorgang wiederholt sich und wird auch als Elektronenlawine bezeichnet. Es ist so möglich diesen Effekt zu nutzen, um Signale einzelner in einen Kanal eindringender Ionen so weit zu verstärken, dass sie als Strompuls detektiert werden können. Zu beachten ist, dass der Widerstand der resistiven Beschichtung auf den Innenseiten der Glasröhrchen so gewählt wird, dass einerseits nicht zu viel Strom aufgrund der angelegten Verstärkungsspannung fließt und andererseits die fehlenden Ladungen aufgrund der Elektronenlawine schnell (innerhalb weniger Nanosekunden) ausgeglichen werden können.

In diesem Experiment werden zwei MCP-Platten in Chevron-Anordnung verwendet, dabei sind die Kanäle gegensätzlich angeordnet [129]. Der schematische Aufbau ist in Abbildung 3-3 zu sehen. Zunächst werden die zu detektierenden Ionen mit einer Beschleunigungsspannung von $U_{Besch} \sim 4$ kV nachbeschleunigt, um eine genügend hohe Auftreffgeschwindigkeit auf die Kanaloberfläche zur sicheren Auslösung mindestens eines Elektrons sicherzustellen. Zusätzlich ist zwischen der Front-Plate und Rear-Plate die Verstärkungsspannung $U_{Gain} \sim 2$ keV angelegt, stabilisiert durch den Kondensator C_1 . Diese sorgt für die zuvor beschriebene Elektronenvervielfachung in den Kanälen. Die Elektronen werden auf einem Kollektor aufgefangen, wobei dieser Vorgang durch Anlegen der Spannung $U_{Bat} \sim 50$ V noch effizienter gestaltet wird, da die Elektronen so „angesogen“ werden. Außerdem wird die negative Raumladung am Ausgang der Kanäle reduziert und dafür gesorgt, dass von der Kollektoroberfläche ausgelöste Sekundärelektronen zurückgehalten werden. Mit dem Kondensator C_2 und dem Kopplungswiderstand R wird das so entstehende Signal aus dem Hochspannungsbereich des MCPs ausgekoppelt und in einen Vorverstärker geleitet, bevor es an einen mit 50Ω abgeschlossenen schnellen Transientenrekorder (realisiert als Signatec PX1500 Einschubkarte im Messrechner) als Spannungspuls digitalisiert wird. Dabei wird ein Spannungsbereich von 500 mV in 256 Bits digitalisiert.

Ein Bit Signalhöhe wird dabei im Folgenden als „Count“ (ct) definiert, ein Count ist somit nicht mit einem Ion gleichzusetzen. Eine Kalibrierung bzw. Umrechnung von Counts in einzelne Ionen wäre im Prinzip möglich, indem Experimente mit einer sehr kleinen Anzahl an zu erwartenden, detektierten Ionen durchgeführt werden. Wenn dann vorwiegend keine oder einzelne Ionen detektiert werden, kann geschlussfolgert werden, wie groß das Signal eines einzelnen Ions ist.

Üblicherweise wird das aufgezeichnete Signal über eine in unmittelbarer Abfolge gemessene Zahl von Einzelspektren summiert und das Summenspektrum dann auf die Zahl der Wiederholungen (reps) normiert in „cts/rep“ dargestellt.

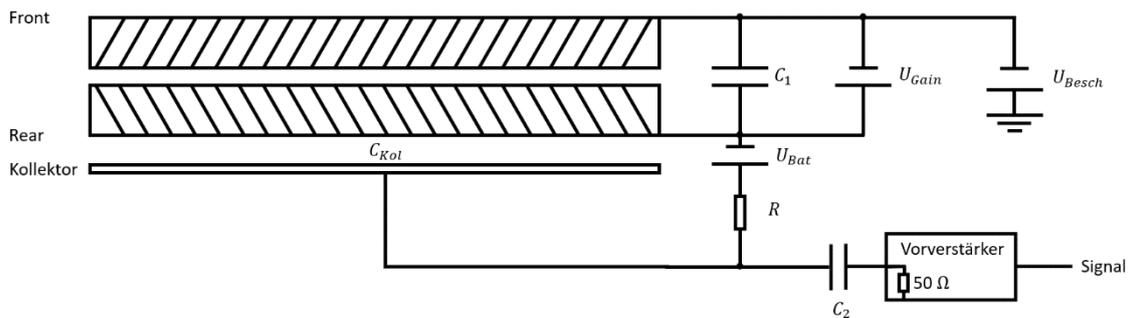


Abbildung 3-3: Schematischer Aufbau des MCP-Detektors. Gezeichnet sind die beiden MCP-Platten in Chevron-Anordnung, sowie der Kollektor sowie die Verschaltung. Skizze orientiert an [19].

3.1.6 Zeitliche Abfolge des Experiments

Das Timing des Experiments wurde bereits in anderen Arbeiten beschrieben [18, 19, 40]. Hier soll es noch einmal schematisch erklärt werden, wobei zusätzlich auf die Umsetzung des neu hinzugekommenen Timings für den IR-Laser eingegangen wird. Grundsätzlich wird zwischen drei verschiedenen Zeitfenstern unterschieden, welche im Experiment verschachtelt betrieben werden und im Folgenden als „Gates“ bezeichnet werden. Im sogenannten MeV-Gate finden SIMS- und SNMS-Experimente während des MeV-Beschusses durch den UNILAC statt, während im keV-Gate Daten unter keV-Beschuss aufgenommen werden. Zusätzlich werden im Blank-Gate Daten ohne Ionenbeschuss aufgenommen, um ioneninduzierte Signale von möglichen Untergrundsignalen durch Laserablation oder die Photoionisation von Restgasteilchen eindeutig trennen zu können.

Das Grund-Timing des Experiments wird von der GSI vorgegeben. Der UNILAC generiert einen Puls einer definierten Länge mit einer definierten Wiederholrate. Für dieses Kapitel wird eine Frequenz von 5 Hertz und eine Pulslänge von 3 ms angenommen. Dies entspricht beispielsweise den Einstellungen der Gold-Strahlzeit im Juni 2021. Jeder UNILAC-Ionenpuls wird von einem im Beschleuniger generierten TTL-Puls begleitet, dem sogenannten Makropuls, welcher den Ionenpuls zeitlich abbildet. Dieser Makropuls bildet den Grundstein für das Timing dieses Experiments.

Im Vergleich zu der möglichen Wiederholrate bei der Aufnahme von Flugzeitspektren von 10 kHz und vor allem der relevanten Zeitskala des ToF-Experiments ist der UNILAC-Ionenpuls mit 1-5 ms quasi dauerhaft (DC) eingeschaltet und zwischen den Pulsen liegt viel Zeit ohne Beschleunigerbeschuss. Um das Experiment möglichst effizient zu gestalten, wurde ein Timing Schema entwickelt, mit dessen Hilfe zwischen den MeV-Ionenpulsen die Blank- und keV-Spektren aufgenommen werden [18, 19, 40]. Das Prinzip soll im Folgenden näher erläutert werden.

Abbildung 3-4 zeigt das Timing-Schema in der Grobansicht. Zu sehen sind die UNILAC-Pulse /bzw. UNILAC-Gates in blau, die Blank-Gates in grau und die keV-Gates in orange.

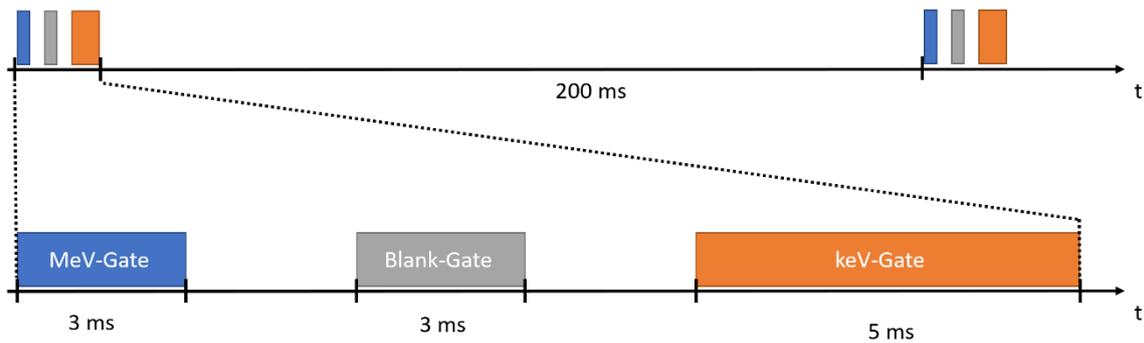


Abbildung 3-4: Skizziert ist das Timing der verschiedenen Gates im Experiment. Oben: In der Grobansicht bei einer angenommenen UNILAC-Wiederholrate von 5 Hertz und 3 Millisekunden Pulslänge. Unten: Timing Schema eines einzelnen UNILAC-Zyklus. Zu sehen sind UNILAC-Pulse bzw. die UNILAC-Gates in blau, die Blank-Gates in grau und die keV-Gates in orange.

Aus dem Makropuls werden mittels eines dafür gebauten Delaygenerators¹ drei sogenannte Gate-Pulse generiert. Der erste, MeV-Gate genannt, spiegelt den UNILAC-Makropuls wider. Während der Dauer dieses Pulses wird die Probe mit MeV-Ionen beschossen. Es folgt eine Pause von 5 mal der Dauer des UNILAC-Pulses und dann das Blank-Gate mit derselben Länge wie das MeV-Gate. Nach einer weiteren Pause folgt das keV-Gate, dessen Dauer frei gewählt werden kann. Das Experiment ist nun so verschaltet, dass in jedem Gate sowohl SNMS- (mit gefeuerter Nachionisation) als auch SIMS-Messungen (ohne Nachionisation) stattfinden, für die Massenspektren aufgezeichnet, entsprechend sortiert und angezeigt werden. Somit finden die vergleichenden Messungen zu denen mit MeV-Ionenbeschuss immer in den Pausen zwischen den aufeinander folgenden UNILAC-Pulsen statt. In den Pausen zwischen den einzelnen Gates ist es zudem möglich, die Probenoberfläche dynamisch durch andauernden keV-Ionenbeschuss zu reinigen. Bei diesem als „Interleaved-Sputter-Cleaning“ betriebenen Verfahren ist die Argon-Quelle in den Pausen zwischen den einzelnen Gates aktiv und kann auf diese Weise Verunreinigungen, zum Beispiel durch Restgasabsorption, dynamisch abtragen. Im Folgenden soll nun zunächst erklärt werden, wie das Timing bei der Aufnahme von Flugzeitspektren schematisch aussieht.

Abbildung 3-5 zeigt das Timing innerhalb der einzelnen Gates bei Verwendung des VUV-Lasers. Das gesamte Experiment passt sich hierbei an das Timing des Beschleunigers an. Der UNILAC-(Makro-)Puls startet den Delaygenerator zur Erzeugung der Gate-Pulse. Im MeV-Gate trifft der UNILAC-Ionenpuls dauerhaft auf die Probe, es findet kein keV-Beschuss statt. Verzögert um das Burst-Delay beginnt die Akquise aufeinander folgender Flugzeitspektren, solange der entsprechende Gate-Puls aktiv ist. Ein Grund für die Verwendung des Burst Delays ist die Nutzung des Interleaved-Sputter-Cleanings. Dabei wird die Probe zwischen den jeweiligen Gates mit der keV-Ionenquelle beschossen. Finden nun im unmittelbaren Anschluss in den Gates die Messungen statt, so befinden sich noch durch den keV-Ionenbeschuss zerstäubte Teilchen oberhalb der Probe, welche dann auch unerwünschter Weise im MeV- und Blank-Gate detektiert werden könnten. Um dies zu verhindern wird das Burst Delay verwendet, um die Aufnahme der Messungen so weit zu verzögern, dass dieser Einfluss der durch das Interleaved-Sputter-Cleaning erzeugten Sekundärteilchen auf die Messsignale verhindert wird.

¹ Gebaut von W. Saure.

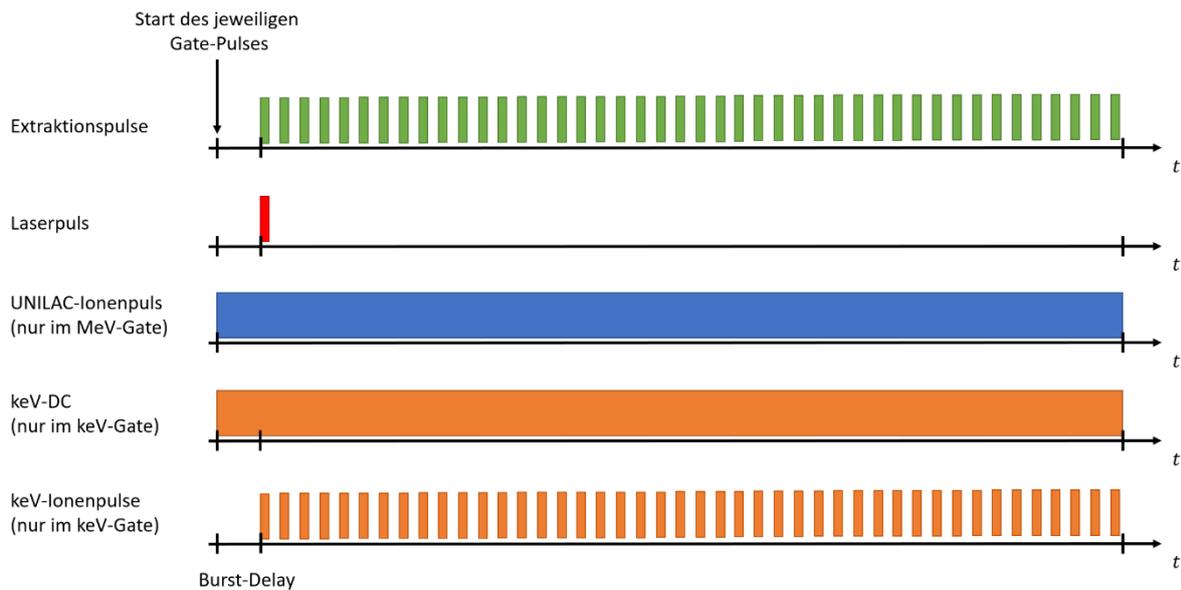


Abbildung 3-5: Timing des Experiments innerhalb der einzelnen Gates bei Verwendung des VUV-Lasers. Über der Zeit sind schematisch die einzelnen Ereignisse aufgetragen. Der UNILAC-Ionenpuls (blau) ist nur im MeV-Gate aktiv, während der keV-Ionenpuls (orange) nur im keV-Gate aktiv ist. Für den keV-Bereich wird dabei unterschieden zwischen gepulstem und DC-Ionenbeschuss, wobei letzterer das gesamte Gate über aktiv ist. Im Blank-Gate findet hingegen kein Ionenbeschuss statt.

Die eigentliche Messreihe besteht aus einer SNMS-Messung bei der sowohl der Nachionisationslaser als auch die Ionenextraktion gefeuert werden, sowie so vielen SIMS-Messungen ohne feuern des Nachionisationslasers, wie in den verbleibenden Zeitraum des Gates passen. Die Wiederholrate der Spektrometernaufnahme ist im Prinzip einstellbar, hier wurde aber der höchstmögliche Wert von 10 kHz benutzt. Die maximale Wiederholrate des VUV-Lasers liegt bei 500 Hz, so dass pro Gate nur ein SNMS-Spektrum aufgenommen werden kann. Hierzu wird aus technischen Gründen stets das jeweils erste Spektrum in einem Gate genutzt. Im Blank-Gate finden die gleichen SNMS- und SIMS-Messungen statt, während die Probe weder durch den UNILAC noch durch die keV-Quelle beschossen wird. Abschließend folgt das keV-Gate. Auch hier ist jeweils die erste Messung eine SNMS-Messung, es folgen SIMS-Messungen. Letztere können mehr sein als in den anderen Gates, da das keV-Gate länger gewählt werden kann als die andern beiden (deren Länge durch die Dauer des UNILAC-Pulses bestimmt ist). Dies kann unter Umständen sinnvoll sein, um die Zeit zwischen den UNILAC-Schüssen zu nutzen, um eine bessere keV-SIMS-Signalstatistik zu erreichen, ohne dabei das Experiment zu verlangsamen. An dieser Stelle sei noch erwähnt, dass die Extraktionsspannung nicht nur schnell angelegt wird, sondern auch schnell „abgeschaltet“ wird. Dafür wird ein sogenannter Push-Pull-Hochspannungsschalter der Firma Behlke verwendet.

Im Folgenden wird die Aufnahme eines einzelnen SIMS- oder SNMS-Spektrums innerhalb eines Gates als „Repetition“ (rep) bezeichnet. Aufeinanderfolgende gleiche Spektren werden in Echtzeit ausgelesen und summiert. Um eine Vergleichbarkeit auch bei verschiedenen vielen summierten Einzelerperimenten sicherzustellen, werden die solcherart gemessenen Summenspektren dann durch die Anzahl der Einzelspektren dividiert.

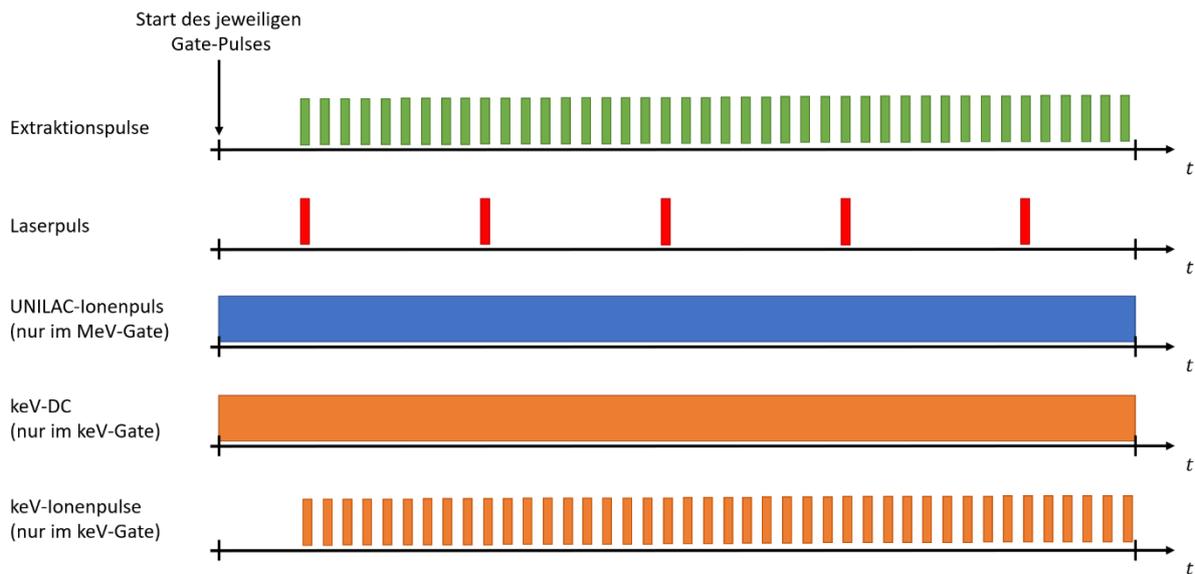


Abbildung 3-6: Timing des Experiments innerhalb der einzelnen Gates bei Verwendung des IR-Lasers. Der UNILAC-Ionenpuls (blau) ist nur im MeV-Gate aktiv, während der keV-Ionenpuls (orange) nur im keV-Gate aktiv ist. Für den keV-Bereich wird dabei erneut unterschieden zwischen gepulstem und DC-Ionenbeschuss. Im Blank-Gate findet hingegen kein Ionenbeschuss statt.

Abbildung 3-6 zeigt das Timing innerhalb der einzelnen Gates bei Verwendung des IR-Lasers. Im Gegensatz zum VUV-Laser kann der IR-Laser nicht extern getriggert und dadurch mit dem ToF-Experiment synchronisiert werden. Der Laser läuft auf seiner eigenen Frequenz von 1 kHz, welche nicht mit dem UNILAC-Puls synchronisiert werden kann. Daher ist das Experiment in diesem Fall so verschaltet, dass die Aufnahme des ersten SNMS-Spektrums im jeweiligen Gate mit dem ersten in dieses Gate fallenden Laserpuls getriggert wird. Dadurch startet das Experiment nicht immer zum gleichen Zeitpunkt innerhalb eines Gates und es passen auch nicht immer gleich viele Messungen eines Flugzeitspektrums in ein einzelnes Gate. Während also mit dem VUV-Laser ein UNILAC-Zyklus bedeutete, dass in jedem Gate jeweils genau eine SNMS Messung und eine wohldefinierte Anzahl von SIMS Messungen durchgeführt wurden, ist dies nun nicht mehr eindeutig festgelegt und die Anzahl der in einem Gate aufgenommenen Spektren schwankt statistisch. Darüber hinaus wird – abhängig von der durch den Beschleuniger vorgegebenen UNILAC-Pulsdauer (welche im Bereich von 1-5 ms liegt und vom Benutzer selbst nicht beeinflusst werden kann) – aufgrund der Laser-Wiederholrate von 1 kHz unter Umständen mehr als ein SNMS-Spektrum pro Gate aufgenommen. Mit dem hier in den durchgeführten Experimenten verwendeten Folgefrequenzen von 10 kHz und der Laserwiederholrate von 1 kHz wird immer eine SNMS-Messung aufgenommen, gefolgt von 9 SIMS Messungen, und diese Abfolge wird so lange wiederholt, bis das jeweilige Gate zu Ende ist. Dabei muss berücksichtigt werden, dass – je nachdem in dieser Betriebsart im Bereich von 0-1 ms statistisch verteilten Burst-Delay – auch die Gesamtanzahl der im Gate aufgenommenen (und summierten) SIMS-Spektren schwankt.

Die für das bis hier beschriebene Timing notwendige und relativ komplizierte TTL-Verschaltung des Experiments findet sich im Anhang in Kapitel 8.3.1.

Zusätzlich zu den bis hier beschriebenen verschiedenen Massenspektren werden auch sogenannte Rahmendaten aufgezeichnet. Grund hierfür sind zum Beispiel Schwankungen des UNILAC-Ionenstromes, die sich in der Vergangenheit als problematisch herausgestellt haben, da die SIMS- und SNMS-Signalintensitäten direkt proportional zu dem zum Zeitpunkt der Spektrometernaufnahme vorliegenden momentanen auf die Probe treffenden Ionenstrom sind (vgl. Kapitel 2.5). Daher wurde eine Methode integriert, um den Stromverlauf der UNILAC-Pulse nachzuvollziehen. Hierfür wird das sogenannte Trafosignal verwendet [124]. Dabei handelt es sich um eine von der GSI zur Verfügung

gestellte Messgröße, welche ein Spannungssignal liefert, das näherungsweise proportional zu dem Ionenstrom im UNILAC-Puls ist. Es wird mit einem Oszilloskop aufgezeichnet, zu jedem Datenpunkt gemessen und über die Zahl der im Experiment summierten Repetitionen gemittelt abgespeichert. Zusätzlich aufgezeichnet werden das Drahtnetzdetektorsignal und das Signal einer Photodiode zum Monitoring des IR-Laserpulses. In Kapitel 4.6.4 wird die Auswertung der so aufgenommenen Daten sowie die Korrektur der Messverläufe mit selbigen näher erläutert. Die notwendige Verschaltung des Oszilloskops wird im Anhang in Kapitel 8.3.2 beschrieben.

3.2 BIO-ToF in den USA

Zusätzlich zu den Daten, die mit dem MeV-ToF in Darmstadt aufgenommen wurden, werden auch Daten präsentiert und ausgewertet, welche an der Pennsylvania State University im Labor von Prof. Dr. Nicholas Winograd gemessen wurden². Der experimentelle Aufbau wurde bereits zuvor beschrieben [9, 130-133], hier werden im Folgenden nur die für die für die Auswertung in dieser Arbeit wichtigen Unterschiede zum MeV-ToF aufgeführt.

Der prinzipielle Aufbau entspricht dem an der GSI, welcher bereits in der Abbildung 3-1 vorgestellt wurde. Als Primärionen können, im Gegensatz zum MeV-ToF, 20 keV C_{60}^- und Ar_n^- -Clusterionen verwendet werden. Bei den Ionenquelle handelt es sich um eine IOG C60-40 und eine IOG GCIB-20, beide von der Firma Ionoptica Ltd. kommerziell erhältlich. Der IR-Laser ist dasselbe System wie beim MeV-ToF, es wurde nach den Messungen in den USA zur GSI nach Darmstadt transferiert. Ein VUV-Laser steht hier nicht zur Verfügung. Für die Cluster-Quellen ergibt sich bei dem Timing ein Problem aufgrund der relativ langen Flugzeit der Primärionen zwischen Pulser und Probe. Daher wird die sehr stabile Frequenz des IR-Lasers ausgenutzt, um die Messung immer mit dem jeweils vorherigem Laserpuls zu synchronisieren bzw. auszulösen. Dieses Vorgehen wird auch bei den Experimenten an der GSI verwendet (vgl. Kapitel 8.3.1). Besonders für die Ar_n^- -Cluster ergibt sich zusätzlich die Problematik der Cluster-Größenverteilung, welche zu einer breiten Verteilung der Ionenauftreffzeiten führt. Aufgrund des so nicht genau definierten Auftreffzeitpunktes kann für diese die Extraction-Delay-Methode nicht zur Bestimmung von Geschwindigkeitsverteilungen verwendet werden. Es besteht im Prinzip die Möglichkeit, durch einen Betrieb mit zwei Strahlpulsern eine verbesserte Selektierung und damit Ionen-Auftreff-Zeitauflösung zu erhalten (vgl. [134]). Dann ist jedoch der Ionenstrom so weit verringert, dass zwar einzelne Spektren aufgenommen werden können, Verlaufsmessungen praktisch nicht mehr umsetzbar sind.

Der Messablauf an sich hat ein weniger kompliziertes Timing-Schema als das Experiment in Darmstadt, auf das hier nicht im Detail eingegangen wird, und funktioniert, wie in Kapitel 2.5 beschrieben. Das Vorgehen zur Bestimmung der Nullpunkte von Extraction Delay und Laser Delay wird in den Kapiteln 4.2.5 bzw. 4.2.6 beschrieben.

² Die Messungen in den USA wurden von Dr. Lars Breuer und Prof. Dr. Andreas Wucher durchgeführt.

4 Auswertung: Charakterisierung des Experiments und „Proof of Principle“

In diesem ersten Teil der Messdatenauswertung wird das Vorgehen zur Bestimmung von Geschwindigkeitsverteilungen näher betrachtet. Dafür werden zunächst allgemeine experimentelle Eigenschaften wie das Sensitive Volumen des Massenspektrometers, der zeitliche Messverlauf und die Auswirkung verschiedener Laserpositionen beschrieben. Mit Hilfe dieses Wissens werden dann mit zwei verschiedenen Methoden Geschwindigkeitsverteilungen von zerstäubten Neutralteilchen bestimmt und die gemessenen Verteilungen mit theoretisch zu erwartenden Verteilungen verglichen (vgl. Kapitel 2.2). Hierfür werden sowohl an der GSI in Darmstadt als auch in den USA gemessene Datensätze verwendet. Zusätzlich wird ein Modellsystem vorgestellt, um die geometrischen Auswirkungen der Verwendung verschiedener Laser und Laserstrahlprofile auf die gemessenen Geschwindigkeitsverteilungen zu bewerten

Weiterhin werden verschiedene Methoden der Datenverarbeitung wie Glättungen und Untergrundsubtraktion vorgestellt und bewertet. Abschließend wird das endgültige Vorgehen für den im nächsten Kapitel folgenden Vergleich von Geschwindigkeitsverteilungen unter keV- und MeV-Beschuss eingeführt.

Sofern nicht anders angegeben, handelt es sich bei Punkten in Abbildungen um tatsächliche Messpunkte. Linien, die diese ohne weitere Angaben verbinden, dienen nur dazu, den Verlauf besser zu veranschaulichen.

4.1 Umgang mit Spektren und Verlaufsmessungen

Generell werden, wie in Kapitel 3 beschrieben, für jeden Datenpunkt die zeitlichen MCP-Signalverläufe für eine vorgegebene Anzahl an Repetitionen gemessen und gemittelt abgespeichert. Diese zeitlichen Verläufe zeigen, wann einzelne Ionen unterschiedlicher Massen das MCP erreicht haben und sie lassen sich mit Hilfe einer Kalibrierungsfunktion in eine Masse- zu Ladungsskala umrechnen. Verwendet werden kann beispielsweise nach [80] die Funktion

$$\frac{m}{q} = \left[\frac{t - a}{b} \right]^2 \quad (4-1)$$

mit Zeit t sowie den Kalibrierungs-Variablen a und b (erstere steht dabei für den zunächst nicht exakt bekannten Zeitnullpunkt). Die x -Achse zeigt dann das Verhältnis von Masse zu Ladung und die y -Achse die Signalintensität, angegeben in Counts pro Repetition (cts/rep). Ein beispielhaftes Massenspektrum ist in Abbildung 4-1 zu finden. Hier wurde eine NaCl-Probe mit 5 keV Ar^+ beschossen und die Neutralteilchen wurden mit dem IR-Laser nachionisiert.

Zu erkennen ist ein eindeutiger Na-Massepeak, und das Schalten der Extraktionsspannung. Letzteres ist erkennbar an einer durch das Schalten des Target-Potentials verursachte HF-Störung, welche vom Detektor als Antenne aufgenommen wird. Erkennbar ist sowohl das schnelle Hochschalten der Extraktion (bei $m/q \approx 0$ u) als auch das schnelle Abschalten (bei $m/q \approx 3$ u) mit dem verbauten Hochspannungsschalter (vgl. Kapitel 3.1.6). Die so verursachten Signalausschläge werden im Folgenden auch als „Schaltnoise“ bezeichnet.

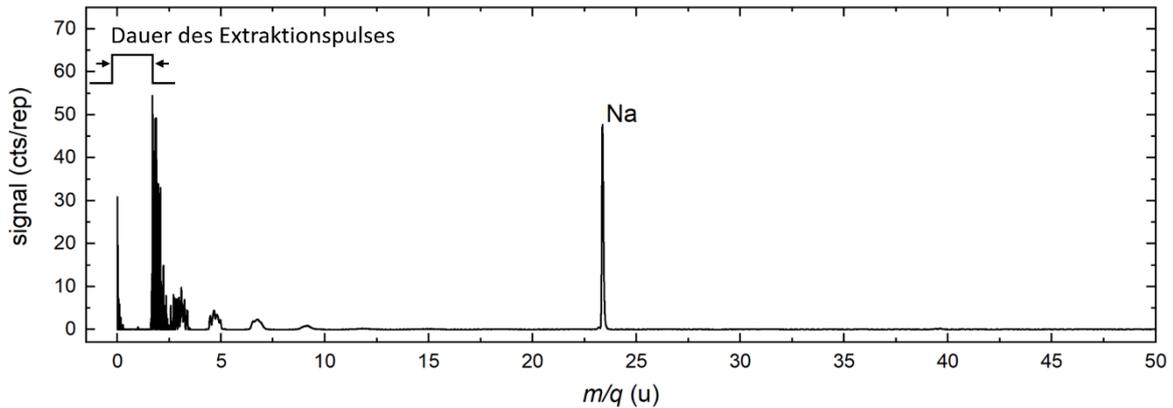


Abbildung 4-1: Spektrum einer NaCl-Probe unter 5 keV Ar⁺-Beschuss. Die Neutralteilchen wurden mit dem IR-Laser nachionisiert. Zu erkennen ist ein Na-Massepeak sowie die durch das Schalten der Extraktionsspannung verursachte Schaltnoise bei kleinen Massen. Sowohl der Hoch- als auch das Herunterschalten der Extraktionsspannung ist anhand letzterer zu erkennen.

Die meisten der in dieser Arbeit vorgestellten Messungen sind Verlaufsmessungen. Dabei werden ein oder mehrere Peaks des Massenspektrums integriert, um die Verläufe dieser Peak-Integrale unter Änderung einer oder mehrerer experimenteller Variablen zu betrachten. Bei dem zuvor vorgestellten Spektrum einer NaCl-Probe könnte in dem Spektrum beispielsweise die Fläche des Na-Peaks betrachtet werden. Dafür muss zunächst festgehalten werden, dass es sich bei den betrachteten Spektren um Flugzeitspektren mit dem Signalverlauf $S(t)$ handelt, welche über dem Verhältnis von Masse zu Ladung m/q aufgetragen werden. Die relative Peak-Höhe ist daher bei stark unterschiedlichen Massen keine geeignete Auswertungsgröße, denn sie müsste massenabhängig mit \sqrt{m} skaliert werden. Dasselbe gilt für die Peakbreite, denn in einem Massenspektrum müssten die dargestellten Messpunkte eigentlich äquidistant in der Masse sein, was bei den in dieser Arbeit gezeigten Flugzeitspektren nicht der Fall ist. Für die im weiteren Verlauf dieser Arbeit betrachteten Signalverläufe ist dies allerdings nicht relevant. Denn hier werden die Verläufe der Integrale einzelner (für den Signalverlauf gleichbleibende) Peaks oder Peakbereiche betrachtet. Für die Integration werden dabei letztendlich die einzelnen Datenpunkte (cts/rep für jede ns das Flugzeitspektrums) ausgewählte Bereiche summiert, wobei das so integrierte Signal dann die Einheit ns·cts/rep hat:

$$\text{Signal}_{\text{int}} = \sum_i S_i(t) \quad (4-2)$$

Praktisch werden die Massenspektren dafür zur Datenverarbeitung in ein Mathematica-Skript³ eingelesen, wo die zu integrierenden Bereiche ausgewählt und ausgewertet werden können. Bei Mathematica handelt es sich um eine Software der Firma Wolfram Research. Zusätzlich können dort einige Korrekturen der Signalverläufe, beispielsweise eine Baseline-Korrektur oder eine Stromkorrektur, wie in Kapitel 3.1.6 erwähnt, vorgenommen werden. Diese verschiedenen Methoden werden im Teilkapitel 4.6 vorgestellt. So kann zum Beispiel durch die Aufzeichnung von Baseline-Spektren eine Abschätzung über die Auswirkung der Baseline der Transientenrekorder-Aufzeichnung vorgenommen werden.

³ Die Grundlagen des Skripts wurde von Matthias Herder erstellt und von David Theuner und mir erweitert.

In dieser Arbeit relevante Verlaufsmessungen sind hauptsächlich:

- Extraction-Delay-Messreihe: t_{ED} wird im Messverlauf variiert
- Laser-Delay-Messreihe: t_{LD} wird im Messverlauf variiert
- Laser- x -Scan: der Laserfokus wird parallel zur Probe verfahren
- Laser- y -Scan: der Laserfokus wird senkrecht zur Probe verfahren
- Plume-Scan: der Laserfokus wird parallel und senkrecht zur Probe verfahren

4.2 Allgemeine experimentelle Eigenschaften

Hier soll es zunächst um eine räumliche und zeitliche Beschreibung des Experiments gehen. Dazu gehören das Sensitive Volumen des Spektrometers, der Extraktionsprozess, Auswirkung der Laserposition, das Extraction Delay und das Laser Delay.

4.2.1 Räumlich: Sensitives Volumen

Eine allgemeine Beschreibung eines Reflektron-Flugzeitmassenspektrometers ist in Kapitel 2.5 zu finden. Dort wurde bereits der Begriff des Sensitiven Volumens eingeführt, also der Bereich zwischen Massenspektrometer und Probe, aus dem Ionen detektiert werden können. Dies ist anschaulich in Abbildung 4-2 dargestellt. Hier soll nun vor allem die y -Achse des Experiments betrachtet werden, also die Höhe über der Probe. Diese wird für die Bestimmung von Geschwindigkeitsverteilungen benötigt und die Achse ist dabei so definiert, dass höhere y -Werte einen größeren Abstand von der Probe bedeuten. Extrahierte Ionen haben eine höhere Energie, je länger sie das Extraktionsfeld durchlaufen. Die Reflektspannung definiert eine maximale Energie der detektierten Ionen und damit einen minimalen Abstand ihres Startorts zum Einschaltzeitpunkt des Extraktionsfeldes von der Probe ($E_{max} = q \cdot U_{ref}$), während die Gridspannung die minimale Energie der detektierten Ionen festlegt und damit einen maximalen Abstand ihres Startorts von der Probenoberfläche ($E_{min} = q \cdot U_{grid}$).

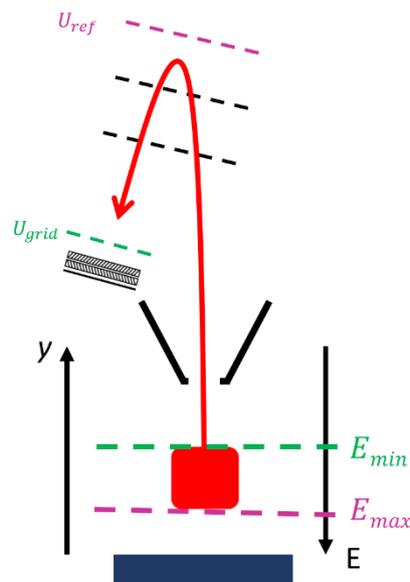


Abbildung 4-2: Skizze des Sensitiven Volumens, welches anhand einer Energiefilterung durch Reflekt- (sofern sie kleiner als die Targetspannung ist) und Gridspannung eingeschränkt werden kann.

Experimentell lässt sich das Sensitive Volumen in der Ebene senkrecht zur Laserstrahlrichtung mit Hilfe der Laser-Nachionisation anhand der Signalvariation bei Verschiebung des Laserfokus abbilden. Das Sekundärionensignal bleibt dabei konstant, da es unabhängig von der Laserposition ist und immer aus dem gesamten Sensitiven Volumen stammt. Das zusätzliche Signal der Sekundärneutralteilchen kann jedoch genutzt werden, um durch Verfahren des Lasers in x - bzw. y -Richtung (parallel bzw. senkrecht zur Probenoberfläche) die Wolke der detektierbaren und nachionisierbaren Sekundärneutralteilchen abzubilden. Die Wolke zerstäubter Teilchen wird im englischen auch als Plume bezeichnet. Abbildung 4-3 zeigt beispielhaft eine solche Messung. Beschossen wurde eine NaCl-Probe mit 5 keV Ar-Ionen. Die Fokusposition des IR-Lasers über der Probe wurde in x - und y -Richtung in 0.2 mm Schritten verfahren, indem die Linse schrittmotorgesteuert entsprechend verschoben wurde. Dabei wurde sichergestellt, dass Sekundärionen von Sekundärneutralteilchen getrennt betrachtet werden, indem die später in Kapitel 4.2.6 beschriebene Peak-Verschiebung ausgenutzt wurde. Die entsprechenden

Sekundärneutralteilchen-Massepeaks wurden für jede Laserposition einzeln integriert, dann mit den Koordinaten und den jeweiligen Integrationsergebnissen exportiert, und als 2D-Konturabbildung in der Software Origin 2019 von Originlab dargestellt. Die Farbskala auf der rechten Seite gibt die integrierten normierten Signale an (Signal geteilt durch maximales Signal im jeweiligen Plume-Scan).

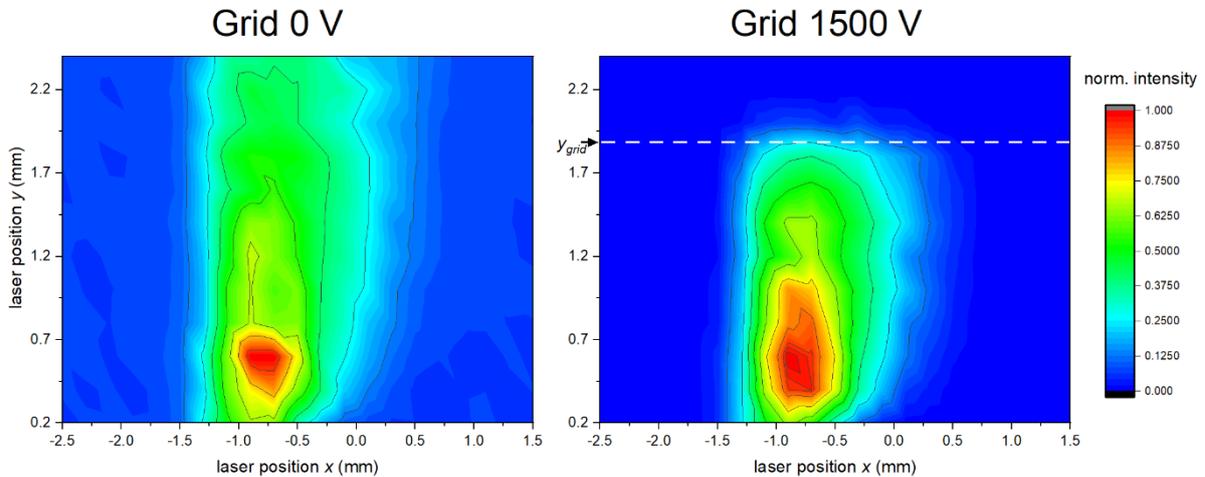


Abbildung 4-3: Plume-Scans des an einer NaCl-Probe unter 5 keV Ar-Beschuss gemessenen Signals zerstäubter neutraler Na-Atome als Funktion der Fokusposition des Nachionisationslasers. Der IR-Laser wurde in x - und y -Richtung in 0.2 mm Schritten verfahren, um die Wolke zerstäubter, detektierbarer Teilchen zu vermessen. Die nachionisierten Teilchen wurden mit einer Extraktionsspannung von $U_{ext} = 1700$ V in das Massenspektrometer beschleunigt, die Reflektspannung lag bei $U_{ref} = 1650$ V und die Gridspannung bei $U_{grid} = 1500$ V. Der Nullpunkt der x -Achse ist hier beliebig, aber bei beiden Abbildungen gleich gewählt, während der Nullpunkt der y -Achse näherungsweise auf der Probenoberfläche liegt (vgl. Kapitel 4.2.2).

Die linke Abbildung zeigt den Laser-Scan des Sensitiven Volumens, aufgenommen mit einer Gridspannung von 0 V. Zu erkennen ist ein in x -Richtung beschränkter Bereich, welcher einerseits auf den Ionenstrahl-Durchmesser von einem Millimeter Halbwertsbreite (vgl. Kapitel 3.1.3) und andererseits auf die laterale Begrenzung (ionenoptisch beschränkt) des Sensitiven Volumens durch das Spektrometer zurückzuführen ist. Das Signal ist etwa bei $y = 0.9$ mm oberhalb der Probenoberfläche am höchsten. Dabei lässt sich die Signalabnahme unterhalb dieser Position auf das mittels Reflektspannung U_{ref} eingeschränkte Sensitive Volumen zurückführen. Ohne diese Beschränkung würde das Signal entsprechend der mit $1/y^2$ zunehmenden Neutralteilchendichte immer weiter ansteigen, bis der Laser die Probe trifft und ein (großes) Ablationssignal zu beobachten ist. Die entsprechende Signalabnahme in Richtung wachsender y -Werte oberhalb des Signalmaximums liegt an der Winkelverteilung der zerstäubten Teilchen, die Dichte nimmt daher mit steigender Höhe oberhalb der Probe ab. Anzumerken ist hier noch, dass die Variation der Teilchendichte mit $1/y^2$ eigentlich nur für eine Punktquelle gilt. Kommt die Ausdehnung des Beschussflecks in die Größenordnung von y , dann wird die y -Abhängigkeit schwächer, und für unendlich ausgedehnten homogenen Beschuss ist die Dichte unabhängig von y . In keinem Fall kann sie aber mit abnehmenden y wieder abnehmen. Einen zusätzlichen Einfluss kann die Transmission des Spektrometers haben, da diese im Prinzip orts- und energieabhängig sein kann. Die Auswirkungen dieser Effekte werden in Kapitel 4.5 diskutiert.

Die rechte Abbildung, aufgenommen mit $U_{grid} = 1500$ V, zeigt den Laser-Scan des nun mittels Gridspannung eingeschränkten Sensitiven Volumens derselben Probe. Man sieht grundsätzlich denselben Verlauf, mit dem Maximum etwas oberhalb der Probe und dem darüber und darunter abnehmenden Signal. Das Maximum ist etwas ausgedehnter, was unter anderem darauf zurückzuführen sein könnte, dass diese Messung deutlich später im Messverlauf aufgenommen wurde,

wodurch die Probe gegebenenfalls etwas besser gereinigt war. Zusätzlich zeigt sich nun aber eine scharfe Kante bei $y_{grid} \approx 1.9$ mm, welche auf die Gridspannung zurückzuführen ist. Die Beschränkung des Sensitiven Volumens mit dieser Methode funktioniert also.

Unter Annahme eines korrekten Nullpunkts der y -Achse (vgl. Kapitel 4.2.2), bei dem $y = 0$ mm der Probenoberfläche entspricht, kann man aus der ungefähren Position der Gridkante y_{grid} eine Abschätzung über die Reflektkantenposition y_{ref} und den Abstand zwischen Probe und Flugzeitmassenspektrometer vornehmen d_{ext} . Bei einer Gridkantenposition von $y_{grid} = 1.9$ mm, einer Extraktionsspannung von $U_{ext} = 1700$ V und einer Gridspannung von $U_{grid} = 1500$ V ergibt sich für d_{ext} :

$$d_{ext} = y_{grid} \cdot \frac{U_{Extr}}{U_{Extr} - U_{grid}} \approx 1.9 \text{ mm} \cdot \frac{1700 \text{ V}}{200 \text{ V}} \approx 16.2 \text{ mm}. \quad (4-3)$$

Für die Reflektkante ergibt sich für die eingestellte Spannung $U_{ref} = 1650$ V:

$$y_{ref} = y_{grid} \cdot \frac{U_{Extr} - U_{ref}}{U_{Extr} - U_{grid}} \approx 1.9 \text{ mm} \cdot \frac{50 \text{ V}}{200 \text{ V}} \approx 0.48 \text{ mm}. \quad (4-4)$$

Diese Position der Reflektkante erscheint realistisch, da auch in Abbildung 4-3 in diesem Bereich ein Signalabfall zu beobachten ist. Aufgrund dessen erscheint der Nullpunkt der y -Achse im Rahmen der Messgenauigkeit korrekt zu sein.

4.2.2 Räumlich: Laser-Nullpunkt

Für die Bestimmung von Geschwindigkeitsverteilungen bei kurzen Ionenpulsen wird die Höhe des Laserfokus über der Probe benötigt. Der genaue Abstand zwischen Laser und Probenoberfläche lässt sich in dem hier verwendeten Versuchsaufbau allerdings nur schwer eindeutig bestimmen. Als Abschätzung für die Laserposition, welche der Probenoberfläche entspricht, wird daher das Laserablationssignal verwendet. Dabei trifft der Rand des Laserstrahles auf die Probenoberfläche und ablatiert Teilchen, welche mit dem Massenspektrometer detektiert werden können. Praktisch wird also der Laser schrittweise tiefer gefahren, bis das erste Ablationssignal auftritt. Dieses ist im Massenspektrum klar zu erkennen aufgrund starker Ablationssignale, welche sich als erhöhte und neue Massepeaks zeigen. Diese Position wird dann als Nullpunkt gewählt. Bei Anwendung der Laser-Delay-Methode zur Bestimmung von Geschwindigkeitsverteilungen ist dieser Nullpunkt nicht von Bedeutung, da dort der Abstand zwischen Gridkante und Laserposition relevant ist. Bei der Extraction-Delay-Methode hingegen ist der Abstand zwischen Probe und Laserposition entscheidend, eine ungenaue Positionsbestimmung kann hier also Einfluss auf die Geschwindigkeitskalibrierung haben.

Im Folgenden werden die Laserpositionen nicht mit der Probenposition als Nullpunkt kalibriert, da die Bestimmung dieses Nullpunktes, wie beschrieben, nicht eindeutig ist und auch von Probe zu Probe variieren kann. Auch die x -Achse wird nicht auf ein einzelnes Signalmaximum zentriert. Stattdessen wird der Fokus auf relative Änderungen und direkte Vergleiche zwischen MeV- und keV-Beschuss gelegt.

4.2.3 Räumlich: Gridkante

Für die Bestimmung der Geschwindigkeitsverteilungen von zerstäubten Neutralteilchen mit der Laser-Delay-Methode wird der Abstand zwischen Gridkante und Laserposition benötigt. In diesem Teilkapitel soll daher die Bestimmung der Gridkantenposition relativ zur Laserposition am Beispiel einer Bismut-Probe unter 5 keV Argon-Beschuss erläutert werden. Abbildung 4-4 zeigt Laser- y -Scans bei $x = -2.6$ mm, der verwendete IR-Laser wurde also senkrecht zur Probenoberfläche verfahren.

Schwarz dargestellt ist der Verlauf des integrierten Bi-Peaks ohne angelegte Gridspannung, rot der mit einer Gridspannung von 1500 V und blau die Differenz von beiden. Das Signal beider Messreihen wurde aufgrund unterschiedlich hoher Signalmaxima auf ihr jeweiliges Maximum normiert, die anschließend gebildete Differenz wurde nicht in ihrer Höhe angepasst. Angemerkt sei an dieser Stelle, dass die x - und y -Nullpunkte aus den im vorangegangenen Teilkapitel beschriebenen Gründen anders liegen als in Abbildung 4-3.

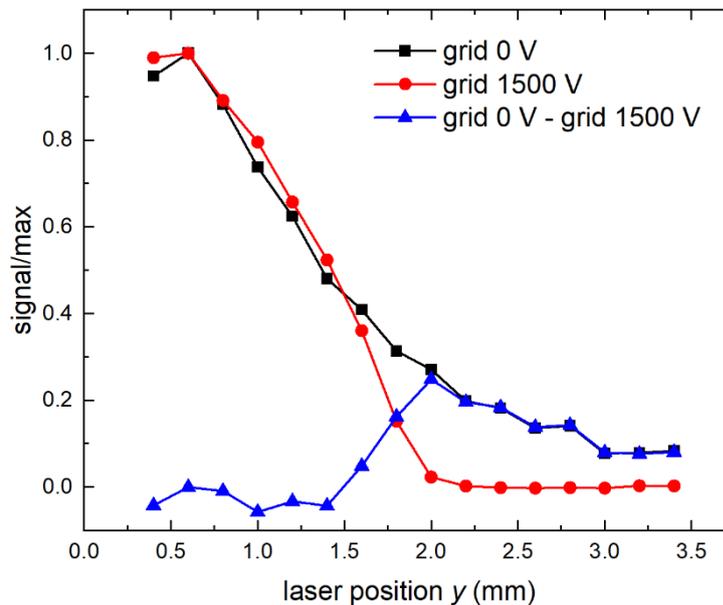


Abbildung 4-4: Laser- y -Scans gemessen an einer Bismut-Probe unter 5 keV Ar-Beschuss, wobei das integrierte Signal der zerstäubten und nachionisierten Bi-Atome über der IR-Laserhöhe y aufgetragen ist. Schwarz dargestellt ist die Messreihe mit einer Gridspannung von 0 V, rot die mit einer Gridspannung von 1500 V und blau die Differenz von beiden. Das Signal beider Messreihen wurde auf ihr jeweiliges Maximum normiert, die anschließend gebildete Differenz wurde nicht in ihrer Höhe angepasst.

Klar zu erkennen ist, dass beide Laser- y -Scans zunächst einen sehr ähnlichen Verlauf aufweisen, bis im Bereich der Gridkante die Kurve der Messung mit angelegter Gridspannung schneller abfällt. Das zeigt sich auch in dem blau dargestellten Differenzverlauf. Er zeigt zunächst nur kleine Abweichungen gefolgt von einem klaren Anstieg ab ca. $y \approx 1.4$ mm. Anschließend wird die Differenz ab $y \approx 2.0$ mm wieder kleiner, was daran liegt, dass die Signalhöhe im Allgemeinen mit steigender Höhe aufgrund der abnehmenden Dichte durch die Winkelverteilung der zerstäubten Teilchen abnimmt (vgl. Kapitel 2.2.1). Die Gridkante ist also, wie der Anstiegsbereich zeigt, kein exakter Punkt, an dem keine Teilchen mehr durchgelassen werden. Vielmehr ist sie aufgeweicht durch Faktoren wie die Eigenenergieverteilung der zerstäubten Teilchen, durch Transmissionseffekte und das Laserprofil. Um nun die effektive Gridkante zu bestimmen, welche für die Bestimmung von Geschwindigkeitsverteilungen relevant ist, wird das Differenzsignal abgeleitet, um den Ort der höchsten Steigung zu finden. Dies ist in Abbildung 4-5 zu sehen.

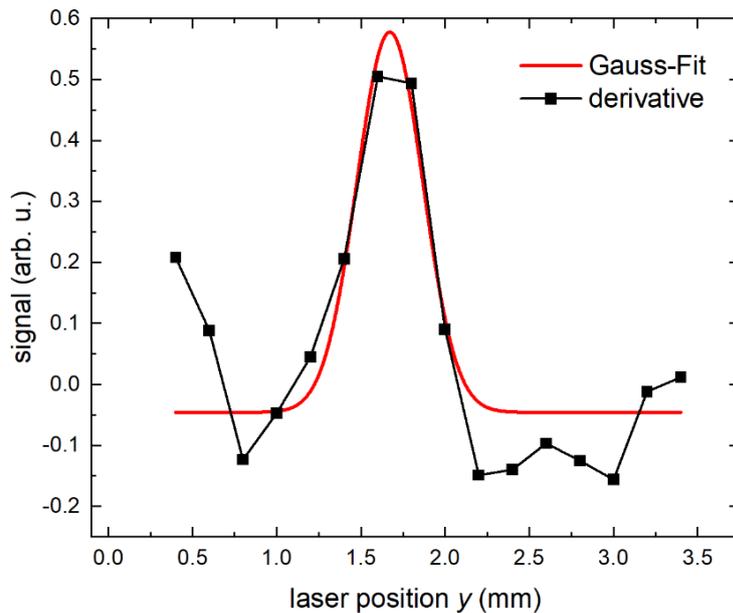


Abbildung 4-5: Ableitung der in Abbildung 4-4 blau dargestellten Differenzkurve der Signalverläufe bei Gridspannungen von 0 V und 1500 V aufgetragen über der Laserhöhe y . Rot eingezeichnet ist ein Gauss-Fit des Peaks, der die Gridkante, also die stärkste Änderung in der Signaldifferenz, markiert.

Zu erkennen ist ein eindeutiger Peak im Bereich, in dem auch die Differenzkurve ansteigt. Dessen y -Position lässt sich mit dem rot dargestellten Gauss-Fit zu $y \approx (1.67 \pm 0.04)$ mm ermitteln. Diese Position zeigt die Stelle der größten Auswirkung der Gridkante an und wird somit in dieser Arbeit als Laser-Referenzposition für diese verwendet werden. Ein Gauss-Fit erscheint hier sinnvoll, da die Aufweitung vermutlich hauptsächlich durch eine nicht exakte Feldgrenze durch Felddurchgriffe (z. B. bei der Gridspannung), zufällige Streuungen und zum Teil auf den Laserfokus zurückzuführen sind.

Im abgeleiteten Differenzsignal erscheinen alle Abweichungen der beide Laser- y -Scans mit den Gridspannungen von 0 bzw. 1500 V verstärkt dargestellt. Daher ist nicht nur der Anstieg im Bereich von $y \approx 1.3$ mm bis $y \approx 2.0$ mm deutlich als Peak zu erkennen, sondern auch ein fluktuierendes Signal in den Bereichen rechts und links davon zu sehen. Diese Fluktuationen sind hauptsächlich auf statistische Signalschwankungen zurückzuführen, wie auch der direkte Vergleich der Ursprungskurven in Abbildung 4-4 zeigt. So ist beispielsweise der Anstieg in der Umgebung von $y \approx 0.5$ mm auf die leichten Abweichungen der beiden Messkurven an diesem Punkt zurückzuführen. Der Signalabfall im Bereich ab $y \approx 2.2$ mm ist auf die allgemeine Signalabnahme und die damit verbundene Differenzabnahme zurückzuführen. Es folgt ein Anstieg im Bereich von $y \approx 3.3$ mm, weil dort beide Messreihen auf ihr Signalminimum abgefallen sind und somit auch die Differenz Null wird.

Die so durchgeführte Gridkantenbestimmung sollte, soweit möglich, für jede Probe durchgeführt werden, an der eine Laser-Delay-Messreihe aufgenommen wird, um Geschwindigkeitsverteilungen zu bestimmen. Denn die Gridkantenposition ändert sich oft minimal durch einen Probenwechsel, oder unterschiedliche Probenhöhen. Beide Dinge ändern effektiv den Extraktionsabstand zwischen Probe und Massenspektrometer. Größere Änderungen können vorkommen, vor allem von Strahlzeit zu Strahlzeit, und sind dann beispielsweise auf Umbauten des Probenbestrahlplatzes oder eine veränderten Laserhöhenkalibrierung zurückzuführen.

4.2.4 Zeitlich: Extraktion der Teilchen

Der Zeitpunkt des Anlegens der Extraktionsspannung definiert bei Verwendung der verzögerten Extraktion den Flugzeitstartpunkt für die massenspektrometrische Analyse. Die Anstiegsflanke des Hochspannungsschalters liegt dabei im Bereich von 30 ns [19]. Zusätzlich gibt es drei für die hier vorgestellten Experimente relevante Aspekte der Extraktion, welche im Folgenden erläutert werden. In diesem Teilkapitel wird auf die Auswirkung der Extraktionsdauer auf die gemessenen Massenspektren eingegangen, insbesondere bezugnehmend auf die Verwendung einer Gridspannung vor dem MCP-Detektor. In den folgenden beiden Teilkapiteln soll dann die zeitliche Anordnung von Ionenpuls und Extraktion (Kapitel 4.2.5) und die des Laserpulses in Bezug auf die Extraktion (Kapitel 4.2.6) näher betrachtet werden.

Bei der Verwendung einer Gridspannung als Energiehochpassfilter müssen die zu detektierenden Teilchen eine genügend lange Strecke des Extraktionsfeldes durchlaufen. Dies gilt einerseits räumlich durch einen nah genug an der Probe liegenden Startpunkt, andererseits aber auch zeitlich in dem Sinne, dass ein Teilchen genügend Zeit haben muss, um die Extraktionsstrecke durchlaufen zu können. Da sich schwere Teilchen bei gleicher Ladung langsamer bewegen bedeutet das, dass für eine gegebene Dauer des Extraktionspulses eine maximale Masse nicht überschritten werden darf, die hier abgeschätzt werden soll.

Am Flugzeitmassenspektrometer an der GSI beträgt der Abstand zwischen Probe und Massenspektrometer laut den Überlegungen in Kapitel 4.2.1 ca. 16 mm. Um eine obere Abschätzung der Auswirkung der Extraktionszeit zu erhalten, wird in diesem Teilkapitel von einem etwas größeren Abstand von $d_{ext} = 20$ mm ausgegangen. Die Extraktionsspannung beträgt zumeist $U_{ext} = 1700$ V, wovon in diesem Beispiel auch ausgegangen wird. Das elektrische Feld zwischen Probe und Massenspektrometer wird, wie zuvor, als Feld eines Plattenkondensators angenähert. Auf ein Teilchen mit Ladung q und Masse m wirkt dort die elektrische Kraft F_{el} , aus der sich die Beschleunigung a bestimmen lässt. Mit der zwischen den Platten angelegten Spannung U_{ext} und dem Plattenabstand d_{ext} gilt:

$$F_{el} = q \cdot \frac{U_{ext}}{d_{ext}} = m \cdot a \rightarrow a = \frac{q \cdot U_{ext}}{d_{ext} \cdot m}. \quad (4-5)$$

Die Bewegungsgleichung mit Ort r zum Zeitpunkt t , Startort r_0 und Anfangsgeschwindigkeit v_0 lautet:

$$r(t) = \frac{1}{2} \cdot a \cdot t^2 + v_0 \cdot t + r_0. \quad (4-6)$$

Mit der Annahme $v_0 = 0$ und $r_0 = 0$ ergibt sich die Zeit, die ein Teilchen im Extraktionsfeld verbringt, zu:

$$t_{ext} = \sqrt{\frac{2 \cdot r \cdot d_{ext}}{U_{ext}} \cdot \frac{m}{q}}. \quad (4-7)$$

Daraus ergibt sich eine maximale Masse für eine gegebene Dauer des Extraktionsspannungspulses, weil mindestens die Gridenergie $E_{grid} = e \cdot U_{grid}$ während der Extraktionsdauer erreicht werden muss. Das Teilchen muss während der Extraktion eine Strecke von $r_{min} = d_{ext} \cdot U_{grid} / U_{ext}$ im elektrischen Feld zurücklegen, um genug Energie zu erhalten. Es benötigt also mindestens die folgende Zeit:

$$t_{min} = \sqrt{\frac{2 \cdot U_{grid} \cdot d_{ext}^2 \cdot m}{U_{ext}^2 \cdot q}} \quad (4-8)$$

Bei $d = 20$ mm, einer exemplarischen Masse von $m = 200$ u, einer Spannung von $U_{grid} = 1500$ V und einer Extraktionsspannung von $U_{ext} = 1700$ V bedeutet das beispielsweise für ein einfach geladenes Ion eine minimale Extraktionsdauer von $t_{min} \approx 900$ ns. Wird die Gleichung umgestellt, so kann die maximale Masse eines einfach geladenen Ions bestimmt werden zu:

$$m_{max} = \frac{t_{ext}^2 \cdot q \cdot U_{ext}^2}{2 \cdot U_{grid} \cdot d_{ext}^2} \quad (4-9)$$

Für die in den Strahlzeiten vor 2020 zumeist eingestellte Extraktionsdauer von $t_{ext} \approx 2000$ ns ergibt sich damit eine maximale Masse von $m_{max} \approx 900$ u bei einer Gridspannung von $U_{Grid} = 1500$ V. Für die ab 2020 eingestellte Extraktionspulsdauer von $t_{ext} \approx 3000$ ns erhöht sich die maximal nachweisbare Masse auf $m_{max} \approx 2100$ u.

Ein weiterer Faktor sind große positive Laser Delays. Positive Laser Delays verkürzen für die nachionisierten Neutralteilchen effektiv die Extraktionsdauer um die eingestellte Laserverzögerung. Dies muss für die vorherige Überlegung berücksichtigt werden.

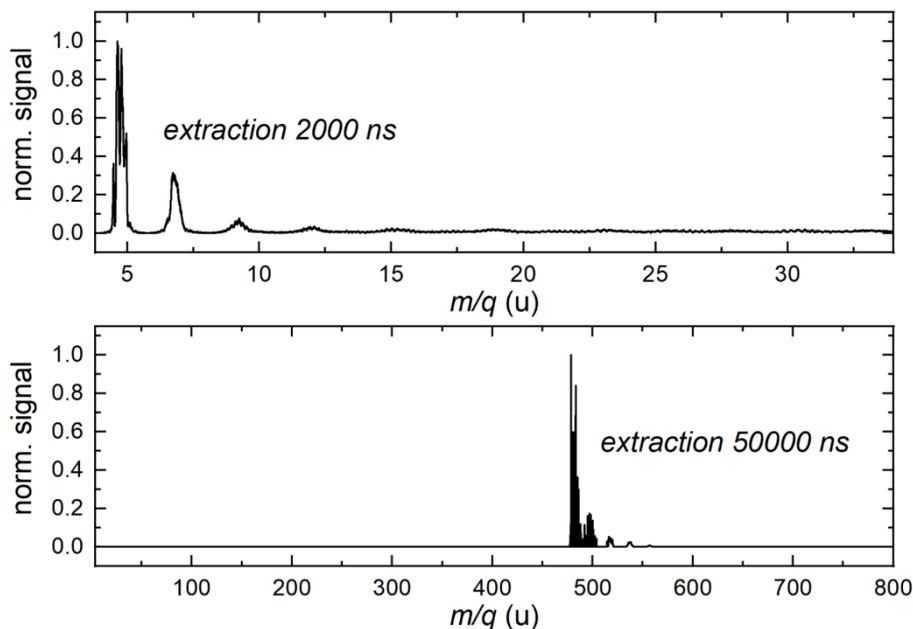


Abbildung 4-6: Blank-SIMS-Spektren einer LiF-Probe. Zu sehen ist kein ioneninduziertes Signal, sondern nur die Schallnoise durch das Herunterschalten der Extraktionsspannung, welche sich in Abhängigkeit von der eingestellten Extraktionsdauer verschiebt. Dies ist oben für eine Extraktionsdauer von 2000 ns dargestellt und unten für eine Extraktionsdauer von 50000 ns.

Ein weiterer Aspekt der Extraktionsdauer ist, dass beim Zurückschalten der Hochspannung auf das Erdpotential ein elektronisches Störsignal im Massenspektrum zu sehen ist. Dies ist beispielhaft in Abbildung 4-6 oben dargestellt. Es handelt sich um Blank-SIMS-Spektren einer Lithiumfluorid (LiF) Probe, also Messungen ohne Ionen und ohne Laserbeschuss. Das obere Massenspektrum wurde bei einer Extraktionsdauer von 2000 ns aufgenommen und es ist deutlich das elektronische Rauschen durch das Herunterschalten der Extraktionsspannung im Massenbereich von 4 bis ca. 15 u zu sehen. Es äußert sich in Form mehrerer zu höheren Massen / längeren Zeiten schwächer werdenden

Oszillationen. Relevante Signale, die in diesem Massenbereich liegen, würden dadurch verfälscht werden. Daher muss darauf geachtet werden, dass sich in diesen Bereichen keine auszuwertenden Massepeaks befinden. Ein Beispiel dafür ist Lithium bei einer Masse von 7 u bei einer eingestellten Extraktionsdauer von 2000 ns. Um diese Beeinflussung zu umgehen, ist es daher sinnvoll, eine längere Extraktionsdauer zu wählen. Der Effekt ist in Abbildung 4-6 unten dargestellt. Dort wurde eine Extraktionsdauer von 50000 ns gewählt, wodurch sich das elektronische Rauschen zeitlich so weit nach hinten verschoben hat, dass es im Massenbereich von 500 u liegt. Auf SNMS-Signale und SIMS-Signale bei kurzen Ionenpulsen hat eine solche verlängerte Extraktionsdauer keinen nennenswerten Einfluss. Hierfür ist der Zeitpunkt und die Flankensteilheit des Hochschaltens der Extraktionsspannung relevant, nicht die Dauer. Bei Ionenbeschuss während der Extraktion können die Sekundärionen jedoch für einen Untergrund im Massenspektrum sorgen, wenn das Sensitive Volumen nicht oberhalb der Probenoberfläche beginnt. Bei den hier vorgestellten Messungen verhindert die Reflektkante, dass während der gesamten Extraktionsdauer Ionen auf das MCP beschleunigt werden und so kein definierter Zeitnullpunkt mehr vorliegt.

4.2.5 Zeitlich: Extraction-Delay-Nullpunkt

Das Extraction Delay (t_{ED}) ist der zeitliche Abstand zwischen Ende des Ionenbeschusses und dem Beginn der Teilchenextraktion. Wie in Kapitel 2.6.4.1 beschrieben, kann seine Variation genutzt werden, um Geschwindigkeitsverteilungen zu bestimmen. Voraussetzung dafür ist unter anderem der gepulste Ionenbeschuss mit zumindest wohldefinierter scharfer Endflanke des Ionenpulses als bekannter t_{ED} -Nullpunkt.

Dabei findet bei den Extraction-Delay-Messungen grundsätzlich ein Übergang statt, wenn die Ionenpulse immer kürzer werden. Dieser ist anschaulich in Abbildung 4-7 skizziert. Bei sehr langen Ionenpulsen wird beim Übergang von negativen zu positiven Extraction Delays zunächst ein konstantes Signal gemessen, welches dann zu positiven Delays hin abfällt (Abbildung 4-7 (a)). Aus der Ableitung dieses Abfalls kann die Geschwindigkeitsverteilung der zerstäubten Teilchen bestimmt werden (vgl. Kapitel 2.6.4.2). Bei sehr kurzen Ionenpulsen werden durch Variation des Extraction Delays hingegen direkt verschiedene Geschwindigkeitsintervalle abgefragt und es kann so die Geschwindigkeitsverteilung direkt bestimmt werden (vgl. Kapitel 2.6.4.1 und Abbildung 4-7 (b)).

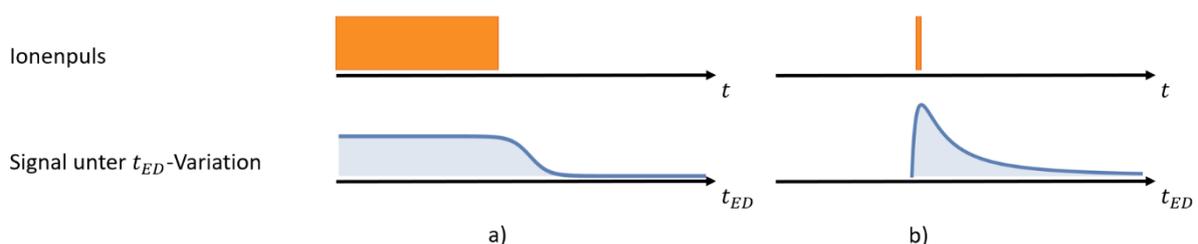


Abbildung 4-7: Skizze für den Verlauf einer Extraction-Delay-Messreihe bei langen (a) und kurzen (b) Ionenpulsen.

Um den t_{ED} -Nullpunkt zu bestimmen, wurden hier mehrere Extraction-Delay-Messreihen bei verschiedenen eingestellten Ionenpulsbreiten der C_{60} -Ionenquelle aufgenommen. Beschossen wurde eine Indium-Probe und nachionisiert mit dem IR-Laser, wobei Laserpuls und Teilchenextraktion zeitgleich stattfinden (d.h. $t_{LD} = 0$). Die Messreihen sind in Abbildung 4-8 dargestellt, wobei alle Kurven auf einen Anzeigebereich von 0 bis 1 auf der vertikalen Achse normiert wurden, um eine gute Vergleichbarkeit sicherzustellen. Sie zeigen eine unterschiedliche Anstiegsflanke des Messsignals von negativen Extraction Delays zu $t_{ED} = 0$ hin, während der Abfall zu positiven Extraction Delays sehr ähnlich verläuft. Die Ursachen für diese Kurvencharakteristika sollen in den folgenden Abschnitten erläutert werden.

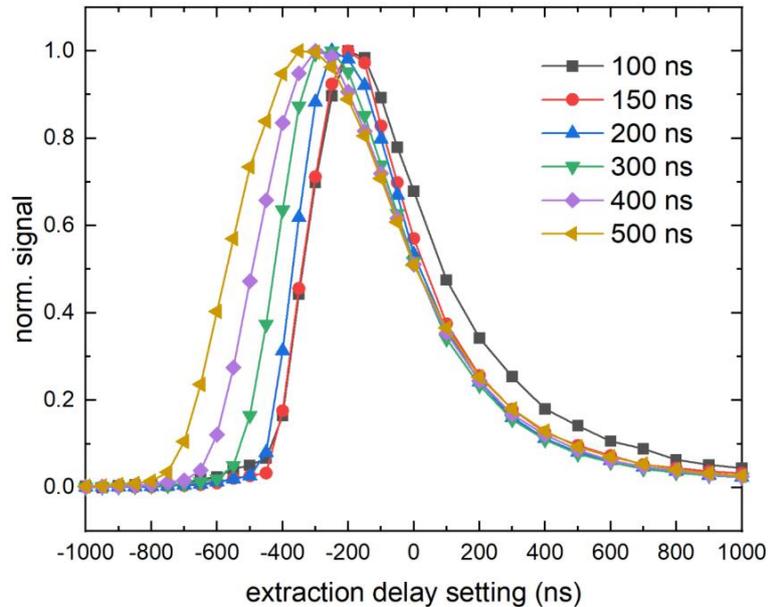


Abbildung 4-8: Ausschnitt mehrerer Extraction-Delay-Messreihen unter Verwendung unterschiedlicher eingestellter Beschusspulsdauern der C_{60} -Ionenquelle (angegeben in der Legende). Beschossen wurde eine Indium-Probe und aufgetragen ist das integrierte und auf den Anzeigebereich von 0 bis 1 normierte Signal der Peakflächen des Indium-Isotops ^{115}In über dem eingestellten Extraction Delay. Dabei handelt es sich um SNMS-Signale, wobei der IR-Laserschuss und die Extraktion der Teilchen zeitgleich stattfinden. Die tatsächlichen Ionenpulsbreiten sind in Tabelle 4-1 zu finden. Der t_{ED} -Nullpunkt wurde hier noch nicht korrigiert.

Positive Extraction Delays bedeuten, dass die Extraktion nach dem Ionenbeschuss stattfindet. Je länger nach dem Beschuss mit der Extraktion gewartet wird, desto weniger Ionen sind im Sensitiven Volumen verblieben und können detektiert werden. Dieser Effekt ist bei längeren Ionenpulsen unabhängig von der Ionenpulsbreite, weil das Extraction Delay gerade über den zeitlichen Abstand zwischen Ionenpulsende und Beginn der Extraktion definiert wird. Daher nimmt das Signal, wie bereits früher beschrieben, auch bei allen Messreihen in Abbildung 4-8 zunächst ähnlich ab, solange der Ionenpuls genügend lang ist.

Negative Extraction Delays bedeuten, dass die Extraktion während oder sogar vor dem Ionenbeschuss stattfindet. Es hat also bei hohen negativen t_{ED} -Werten noch kein Ionenbeschuss stattgefunden und dementsprechend kann kein ioneninduziertes Signal detektiert werden (vgl. Abbildung 4-8). Erst wenn die Extraktion während des Ionenbeschusses stattfindet, kann es ein ansteigendes Signal der zerstäubten Teilchen geben. Der Zeitpunkt des Anstiegs ändert sich bei unterschiedlicher Ionenpulsbreite, da der Beschussbeginn als Variable dann die zum Messsignal beitragende effektive Beschusspulslänge festsetzt, während das effektive Ionenpulsende durch das Extraction Delay definiert wird.

Die in der Messsoftware eingestellte Ionenpulsbreite entspricht nicht der tatsächlichen Ionenpulsbreite. Es müssen weitere Faktoren berücksichtigt werden. Zum einen ist die vom Hochspannungsschalter ausgegebene (gemessene) Pulsbreite der Ablenkspannung im Ionenpulser kürzer als die eingestellte. Dies ist in Tabelle 4-1 für die betrachteten Extraction-Delay-Messreihen zusammengefasst. Des Weiteren muss berücksichtigt werden, dass die tatsächliche Ionenpulsbreite kürzer sein wird als der Spannungsverlauf am Ausgang des Hochspannungsschalters, bedingt dadurch, dass der Strahl über eine Strecke von ca. 3 mm Länge unterbrochen wird, indem er mit einer angelegten Spannung abgelenkt wird. Ein C_{60} -Cluster mit einer kinetischen Energie von 20 keV braucht für diese Strecke ~ 42 ns. Dementsprechend wird die Ionenpulsbreite ebenfalls entsprechend kürzer

angenommen. Dahinter steckt dann die Annahme, dass bereits kleine Ablenkspannungen das Signal praktisch komplett unterdrücken. Die abgeschätzte Auswirkung auf die Primärionenpulsbreite ist in der dritten Spalte von Tabelle 4-1 zu finden.

Tabelle 4-1: Gegenüberstellung der in der Messsoftware eingestellten und korrigierten Primärionenpulsdauer der in den USA verwendeten C_{60} -Ionenquelle. In der ersten Spalte sind die in der Messsoftware eingestellten Pulsbreiten aufgeführt, in der zweiten Spalte die mit einem Oszilloskop gemessene Dauer des vom Hochspannungsschalter erzeugten Ablenkpulses und in der dritten Spalte wurde zusätzlich noch der Einfluss der endlichen Ausdehnung des Ionenpulsers berücksichtigt (siehe Text).

Eingestellte Ionenpulsbreite in ns	Ausgegebene Pulsbreite in ns	Ionen Pulsbreite in ns
500	452	410
400	352	310
300	252	210
200	152	110
150	104	62
100	68	26

Um nun den Extraction-Delay-Nullpunkt zu bestimmen, werden die Anstiegsflanken (mit dem Minitool Flankenanalyse von Origin) analysiert. Es wird der t_{ED} -Wert betrachtet, bei dem das Signal auf 10 Prozent des Maximums angestiegen ist. Dieser Wert ist ein Kompromiss zwischen der Detektion des frühestmöglichen Anstiegs und einem klar definierten Anstiegszeitpunkt, welcher nicht durch Signalschwankungen beeinflusst wird, die noch nichts mit dem eigentlichen Signalanstieg zu tun haben. Die ermittelten t_{ED} -Werte sind in Abbildung 4-9 aufgetragen über der tatsächlichen Pulsbreite aus Tabelle 4-1. Es ist zunächst ein linearer Verlauf im Bereich von 100 - 400 ns zu erkennen. Dieser ist zu erwarten, da sich die Ionenpulsbreite ändert und sich im gleichen Maße die Position des 10 Prozent-Anstiegs ändert. Für noch kleinere Ionenpulsbreiten weichen die Datenpunkte von der Linearität ab. Grund hierfür ist, dass die Ionenpulsbreite im Rahmen der Messgenauigkeit einen beliebig kurzen Ionenpuls darstellt. Bei weiterer Verkleinerung der Ionenpulsbreite ändert sich dann nur noch die Höhe dieses Pulses, aber praktisch nicht mehr die Position. Zur Bestimmung des Übergangspunktes ist in diesem Bereich eine waagerechte Gerade bei $t_{ED,0} = -425$ ns in orange eingezeichnet, diese Position wird dann als Extraction-Delay-Nullpunkt festgelegt. Für spätere Fehlerabschätzungen wird die Genauigkeit der Zeitauflösung mit 20 ns angenommen, daher ist die Genauigkeit des so bestimmten Zeitnullpunktes als ausreichend anzusehen.

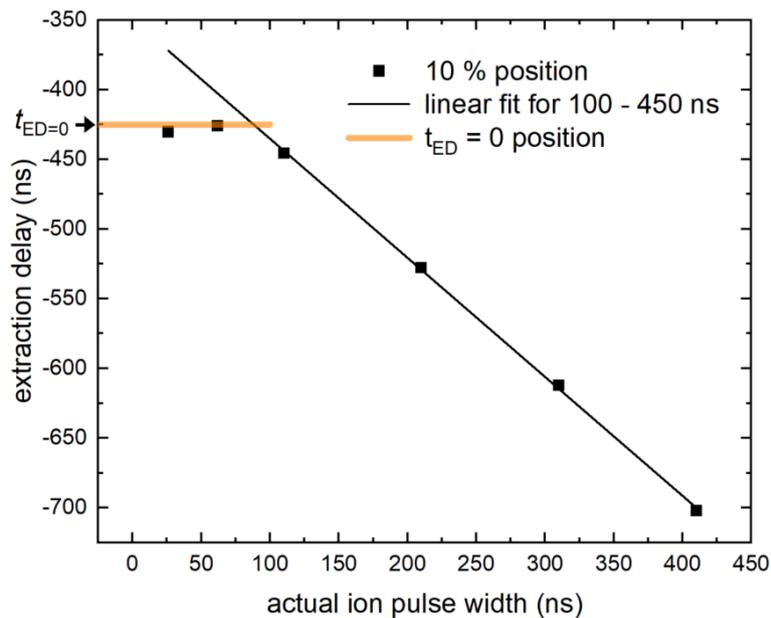


Abbildung 4-9: Positionen des 10 Prozent-Flankenanstiegs der Messreihen aus Abbildung 4-8, aufgetragen über der tatsächlichen Ionenpulsbreite aus Tabelle 4-1 (schwarze Rechtecke). Die schwarze Fit-Gerade verdeutlicht den erwarteten linearen Verlauf bei Änderung der Ionenpulsbreite. Orange eingezeichnet ist der Bereich, in dem der Verlauf abknickt und der Zeitpunkt des Anstiegs konstant bleibt ist.

4.2.6 Zeitlich: Laser-Delay-Nullpunkt

Das Laser Delay t_{LD} bezeichnet den zeitlichen Abstand zwischen dem Laserpuls - und damit der Ionisation der Sekundärneutralteilchen - und dem Beginn der Extraktion. Es wird bei der Laser-Delay-Methode verwendet, um Geschwindigkeitsverteilungen von Sekundärneutralteilchen zu vermessen. Zur Bestimmung des t_{LD} -Nullpunkts gibt es zwei Möglichkeiten, welche im Folgenden vorgestellt werden sollen. Einerseits kann das Drahtnetzdetektorsignal betrachtet werden. Die Funktionsweise dieses Detektors wurde in Kapitel 3 erläutert. Er liefert einen proportional zur Laserleistung verlaufenden Spannungspuls, wenn der Laser auf den Detektor trifft. Gleichzeitig wird das Hochspannungsschalten der Extraktion als elektronische Störung eingekoppelt, sodass sowohl das Schalten der Extraktionsspannung als auch der Laserpuls zeitaufgelöst mit dem Oszilloskop aufgezeichnet werden können. Andererseits kann die Peak-Verschiebung des SNMS-Massepeaks betrachtet werden. Hierfür wird ausgenutzt, dass der Peak sich bei positiven Laser Delays zu höheren Massen bzw. Flugzeiten verschiebt, während für negative Laser Delays, ohne weitere Einflussfaktoren außer die Geschwindigkeit der Teilchen zu betrachten, lediglich die Peak-Höhe abnimmt. Die Verschiebung ist dabei auf die spätere Extraktion zurückzuführen, die dadurch bedingt ist, dass die Neutralteilchen erst nach Einschalten der Extraktionsspannung ionisiert und ab dann auch in das Spektrometer beschleunigt werden. In dem Fall ist der Zeitpunkt für die Flugzeit der Teilchen durch den Laserpuls festgelegt, während der Nullpunkt für die Flugzeitmessung weiterhin bei $t_{ED} = 0$ liegt. Experimentell variiert man das in der Software eingestellte Laser Delay, beginnend mit hinreichend negativen Werten. Solange der tatsächliche Wert von $t_{LD} < 0$ ist, ändert sich die Position des Flugzeitpeaks im Flugzeitspektrum nicht. Sobald aber $t_{LD} > 0$ wird, verschiebt sich der Peak im Flugzeitspektrum zu höheren „gemessenen“ Flugzeiten, und zwar genau um t_{LD} . Der Zustand $t_{LD} = 0$ wird also durch den Übergang zwischen beiden Verhaltensweisen charakterisiert. Beide Methoden werden in diesem Teilkapitel anhand einer Laser-Delay-Messreihe unter Verwendung des VUV-Lasers vorgestellt und verglichen. Dabei zeigt sich, dass beide Methoden zuverlässige Ergebnisse für die

Laser-Delay-Nullpunktbestimmung liefern. Somit könnten im Prinzip beide Methoden gleichwertig verwendet werden. In der experimentellen Umsetzung zeigt sich jedoch die Peak-Verschiebungsmethode als praktikabler. So kann beispielsweise darauf verzichtet werden die Aufnahme der Rahmendaten über alle Gates auszuweiten, um auch im keV-Bereich den Laser-Delay-Nullpunkt bestimmen zu können, was die aufzuzeichnende Datenmenge reduziert. Weiterhin kann diese Methode für beide Laser exakt gleich umgesetzt werden, ohne beispielsweise die Photodiode für den IR-Laser verwenden zu müssen, da dieser nicht mit dem Drahtnetzdetektor detektiert wird. So reduzieren sich auch mögliche experimentelle Einflussfaktoren, wie zum Beispiel unterschiedlich lange Kabellängen zum Oszilloskop außerhalb der Messhalle, auf ein Minimum.

Abbildung 4-10 zeigt exemplarisch die Bestimmung des Laser Delays mit Hilfe des Drahtnetzdetektorsignals am Beispiel eines Datenpunkts bei einem eingestellten Laser Delay von -2000 ns. Aus Gründen der Anschaulichkeit wurde der Zeitnullpunkt für die Darstellung so gewählt, dass er mit dem Extraktionsbeginn übereinstimmt. Es sind 4 Spannungsausschläge zu erkennen, von denen die drei rot markierten das relevante Timing des Experiments wiedergeben. Der erste Peak ist der Laserpuls, der auf den Drahtnetzdetektor trifft und durch Photoelektronenemission ein positives Spannungssignal auslöst. Der zweite relevante Peak zeigt das Hochschalten der Extraktionsspannung durch einen Ausschlag des entsprechenden Schaltnoise-Signals zu positiven Spannungen, während der dritte das Herunterschalten der Extraktionsspannung durch einen negativen Spannungsausschlag anzeigt. Bei einer eingestellten Extraktionsdauer von 2000 ns liegt der Abstand zwischen den Schaltnoise-Spannungsausschlägen des Hoch- und Runterschaltens der Extraktionsspannung bei 2036 ns, wobei die Abweichung vermutlich auf das Schaltverhalten des Behlkeschalters zurückzuführen sind. Weitere Einflussfaktoren können die Anstiegsflanken beim Anlegen der Extraktionsspannung und die undefinierte Einkopplung des Signals in den Drahtnetzdetektor durch elektronisches Rauschen sein. Der Abstand zwischen Extraktionsbeginn und Laserpuls liegt bei -1969 ns bei einem softwareseitig eingestellten Laser Delay von -2000 ns. Dementsprechend liegt das experimentell vorliegende Laser Delay bei einem softwareseitig eingestelltem Delay von 0 bei etwa $t_{LD,0} = -31$ ns. Führt man dieses Vorgehen für zehn der Drahtnetzdetektor Signalaufzeichnungen bei verschiedenen Laser Delays derselben Messreihe durch, so ergibt sich insgesamt ein Wert von $t_{LD,0} = (-31.8 \pm 2.9)$ ns für den tatsächlichen Laser-Delay-Nullpunkt. Die Peak-Positionen wurden für dieses Vorgehen mit dem Origin-Peak-Analysator ermittelt. Die so bestimmte Streuung in der $t_{LD,0}$ -Bestimmung liegt dabei in der Größenordnung von dem laut Anleitung des ATLEX-500-I Lasers zu erwartenden Timing Jitter von 5 ns (im Betrieb mit der maximalen Hochspannung) [135]. Grundsätzlich funktioniert diese Methodik also augenscheinlich zur Bestimmung des t_{LD} -Nullpunktes, sie soll nun im Folgenden mit der Peak-Verschiebungsmethode verglichen werden.

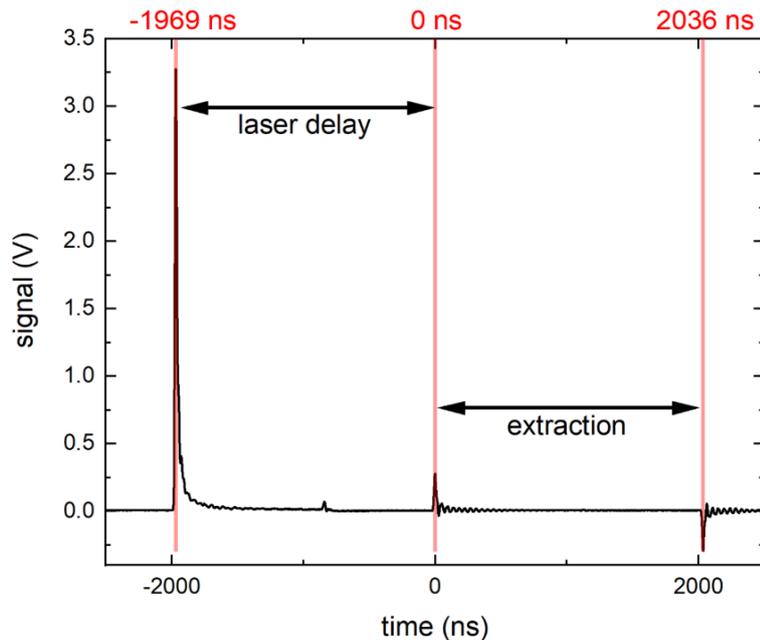


Abbildung 4-10: Signal des Drahtnetzdetektors für ein Laser Delay von 2000 ns unter Verwendung des VUV-Lasers am Beispiel einer Indium-Laser-Delay-Messung unter 5 keV Argon-Beschuss. Rot markiert sind, von links nach rechts, das Signal des Laserpulses, das Einschalten der Extraktionsspannung und das Abschalten der Extraktionsspannung. Der kleine Peak bei ungefähr -900 ns verändert seine Position analog zu dem Signal des Laserpulses bei Veränderung des Laser Delays, es handelt sich also um einen Laser-synchronen Störpuls. Der Nullpunkt der Zeitskala wurde aus Gründen der Anschaulichkeit auf den Extraktions-Peak gesetzt.

Abbildung 4-11 zeigt die Peaks der beiden Isotope ^{113}In und ^{115}In im ToF-Flugzeitspektrum, welches unter 5 keV DC Ar-Beschuss für unterschiedliche Laser Delays des VUV-Lasers aufgenommen wurde. Die Flugzeitspektren wurden über 1000 reps gemittelt, wodurch der Zeitjitter des Lasers die Peaks zwar verbleitern kann, ihren Mittelwert bzw. ihre Position aber nicht verschiebt. Es handelt sich um dieselbe Messreihe, welche zuvor für die Drahtnetzdetektorbetrachtung herangezogen wurde. Es ist eindeutig zu erkennen, dass sich die Peaks wie zu erwarten für positivere Laser Delays hin zu größeren Zeiten bzw. Massen verschieben. Die Peaks von den eingestellten Laser Delays 0 ns, -100 ns und -200 ns zeigen eine gleichbleibende rechte Peak-Flanke, unterscheiden sich aber in ihrer Höhe und der linken Flanke. Die Unterschiede in der Peak-Höhe hin zu negativen Laser Delays sind darauf zurückzuführen, dass bereits die ersten, schnellen Teilchen das Sensitive Volumen verlassen haben, wenn die durch Laserbeschuss erzeugten Ionen extrahiert werden. Das ist zu erwarten und wird im weiteren Verlauf dieser Arbeit für die Bestimmung von Geschwindigkeitsverteilungen genutzt. Die Unterschiede in der linken Flanke sind vermutlich darauf zurückzuführen, dass sich bei negativen Laser Delays auch die langsameren Teilchen bereits höher im Sensitiven Volumen befinden, da sie mehr Zeit hatten, sich von der Probe zu entfernen. Sie durchlaufen somit nur einen kleineren Teil der Extraktionsstrecke zwischen Probe und Massenspektrometer und erhalten entsprechend weniger kinetische Energie bzw. Geschwindigkeit. Dadurch brauchen sie dann auch mehr Zeit für die Flugstrecke im Massenspektrometer und dieser Energieunterschied wird bei den verwendeten Spannungen auch nicht komplett durch die Reflektron-Anordnung aufgehoben. Dies liegt unter anderem daran, dass die Reflektspannung genutzt wird, um das Sensitive Volumen künstlich einzuschränken (vgl. Kapitel 4.2.1). Es stammen also in diesem Fall die linken Peak-Anteile aus näher an der Probe liegenden Starthöhen y als die rechten bei höheren Zeiten. Diese Vermutung wird dadurch gestützt, dass sich auch bei Laser-y-Scans eine leichte Peak-Verschiebung beobachten lässt.

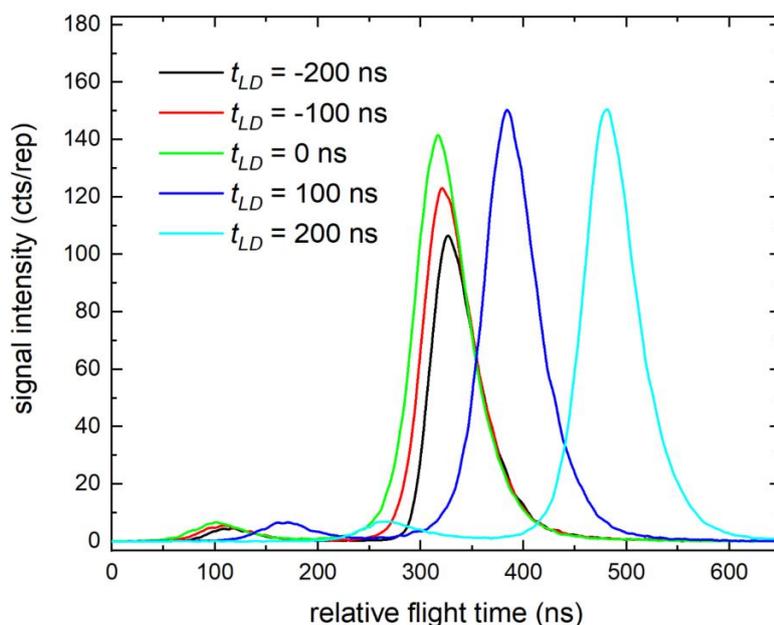


Abbildung 4-11: Dargestellt ist ein Ausschnitt aus den gemessenen ToF-SNMS Flugzeitspektren unter für 5 keV DC Ar-Beschuss einer Indium-Probe für verschiedene eingestellte Laser Delays des VUV-Lasers. Zu sehen sind jeweils die Peaks zerstäubter neutraler Atome für die beiden Isotope ^{113}In und ^{115}In . Sie befinden sich beispielsweise für ein eingestelltes Laser Delay von $t_{LD} = 0$ ns (schwarze Kurve) bei den relativen Flugzeiten von 110 ns und 320 ns. Die Zeitskala stellt nicht die tatsächliche Flugzeit der Teilchen dar, der Nullpunkt ist beliebig gewählt. Die Flugzeitspektren wurden über 1000 reps gemittelt.

Zur Bestimmung des Laser-Delay-Nullpunkts werden die aufgenommenen Massenspektren auf der Flugzeitskala betrachtet, und es werden die Peak-Positionen für verschiedene Laser Delays bestimmt. Das Ergebnis ist eine Auftragung der Position des Peak-Maximums über dem eingestellten Laser Delay, wie sie in Abbildung 4-12 zu finden ist. Die Zeitskala der Peak-Position ist dabei in Nanosekunden mit einem beliebig gewählten Nullpunkt. Wie aufgrund von Abbildung 4-11 zu erwarten, weisen die Peak-Positionen bei negativen Laser Delays eine leicht negative Steigung auf, weil sich die linke Peakflanke verändert. Die Peak-Positionen bei positiven Laser Delays hingegen zeigen eine stärkere, positive Steigung aufgrund des positiven Laser Delays, welches für eine Peak-Verschiebung hin zu längeren Flugzeiten sorgt. Für beide Bereiche wurden Ausgleichsgeraden angepasst, deren Schnittpunkt das tatsächliche Laser Delay liefert, welches bei einem softwareseitig eingestellten Laser Delay von 0 ns experimentell vorliegt. Im keV-Bereich unter Verwendung des VUV-Lasers liegt der Laser-Delay-Nullpunkt bei dieser Bestimmung bei $t_{LD,0,keV} = 27.4$ ns, im MeV-Bereich bei $t_{LD,0,MeV} = -34.6$ ns. Letzterer liegt damit im Fehlerbereich der mit Hilfe des Drahtnetzdetektorsignals ermittelten Nullposition. Somit liefern sowohl die Methode der Nullpunktbestimmung über das Drahtnetzdetektorsignal als auch die Peak-Verschiebungs-Methode vergleichbare Ergebnisse für den MeV-Bereich und können somit offenbar gleichwertig verwendet werden. Die deutliche Abweichung des unter keV-Beschuss bestimmten Zeitnullpunktes vom MeV-Nullpunkt zeigt jedoch, dass es für den VUV-Laser notwendig ist, für beide Bereiche separat den Nullpunkt des Laser Delays zu kalibrieren. Der VUV-Laser weist also unterschiedlich lange Verzögerungen zwischen dem TTL-Signal, welches den Laser ansteuert, und dem tatsächlich erzeugten Laserpuls auf. Grund dafür ist die unregelmäßige Ansteuerung des Lasers (3 mal innerhalb weniger Millisekunden in den Gates, dann ca. 100 ms oder länger Pause).

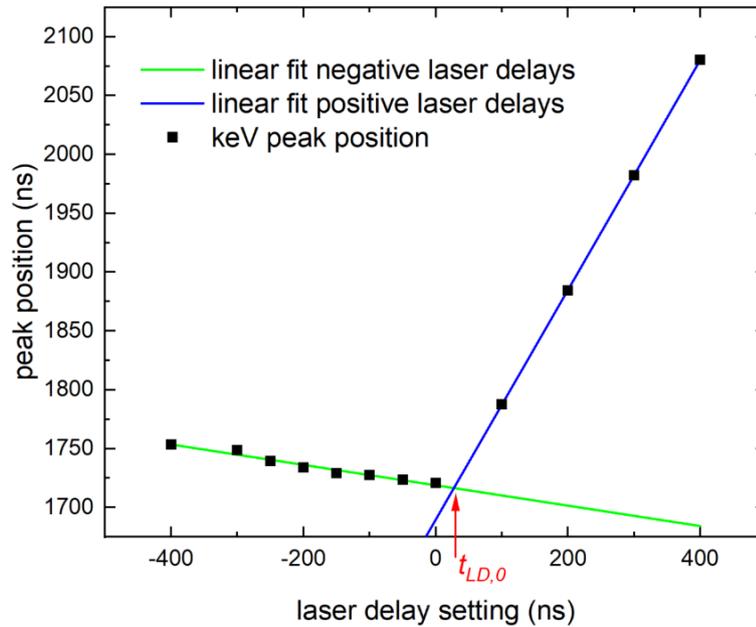


Abbildung 4-12: Maximumposition der Flugzeitpeaks des ^{115m}In -Isotops, aufgetragen über dem eingestellten Laser Delay für 5 keV DC Ar-Beschuss von Indium. Grün eingezeichnet ist eine Ausgleichsgerade für negative Laser Delays, blau eine für positive. Der Schnittpunkt der Geraden liegt bei einem in der Messsoftware eingestelltem Laser Delay von 27.4 ns.

Dieses Vorgehen zur Nullpunktbestimmung des Laser Delays muss nun also für alle drei verschiedenen Gates (MeV, Blank und keV) wiederholt werden. Für den IR-Laser dagegen ist diese Unterscheidung nicht notwendig, da hier der gesamte Ablauf der Messung durch den Laser selbst getriggert wird (vgl. Kapitel 3.1.6). Hier genügt daher eine einmalige Bestimmung des t_{LD} -Nullpunkts für alle Gates. Aufgrund von veränderten Kabellängen und anderen Änderungen am Experiment verschieben sich die Laser-Delay-Nullpunkte gegebenenfalls auch von Strahlzeit zu Strahlzeit und müssen daher für jede Messreihe erneut überprüft werden, um eine akkurate Geschwindigkeitsbestimmung sicherzustellen.

4.3 Bestimmung von Geschwindigkeitsverteilungen mit kurzen Ionenpulsen

Nachdem in den vorherigen Kapiteln die relevanten experimentellen Eigenschaften charakterisiert wurden, wird nun zunächst die Extraction-Delay-Methode zur Bestimmung von Geschwindigkeitsverteilungen bei kurzen Ionenpulsen in der praktischen Anwendung vorgestellt.

4.3.1 Grundlagen

Abbildung 4-13 zeigt zur Erinnerung noch einmal die relevanten experimentellen Parameter für die Extraction-Delay-Methode, welche bereits in Kapitel 2.6.4.1 ausführlich beschrieben wurde. Es werden zwei Dinge für die Geschwindigkeitsbestimmung benötigt:

- Die Flugzeit der von der Probe emittierten Neutralteilchen, also der zeitliche Abstand zwischen dem Ionenbeschuss und der Extraktion der Teilchen t_{ED} .
- Die Flugstrecke, also der räumliche Abstand s zwischen Nachionisationslaser und Probenoberfläche.

Beide Kenngrößen wurden bereits in den vorherigen Kapiteln charakterisiert. Bei einer Messreihe wird nun bei konstanter räumlicher Laserposition das Extraction Delay t_{ED} variiert, um verschiedene Geschwindigkeitsintervalle abzufragen.

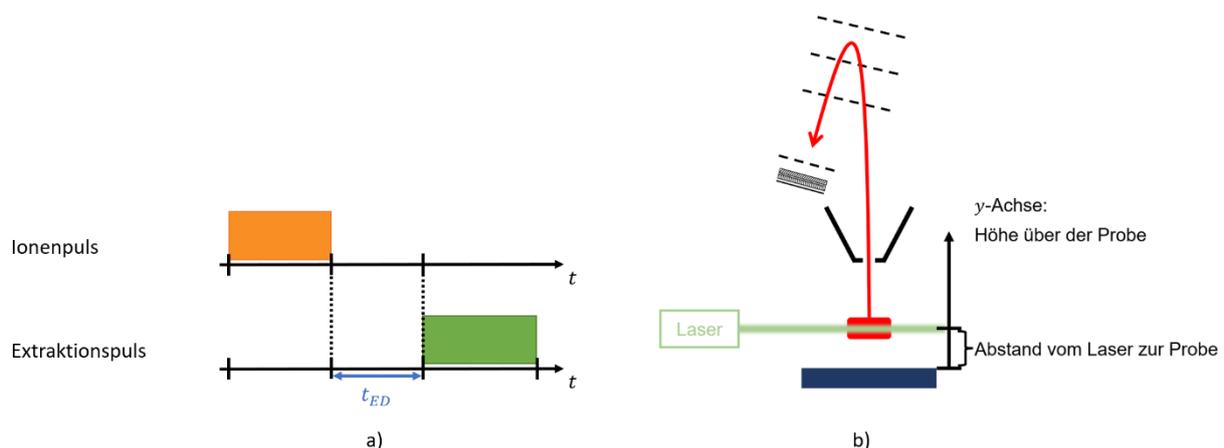


Abbildung 4-13: Skizze der relevanten Parameter zur Geschwindigkeitsbestimmung mit der t_{ED} -Methode. Dargestellt ist der zeitliche Abstand zwischen dem Ende des Ionenpulses und dem Beginn der Teilchenextraktion (a), über dessen Variation das mit dem Laser oberhalb der Probe (b) abgefragte Geschwindigkeitsintervall der zerstäubten Neutralteilchen festgelegt werden kann. Blau dargestellt ist die Probe, hellgrün der Laserstrahl und rot das Sensitive Volumen des Massenspektrometers sowie schematisch die Flugbahn der extrahierten Teilchen zum MCP-Detektor. Diese Darstellung basiert auf Abbildung 2-7 und Abbildung 2-11.

4.3.2 Vorgehen

Die Rohdaten zur Ermittlung von Geschwindigkeitsverteilungen liefern die Extraction-Delay-Messreihen, dargestellt in Abbildung 4-8. Für die Messreihen wurde eine Indium-Probe mit 20 keV C_{60} -Ionen beschossen und die zerstäubten Teilchen mit dem IR-Laser nachionisiert. Ausgewertet wurde das Peak-Integral des Indium-Isotops ^{115}In . Die Messreihen wurden bei einem konstanten Laser Delay von $t_{LD} = 0$ aufgenommen, das bedeutet, Extraktion und Ionisation passieren gleichzeitig. Dabei enthalten die gemessenen Daten dieser Kurven nicht nur das SNMS-Signal, sondern auch das SIMS-Signal, das durch den Laser erzeugte Signal photoionisierter Restgasteilchen und den Signaluntergrund der Baseline. Ausgewertet werden soll jedoch nur der SNMS-Anteil, daher wird der kleinste Wert der gesamten t_{ED} -Messreihe als konstanter Untergrund von dem Messsignal subtrahiert, da dieser der Baseline in dem Experiment entsprechen sollte. Allerdings bleiben so theoretisch weiterhin das SIMS- und das Restgassignal, welches prinzipiell ebenfalls von t_{ED} abhängt

und sich mit dem SNMS-Signalverlauf überlagert. Das dadurch erzeugte Untergrundsignal kann in Messreihen ohne Nachionisation bzw. Ionenbeschuss bestimmt und ebenfalls subtrahiert werden. Bei dem hier vorgestellten Datensatz war das SIMS-Signal der durch Ionenbeschuss dynamisch gereinigten Indiumoberfläche jedoch vernachlässigbar klein gegenüber dem SNMS-Signal und in dem betrachteten Massenbereich war kein Restgassignal zu beobachten. Beides wird daher an dieser Stelle auch nicht weiter berücksichtigt.

Der relevante Zeitpunkt für die Bestimmung von Geschwindigkeitsverteilungen ist die zeitliche Mitte des Ionenpulses, der auf die Probe trifft. Grund hierfür ist, dass im Idealfall ein beliebig kurzer Ionenpuls auf die Probe treffen würde, um genau die Geschwindigkeitsverteilung abzufragen. Treffen die Primärionen früher als erwartet auf die Probe, so wird die Geschwindigkeit der Sekundärteilchen überschätzt. Treffen die Ionen später auf die Probe, wird die Geschwindigkeit unterschätzt. Um beide Effekte so gering wie möglich zu halten, wird die zeitliche Mitte des Ionenpulses als Startzeitpunkt gewählt. Der zeitliche Abstand zur Geschwindigkeitsbestimmung kann also aus dem eingestellten Extraction Delay bestimmt werden, wobei die halbe tatsächliche Ionenpulsbreite berücksichtigt werden muss, da das Extraction Delay über den Abstand vom Ende des Ionenpulses zum Extraktionszeitpunkt bestimmt wird. Dabei gilt es natürlich auch den Extraction-Delay-Nullpunkt $t_{ED,0}$ zu berücksichtigen.

Der relevante Abstand für die Geschwindigkeitsbestimmung ist der Abstand zwischen Probenoberfläche und Laserposition. Ersterer wird, wie in Kapitel 4.2.2 beschrieben, über die Ablationsposition des Laserstrahls abgeschätzt. Diese wurde hier bei einer y -Koordinate von $y = 4.2$ mm beobachtet, wobei hier der Nullpunkt der Koordinatenachse beliebig gewählt ist. Bei der Messung stand der Laser dann bei $y = 5.0$ mm, der Abstand für die Geschwindigkeitsbestimmung beträgt also 0.8 mm.

Mit bekanntem Zeitnullpunkt, Abstand und der Jakobi- bzw. Dichte-Korrektur (Formel (2-49)) lässt sich nun die gemessene Verteilung $f(t)$ in eine Geschwindigkeitsverteilung umrechnen. Das Ergebnis ist in Abbildung 4-14 dargestellt. Die dort gezeigte Messreihe wurde bei einer eingestellten Ionenpulsbreite von 150 ns (entsprechend einer tatsächlichen Pulsdauer von 62 ns, siehe Tabelle 4-1) aufgenommen und die zugehörigen Extraction-Delay-Messreihen wurden bereits in Abbildung 4-8 vorgestellt. Es ist eine Verteilung um ein Maximum von 2150 m/s zu erkennen. Zum Vergleich wurde zusätzlich in orange eine Thompson-Verteilung für einen Wert von $v_B = 2100$ m/s eingezeichnet, was einer Oberflächenbindungsenergie von $E_B = 2.6$ eV entspricht. Diese wurde hier gewählt, weil sie gerade die Bindungsenergie von Indium darstellt [136], und somit zumindest eine grobe Orientierung für die Oberflächenbindungsenergie liefern kann (vgl. Kapitel 2.2). Die Thompson-Verteilung gibt die gemessene Kurve angemessen wieder, wobei das Maximum der gemessenen Verteilung etwas zu höheren Geschwindigkeiten hin verschoben ist und höhere Geschwindigkeiten auch etwas überschätzt werden. Generell liegt die Thompson-Kurve aber im Bereich der Fehlerabschätzung, welche im nächsten Abschnitt beschrieben werden soll.

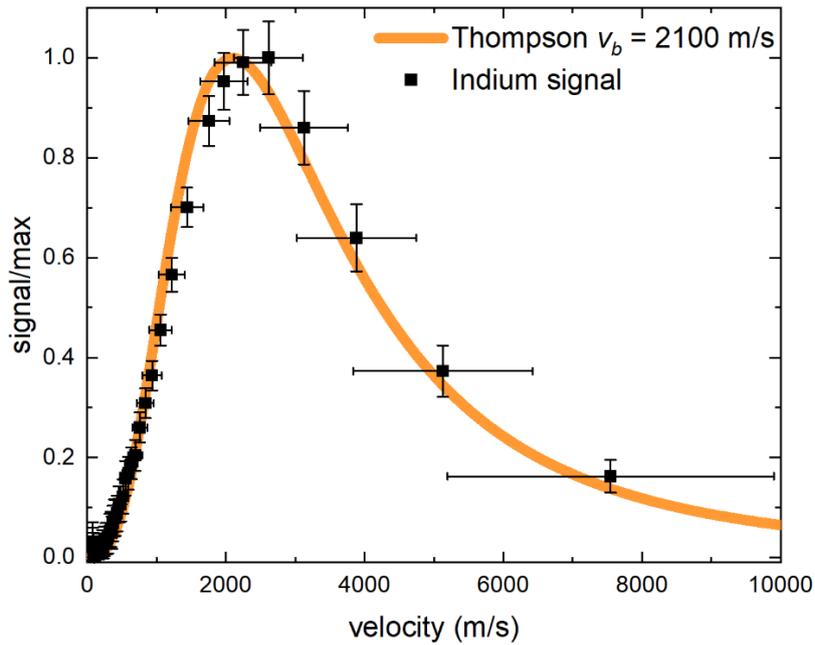


Abbildung 4-14: Dargestellt ist die Geschwindigkeitsverteilung der von einer durch Ionenbeschuss dynamisch gereinigten Indiumoberfläche zerstäubten neutralen ^{115}In -Atome, ermittelt aus der Extraction-Delay-Messreihe mit 62 ns tatsächlicher Ionenpulsweite (schwarz), welche bereits in Abbildung 4-8 vorgestellt wurde. Orange eingezeichnet ist eine Thompson-Verteilung (Gleichung (2-70)) für eine Bindungsgeschwindigkeit von 2100 m/s, entsprechend einer Bindungsenergie von 2.6 eV. Beschossen wurde eine Indium-Probe mit 20 keV C_{60} -Ionen. Die Messungen wurden an der Anlage in den USA aufgenommen, wobei die Neutralteilchen mit dem IR-Laser ionisiert wurden.

Um die möglichen Messunsicherheiten abzuschätzen, wird nach der Fehlerfortpflanzung der Fehler der Geschwindigkeit bestimmt zu:

$$\frac{\Delta v}{v} = \left| \frac{\Delta t}{t} \right| + \left| \frac{\Delta S}{S} \right|. \quad (4-10)$$

Er ist also einerseits von den Messunsicherheiten in der Zeitbestimmung Δt und andererseits von den Messunsicherheiten in der Bestimmung der relevanten Flugstrecke Δs abhängig. Für die Abschätzung der Messunsicherheiten in der Verteilungshöhe ergibt sich aufgrund der Geschwindigkeitsabhängigkeit und der Unsicherheit in der Signalhöhe ΔS ein Fehler von:

$$\frac{\Delta f(v)}{f(v)} = \left| \frac{\Delta t}{t} \right| + \left| \frac{\Delta S}{S} \right|. \quad (4-11)$$

Dabei fällt von dem Fehler aufgrund der Geschwindigkeit nur die zeitliche Messunsicherheit Δt ins Gewicht, die Messunsicherheit in der Streckenbestimmung ist hier aufgrund der Normierung irrelevant. Das Rauschen der Messsignale wird in der Form von ΔS berücksichtigt. Dafür wird als Abschätzung die Amplitude des Rauschens der Baseline verwendet, wobei dieses auf die Breite des betrachteten Integrationsintervalls skaliert wird.

Als Messunsicherheit werden für die Zeitauflösung $\Delta t = \pm 20$ ns angenommen und für die Streckenbestimmung $\Delta s = \pm 0.1$ mm. Die zeitliche Messunsicherheit basiert dabei einerseits auf der Anstiegsflanke des Hochspannungsschalters der Extraktionsspannung, welche in der Größenordnung von 20 ns liegt, und andererseits auf der Genauigkeit der t_{ED} -Nullpunktbestimmung (vgl. Kapitel 4.2.5). Im Gegensatz dazu wird die Messunsicherheit in der Flugstreckenbestimmung durch die Genauigkeit

der Laser-Linsenpositionierung und vor allem durch die Genauigkeit der Bestimmung der Laserposition, welche der Probenoberfläche entspricht, vorgegeben (vgl. Kapitel 4.2.2).

Der absolute Fehler in der Geschwindigkeitsbestimmung wird größer, je höher die Geschwindigkeit ist. Bei großen Geschwindigkeiten sind kleinere Flugzeiten relevant, wodurch die Messunsicherheit einen immer größeren Einfluss auf die Geschwindigkeitsbestimmung hat. So weist der Messpunkt bei $v = 7500$ m/s einen Fehler von 2300 m/s in der Geschwindigkeitsbestimmung auf (ca. 31 %), während beispielsweise der bei $v = 76$ m/s einen Fehler von 9 m/s in der Geschwindigkeitsbestimmung aufweist (ca. 12 %). Dies erklärt das Verhalten der in Abbildung 4-14 gezeichneten Fehlerbalken.

Der relative Fehler in der Verteilungshöhe wird größer, je höher die Geschwindigkeit ist, da die relevanten Zeitskalen immer kleiner werden und damit die Messunsicherheit in der Zeitbestimmung Δt immer mehr ins Gewicht fällt. Zusätzlich ist der relative Fehler größer, je kleiner die Signale sind, da dort das Rauschen der Messsignale $\Delta S (\pm 5 \text{ ns}\cdot\text{cts}/\text{rep})$ mehr ins Gewicht fällt. Der absolute Fehler ist dann letztendlich noch abhängig von der Verteilungshöhe (y -Achse) und größer, je höher die Verteilung ist.

Es gilt zu berücksichtigen, dass es sich sowohl bei der t_{ED} -Nullpunktbestimmung als auch bei dem Fehler Δs des relevanten Abstandes im Prinzip um systematische Fehler handelt, welche, sofern vorhanden, die gesamte Verteilung beeinflussen und dabei alle Messpunkte betreffen. Die möglichen Auswirkungen solcher systematischen Fehler sind in Abbildung 4-15 dargestellt. Es zeigt sich erneut, dass Fehler in der Flugzeitbestimmung sich vor allem bei hohen Geschwindigkeiten bemerkbar machen, während sie bei niedrigen Geschwindigkeiten aufgrund der insgesamt längeren relevanten Flugzeiten keine sichtbare Auswirkung auf die Verteilung haben (Abbildung 4-15 (a)). Eine systematische Unterschätzung der Flugzeit führt zu einer Überschätzung höherer Geschwindigkeiten. Andersherum führt eine systematische Überschätzung der Flugzeit zu einer Unterschätzung höherer Geschwindigkeiten.

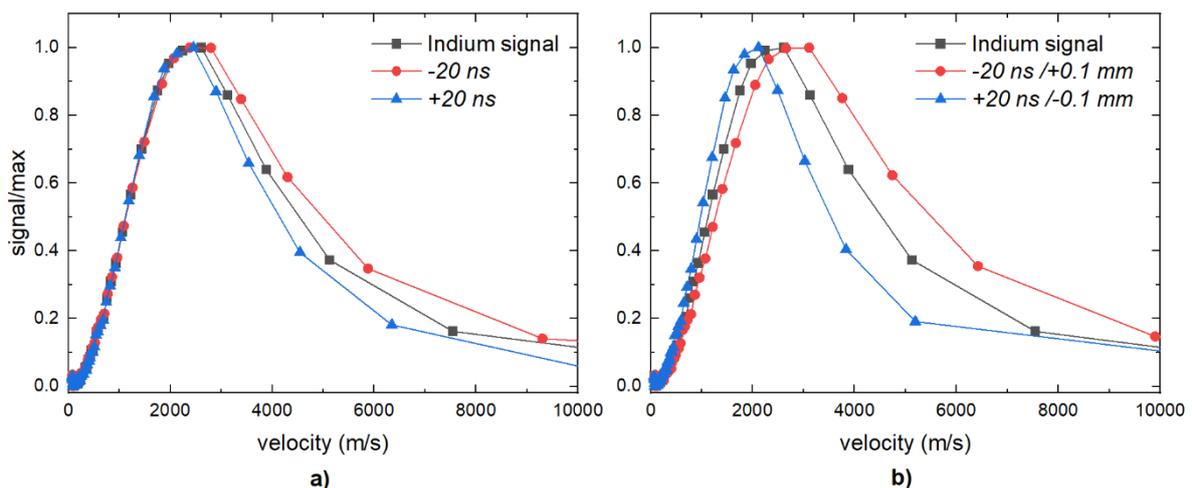


Abbildung 4-15: Auswirkung möglicher systematischer Fehler in der Bestimmung des t_{ED} -Nullpunkts (a), sowie die Auswirkung des Fehlers in der t_{ED} -Bestimmung in Kombination mit dem Fehler Δs in der Bestimmung des Abstandes vom Laser zur Probe. Schwarz eingezeichnet ist jeweils das Ergebnis für die Geschwindigkeitsverteilung zerstäubten neutralen ^{115}In -Atome, welches bereits in Abbildung 4-14 vorgestellt wurde. Blau gezeichnet ist die mögliche systematische Verschiebung der Geschwindigkeitsverteilung zu kleineren Geschwindigkeiten, rot eingezeichnet ist selbige für die maximale Verschiebung zu hohen Geschwindigkeiten.

Ein Fehler in der Bestimmung der Flugstrecke Δs skaliert linear mit der Geschwindigkeit (und hat wie zuvor diskutiert keinen Einfluss auf die gezeigte Verteilungshöhe). Dementsprechend führt eine Überschätzung des Abstandes zu einer Verschiebung der gesamten Verteilung zu höheren

Geschwindigkeiten, während eine Unterschätzung zu einer Verschiebung zu kleineren Geschwindigkeiten führt. In Abbildung 4-15 (b) ist die Auswirkung beider möglichen systematischen Fehler (t_{ED} -Nullpunkt und Δs) zusammengenommen dargestellt, wobei sich zeigt, dass die möglichen systematischen Fehler das Maximum der gemessenen Geschwindigkeitsverteilung sichtbar beeinflussen können.

Angemerkt sei an dieser Stelle, dass die bisher vorgestellte Extraction-Delay-Methode zur Bestimmung von Geschwindigkeitsverteilungen in ihrer Auflösung von der Ionenpulslänge begrenzt wird. Sinnvolle Messungen sind also nur bei kurzen Ionenpulsen von wenigen 100 ns oder weniger möglich (hier 62 ns). Dies ist aber experimentell nicht immer umsetzbar. Einerseits kann der Strom der Ionenquelle zu gering sein, um bei so kurzen Ionenpulsen noch ein ausreichendes Signal-Rausch-Verhältnis zu gewährleisten. Dies ist beispielsweise bei einigen Gas Cluster Ion Beams (GCIB-Ionenquellen) der Fall, da unter anderem aufgrund der Cluster-Gewinnung durch Gaseinlass eine hohe Gaslast anfällt, wobei die Pumpleistung so die Menge der zur Verfügung stehenden Clusterionen begrenzt. Diese begrenzte Menge besitzt dann eine relativ breite Größenverteilung und muss dann zur Erzeugung eines kurzen Pulses auf der Probenoberfläche weiterhin massenselektiert werden, um eine bestimmte Clustergröße herauszufiltern, was den letztendlichen Ionenstrom weiter verringert (vgl. Kapitel 3.2). Andererseits sind bauartbedingt nicht alle Ionenquellen in der Lage, ausreichend kurze Ionenpulse zu produzieren.

4.4 Bestimmung von Geschwindigkeitsverteilungen unter DC-Ionenbeschussbedingungen

In diesem Teilkapitel soll die experimentelle Herangehensweise zur Bestimmung von Geschwindigkeitsverteilungen zerstäubter Neutralteilchen unter kontinuierlichen Beschussbedingungen erläutert werden (4.4.1). Anschließend wird ein „Proof of Principle“-Datensatz zur Evaluierung dieser Methode vorgestellt (4.4.2).

4.4.1 Grundlagen

Abbildung 4-16 zeigt zur Erinnerung die relevanten experimentellen Parameter für die Laser-Delay-Methode, welche bereits in Kapitel 2.6.4.3 ausführlich beschrieben wurde. Bei DC-Beschussbedingungen ist der Startzeitpunkt der zerstäubten Teilchen nicht mehr eindeutig definiert. Daher wird hier die Nachionisation der Sekundärneutralteilchen sowohl zur Bestimmung des Startzeitpunkts als auch zur Festlegung des Startorts der gebildeten Photoionen verwendet. Somit ist die Geschwindigkeitsmessung unabhängig von der Primärionenpulslänge. Es werden zwei Dinge für die Geschwindigkeitsbestimmung benötigt:

- Die Flugzeit, also der zeitliche Abstand t_{LD} zwischen dem Photoionisationsprozess und der Extraktion der Teilchen.
- Die Flugstrecke, also der räumliche Abstand s zwischen Laser und der Oberkante des Sensitiven Volumens.

Beide Kenngrößen wurden bereits in den vorherigen Kapiteln charakterisiert. Bei einer Messreihe wird nun bei konstanter Laserposition das Laser Delay variiert, um damit auch die Maximalgeschwindigkeit v_{max} der zum Zeitpunkt der Extraktion noch im Sensitiven Volumen verbliebenen Teilchen zu ändern.

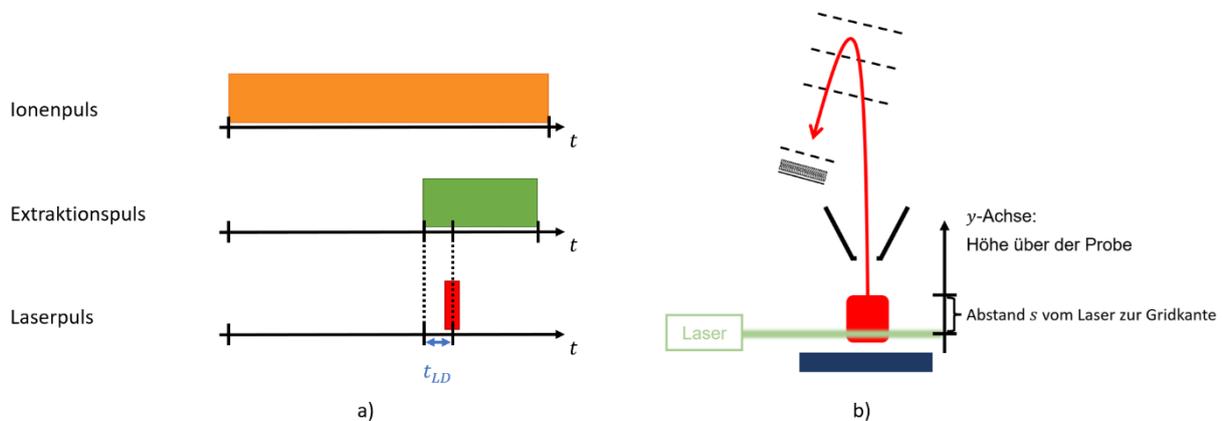


Abbildung 4-16: Skizze der relevanten Parameter zur Geschwindigkeitsbestimmung mit der t_{LD} -Methode. Dargestellt ist einerseits der zeitliche Abstand zwischen Ionenpuls und Teilchenextraktion t_{LD} (a). Über dessen Variation kann die Maximalgeschwindigkeit der im Sensitiven Volumen verbliebenen Teilchen v_{max} verändert werden. Andererseits ist der relevante Abstand vom Laser zur Oberkante des Sensitiven Volumens skizziert (b). Blau dargestellt ist die Probe, hellgrün der Laserstrahl und rot das Sensitive Volumen sowie schematisch die Flugbahn der extrahierten Teilchen zum MCP-Detektor. Diese Darstellung basiert auf Abbildung 2-8 und Abbildung 2-12.

Abbildung 4-16 (b) zeigt die schematische Anordnung von Laser und Sensitivem Volumen oberhalb der Probe. Zur vereinfachten Betrachtung wird hier von einem DC-Ionenpuls ausgegangen, und somit nur die zeitliche Anordnung von Laserpuls zu Extraktion betrachtet, also das Laser Delay t_{LD} . Zusätzlich wird von einer ausreichend langen Extraktionsdauer ausgegangen. Generell lassen sich dann drei Anordnungen des Lasers zum Sensitiven Volumen unterscheiden:

1. Befindet sich der Laser oberhalb des Sensitiven Volumens, so können keine Sekundärneutralteilchen detektiert werden, weil sich alle Teilchen nur von der Probe wegbewegen sollten und somit nicht nach der Ionisation in das Sensitive Volumen gelangen können. Das gemessene Signal besteht dann nur aus dem Sekundärionensignal.
2. Befindet sich der Laser unterhalb des Sensitiven Volumens, dann werden die ionisierten Teilchen bei einem Laser Delay von 0 oder größer nicht detektiert. Sie benötigen Zeit um überhaupt in das Sensitive Volumen zu gelangen und detektiert werden zu können, was ein negatives Laser Delay voraussetzt.
3. Befindet sich der Laser im Sensitiven Volumen, dann werden bei einem Laser Delay von 0 im Prinzip alle nachionisierten Teilchen detektiert. Leicht positive Laser Delays verschieben den Peak nachionisierter Neutralteilchen im ToF-Spektrum im Vergleich zum SIMS-Peak, verändern aber idealerweise nicht seine Fläche. Die Verschiebung passiert, weil die Neutralteilchen erst im Moment der Ionisation extrahiert werden, da sie zuvor nicht von dem elektrischen Feld beeinflusst werden. Negative Laser Delays führen zu einer kontinuierlichen Signalabnahme mit zunehmenden $|t_{LD}|$, da schnellere Teilchen das Sensitive Volumen zum Zeitpunkt der Extraktion bereits verlassen haben und damit im ToF-Spektrum nicht detektiert werden.

Diese drei Fälle sind vereinfachte Idealfälle, es können auch Mischfälle auftreten. Für Auswirkungen in Bezug auf die Bestimmung der Geschwindigkeitsverteilungen sollte beachtet werden, dass zum Beispiel ein nicht ideal im Sensitiven Volumen positionierter Laser die Messung verfälschen kann. Liegt beispielsweise der Laserfokus etwas unterhalb des Sensitiven Volumens, so ist im Verlauf der Laser-Delay-Messreihen ein Signalanstieg von $t_{LD} = 0$ zu negativen Laser Delays zu beobachten. Dieser ist dann nicht auf einfache Weise auswertbar. Eine Korrektur ist auch nicht ohne weiteres möglich, denn dafür müsste das Laserprofil unterhalb des Sensitiven Volumens und die Geschwindigkeitsverteilung bekannt sein. Ersteres ist nur schwer zu ermitteln und letztere soll gerade mit Hilfe der Messung bestimmt werden.

4.4.2 Vorgehen und "Proof of Principle"

Im Folgenden soll anhand eines Beispieldatensatzes zunächst die Konsistenz der Methode überprüft werden. Dafür wurden Laser-Delay-Messreihen an verschiedenen Laserhöhen y oberhalb der Probe, und somit für verschiedenen Abständen s zwischen Laser und Gridkante, aufgenommen und ausgewertet. Weiterhin wird ein Vergleich mit der in Kapitel 4.3.2 mittels der Extraction-Delay-Methode bestimmten Geschwindigkeitsverteilung vorgenommen.

Abbildung 4-17 zeigt Laser-Delay-Messreihen welche bei verschiedenen Höhenpositionen y des Laserfokus oberhalb der Probenoberfläche aufgenommen wurden. Der Nullpunkt der Höhenkoordinate ist hierbei zunächst beliebig gewählt. Für die Messreihen wurde eine Indium-Probe mit 20 keV C_{60} -Ionen beschossen und die zerstäubten Teilchen mit dem IR-Laser nachionisiert. Ausgewertet wurden die Peak-Integrale der beiden Indium-Isotope ^{113}In und ^{115}In zusammengefasst. Zusätzlich wurde eine Korrektur der Probenveränderung im Messverlauf angewendet (die entsprechende Beschreibung des Vorgehens dazu folgt in Kapitel 4.6.1).

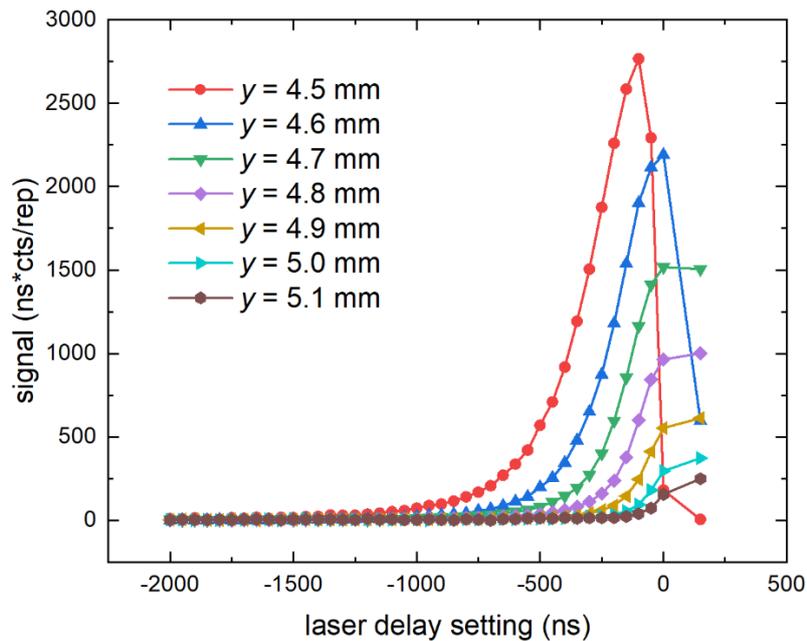


Abbildung 4-17: Laser-Delay-Messreihen zerstäubter neutraler Indiumatome für unterschiedliche Höhenpositionen y des Ionisationslasers über der Probe. Es wurde eine Indium-Probe mit 20 keV C_{60} -Ionen beschossen, und die zerstäubten Teilchen mit dem IR-Laser nachionisiert. Ausgewertet wurden die Peak-Integrale der beiden Indium-Isotope ^{113}In und ^{115}In zusammengenommen. Der Laser-Delay-Nullpunkt wurde bei dieser Auftragung noch nicht korrigiert, die tatsächliche Nullposition ist um (17 ± 2) ns verschoben hin zu positiven Laser Delays.

Zu erkennen ist bei allen Kurven ein zunehmender Signalverlauf von negativen Laser Delays hin zu Laser Delays nahe null. Dieser ist zu erwarten, da die maximal detektierbare Geschwindigkeit v_{max} der nachionisierten Sekundärneutralteilchen mit ansteigendem Laser Delay immer größer wird. Der Zeitpunkt des Anstiegs ist dabei abhängig von der Entfernung des Lasers zur Gridkante. Je tiefer bzw. weiter entfernt von der Gridkante der Laserfokus positioniert ist, desto früher der Anstieg. Der Grund dafür ist, dass die Teilchen aufgrund der längeren Strecken s zwischen Laser und der Oberkante des Sensitiven Volumens mehr Zeit benötigen, um das sensitive Volumen zu verlassen. Es ist dieser Signalverlauf im Bereich negativer Laser Delays, welcher hier zur Bestimmung der Geschwindigkeitsverteilung der nachgewiesenen Teilchen herangezogen werden soll. Beim Übergang von negativen zu positiven Werten von t_{LD} sollte das Signal für $t_{LD} \geq 0$ zunächst ein Plateau mit waagerechter Steigung aufweisen, welches dann für größere Werte von t_{LD} wieder abfällt. Während ein solches Verhalten für einige Laserpositionen auch beobachtet wird, beobachtet man für Laserpositionen unterhalb von $y = 4.7$ mm in diesem Bereich einen starken Signalabfall. Dieser ist darauf zurückzuführen, dass sich das Ionisationsvolumen (zumindest zum Teil) unterhalb des Sensitiven Volumens befindet. Für Höhen von $y = 4.7$ mm und $y = 4.8$ mm bleibt das Signal von Laser Delay $t_{LD} = 0$ ns hin zu $t_{LD} = 150$ ns wie zu erwarten nahezu konstant, für höhere Laserpositionen gibt es einen leichten Anstieg hin zu positiven Laser Delays. Dieser ist zumindest zum Teil darauf zurückzuführen, dass der Laser-Delay-Nullpunkt nicht genau bei $t_{LD} = 0$ ns liegt, und somit bei einem eingestelltem Laser Delay von $t_{LD} = 0$ bereits ein leicht negatives tatsächliches Laser Delay vorliegt.

Abbildung 4-18 zeigt das numerisch abgeleitete Signal der Laser-Delay-Messreihen aus Abbildung 4-17 (ohne vorherige Glättung). Auffällig sind vor allem die zwei Kurven bei Laserhöhen $y = 4.5$ mm und $y = 4.6$ mm. Bei ihnen ist ein starker Ausschlag zu negativen Werten hin zu positiven Laser Delays zu beobachten, welche auf den in Abbildung 4-17 zu beobachtenden Signalabfall hin zu positiven Laser Delays zurückzuführen ist. Alle anderen Kurven zeigen das zu erwartende Verhalten, mit einer

praktisch ausschließlich positiven Steigung und einem eindeutigen Peak bei einem höhenabhängig unterschiedlichen Laser Delay.

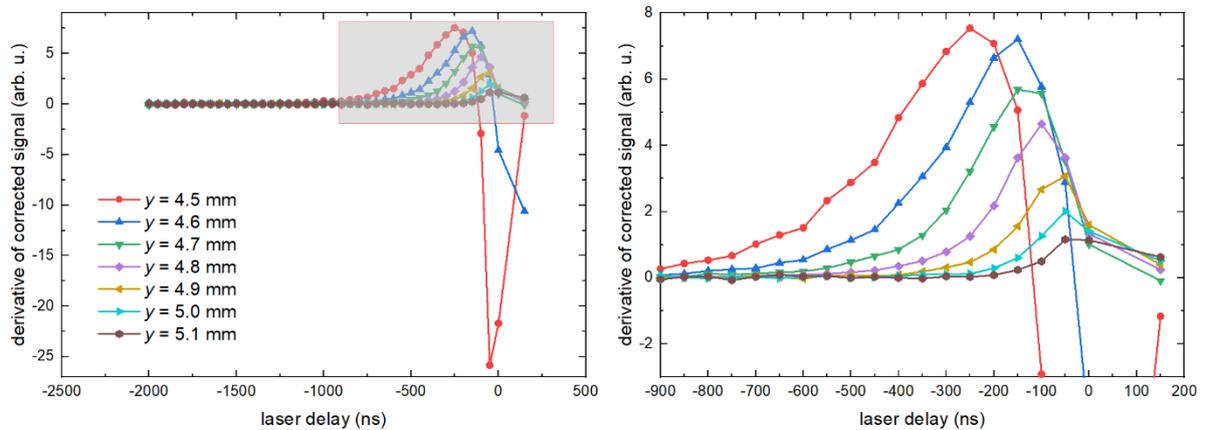


Abbildung 4-18: Abgeleitetes Signal der Laser-Delay-Messreihen aus Abbildung 4-17. Gezeigt ist einmal das gesamte Messsignal (links) und einmal ein Zoom auf den für die Umrechnung in Geschwindigkeitsverteilungen hauptsächlich relevanten Bereich (rechts). Zu erkennen ist deutlich, wie die Kurven untereinander verschoben sind aufgrund der unterschiedlichen Laserhöhen y über der Probe. Es wurde eine Indium-Probe mit 20 keV C_{60} -Ionen beschossen und die zerstäubten Teilchen mit dem IR-Laser nachionisiert.

Der Laser-Delay-Nullpunkt wird auch bei diesem Datensatz mit der Peak-Verschiebungs-Methode bestimmt, wie sie in Kapitel 4.2.2 vorgestellt wurde. Allerdings können keine Ausgleichsgeraden verwendet werden, da nur ein Datenpunkt bei positiven Laser Delays aufgenommen wurde, nämlich der Kontroll-Datenpunkt 150 ns beziehungsweise 151 ns. Deshalb wird hier nur eine einzelne Peak-Verschiebung pro Laserhöhe betrachtet anstatt mehrerer. Dabei wird die Peak-Verschiebung zwischen den eingestellten Laser Delays von 0 und 150 ns gemessen. Diese ist genau gleich 150 ns, falls der bei 0 eingestellte Wert für $t_{LD} \geq 0$ ist. In diesem Fall reicht eine Messung bei 150 ns nicht aus, um den Laser-Delay-Nullpunkt $t_{LD,0}$ zu bestimmen. Ist die Verschiebung jedoch kleiner als 150 ns, dann ist die gemessene Peak-Verschiebung genau um $t_{LD,0}$ kleiner. Dies ist hier der Fall und so kann die tatsächliche Nullposition bestimmt werden. Sie ist um (17 ± 2) ns verschoben hin zu positiven Laser Delays und wird für die Bestimmung der Geschwindigkeitsverteilung entsprechend korrigiert. Die Gridkante lässt sich aus vorher aufgenommenen y -Scans bestimmen, welche in Abbildung 4-19 dargestellt sind. Sie liegt bei $y = 5.1$ mm. Aus den Differenzen der Gridkantenposition und der Laserpositionen bei den jeweiligen Laser-Delay-Messreihen ergibt sich dann der jeweilige Abstand (Flugstrecke).

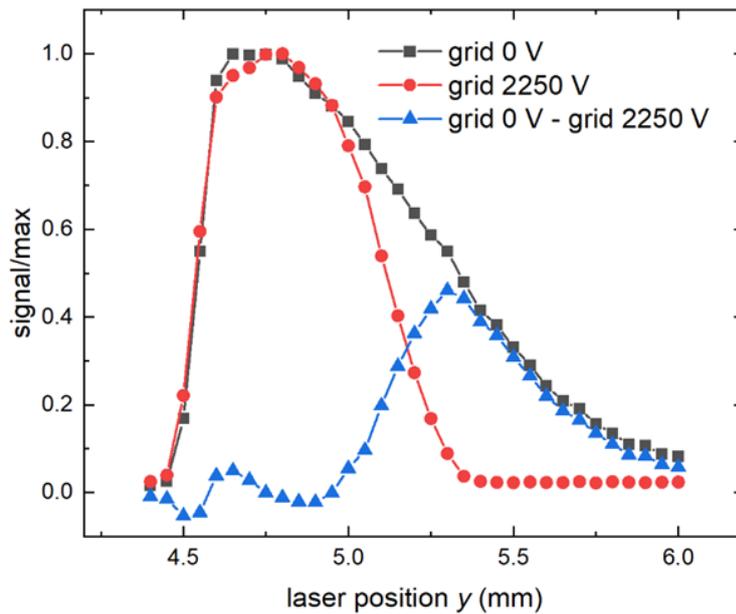


Abbildung 4-19: Laser-y-Scans zerstäubter neutraler Indiumatome. Es wurde eine Indium-Probe mit 20 keV C_{60} -Ionen beschossen, und die zerstäubten Teilchen mit dem IR-Laser nachionisiert. Ausgewertet wurden die Peak-Integrale der beiden Indium-Isotope ^{113}In und ^{115}In zusammengenommen. Schwarz dargestellt mit einer Gridspannung von 0 V, rot mit einer Gridspannung von 2250 V und blau die Differenz von beiden. Das Signal beider Messreihen wurde auf ihr jeweiliges Maximum normiert, die anschließend gebildete Differenz wurde nicht in ihrer Höhe angepasst.

Aus der Flugstrecke und den nullpunktkorrigierten Laser Delays (Flugzeit) lassen sich die Geschwindigkeiten berechnen und dann mittels der Formel (2-60) die Geschwindigkeitsverteilungen. Das Ergebnis ist in Abbildung 4-20 dargestellt. Aus Gründen der Übersichtlichkeit werden hier nur vier der Geschwindigkeitsverteilungen gezeigt. Messpositionen höher als $y = 4.9$ mm zeigen einen ähnlichen Verlauf, allerdings auch aufgrund des geringeren Signals wesentlich mehr Rauschen. Dies ist bereits bei der Messkurve bei der Laserhöhe von $y = 4.8$ mm zu erkennen, diese zeigt vermehrt auftretendes Rauschen im Bereich kleiner Geschwindigkeiten, welches unter anderem auf die Ableitung zurückzuführen ist. Weiterhin wurden die Messdaten auf den hier relevanten Bereich der Verteilungen beschränkt. Rechnerisch negative Geschwindigkeiten, aufgrund der Messpunkte bei positiven Laser Delays sowie Ausläufer zu sehr hohen Geschwindigkeiten werden nicht dargestellt. Da die Laser-Delay-Scans mit äquidistanten Zeitschritten aufgenommen wurden und die Geschwindigkeitsschritte umgekehrt proportional zu selbigen sind, kommt es zu einer Häufung von Datenpunkten bei kleinen Geschwindigkeiten. Dabei sorgt die Korrektur des Messsignals bei kleinen Geschwindigkeiten für eine Verstärkung des Rauschens und somit für die zu erkennenden Schwankungen in den gemessenen Geschwindigkeitsverteilungen in diesem Bereich. Die dafür letztendlich verantwortlichen Schwankungen in dem abgeleiteten Signal, dargestellt in Abbildung 4-18, bei Laser Delays kleiner als 1000 ns, sind dabei an sich minimal.

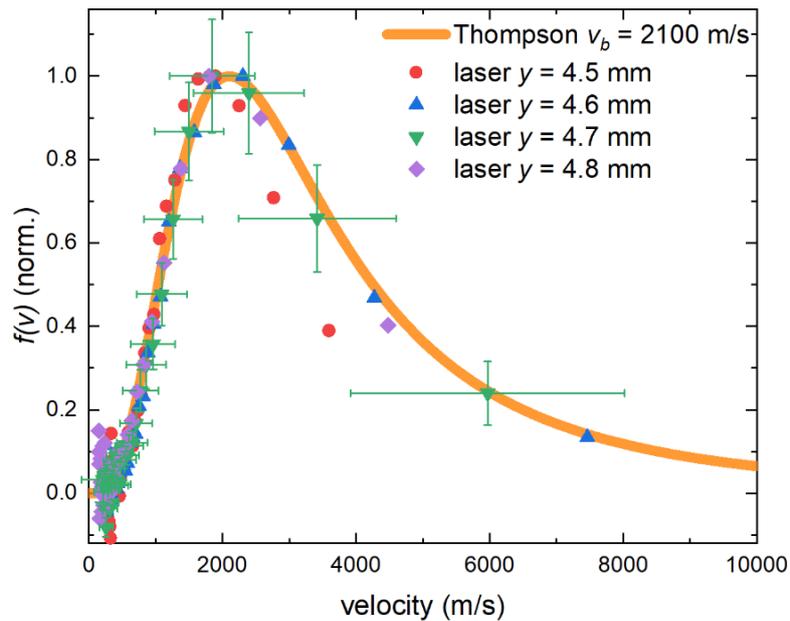


Abbildung 4-20: Geschwindigkeitsverteilungen emittierter neutraler In-Atome aus den Laser-Delay-Messreihen aus Abbildung 4-17 bei unterschiedlicher Position y des Nachionisationslasers oberhalb der Probenoberfläche. Die Kurven bei Werten von $y = 4.6$ mm bis $y = 4.8$ mm zeigen hier einen ähnlichen Verlauf, welcher sehr gut der Thompson-Verteilung für eine Bindungsgeschwindigkeit von $v_B = 2100$ m/s entspricht (orange eingezeichnet). Es wurde eine Indium-Probe mit 20 keV C_{60} -Ionen beschossen. Die Messungen wurde an der Anlage in den USA aufgenommen, wobei die Neutralteilchen mit dem IR-Laser ionisiert wurden.

Die für die Laserhöhen von $y = 4.6$ mm bis $y = 4.8$ mm bestimmten Geschwindigkeitsverteilungen zeigen einen ähnlichen Verlauf. Eine Thompson-Verteilung für eine Bindungsgeschwindigkeit von $v_B = 2100$ m/s bildet die Kurven dabei sehr gut nach. Genau dieselbe Thompson-Verteilung wurde bereits zu den Messdaten der Extraction-Delay-Methode in Abbildung 4-14 gezeichnet und zeigte auch dort eine gute Übereinstimmung. Beide Methoden liefern also vergleichbare Ergebnisse, wobei bei der Laser-Delay-Methode keine kurzen Ionenpulse mehr vorausgesetzt werden müssen, was den Anwendungsbereich enorm erweitert und die in dieser Arbeit durchgeführten Messungen von Geschwindigkeitsverteilungen unter MeV-Beschuss erst ermöglicht.

Unterschiede, sowohl der Kurven untereinander als auch zu der Thompson-Verteilung, sind tendenziell bei höheren Geschwindigkeiten ab 5000 m/s erkennbar. Sie sind wahrscheinlich auf die verringerte Auflösung der Laser-Delay-Methode bei hohen Geschwindigkeiten zurückzuführen. Höhere Geschwindigkeiten bedeuten kleinere Flugzeiten der Neutralteilchen. Das bedeutet einerseits, dass die Zeitauflösung des Experiments immer wichtiger wird. Zeitjitter (also Schwankungen im Timing des Experiments) und Anstiegsflanken der Hochspannungsschaltvorgänge begrenzen diese, sodass die Zeitauflösung etwa in der Größenordnung von 20 ns liegt. Andererseits führt die Umrechnung von Zeit in Geschwindigkeit dazu, dass auf der Zeitskala äquidistante Messpunkte auf der Geschwindigkeitsskala einen zunehmenden Abstand für größere Geschwindigkeiten haben. Das ist auch eindeutig an den Messkurven zu sehen und fällt verstärkt auf, je kürzer die Flugstrecke ist.

Rot dargestellt ist zudem die Geschwindigkeitskurve der Laser-Delay-Messreihe bei einer Laserposition von $y = 4.5$ mm. Es zeigt sich als deutlichster Unterschied zu den anderen Kurven ein verfrühter Abfall zu hohen Geschwindigkeiten hin. Dieser ist auf den Abfall der Laser-Delay-Kurve hin zu positiven Laser Delays zurückzuführen. Da sich der Laser bei dieser Messreihe unterhalb des Sensitiven Volumens befindet, ist dort noch kein Signal messbar, weil die nachionisierten Teilchen nach dem Laserbeschuss erst in das Sensitive Volumen hineinfliegen müssen. Ein zu tief stehender Laser verfälscht also die

Geschwindigkeitsverteilung vor allem insofern, als dass hohe Geschwindigkeiten unterschätzt werden. Dieses Verhalten ist nachvollziehbar anhand von Formel (2-59). Demnach gilt für das gemessene Signal folgende Proportionalität:

$$S \propto \int_{v_{min}}^{v_{max}} \frac{f(v)}{v} dv. \quad (4-12)$$

Wenn sich der Laserfokus innerhalb des Sensitiven Volumens befindet, ist $v_{min} = 0$ und es gelten die Überlegungen für die Geschwindigkeitsbestimmung mit der Laser-Delay-Methode (vgl. Kapitel 2.6.4.3 und 4.4.1). Befindet sich der Laserfokus jedoch unterhalb des Sensitiven Volumens, so wird für ein gegebenes, negatives Laser Delay eine Mindestgeschwindigkeit v_{min} der nachionisierten Sekundärneutralteilchen benötigt, damit diese das Sensitive Volumen erreichen und somit detektiert werden können (vgl. Kapitel 4.4.1). Diese Mindestgeschwindigkeit ist, wie aus Abbildung 4-21 ersichtlich, abhängig von dem Abstand Δs_U zwischen der Laserfokus-Position y_{laser} und der Unterkante des Sensitiven Volumens y_{ref} .

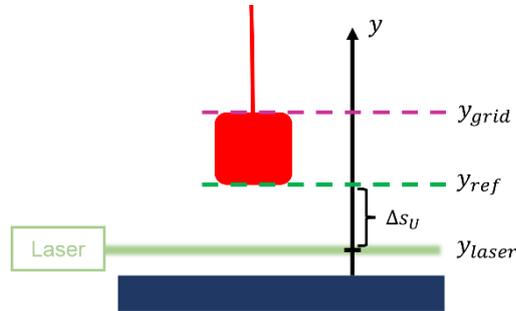


Abbildung 4-21: Skizziert ist die Anordnung von Laser, Sensitivem Volumen und Probe für den Fall, dass sich der Laser unterhalb des Sensitiven Volumens befindet. Blau dargestellt ist die Probe, hellgrün der Laser und rot das Sensitive Volumen sowie die Teilchenflugrichtung bei Extraktion.

Die Mindestgeschwindigkeit ergibt sich für negative Laser Delays zu:

$$v_{min} = \frac{y_{ref} - y_{laser}}{|t_{LD}|} = \frac{\Delta s_U}{|t_{LD}|}. \quad (4-13)$$

Die Maximalgeschwindigkeit v_{max} ist weiterhin durch den Abstand der Laserfokus-Position von der Oberkante des Sensitiven Volumens y_{grid} und dem Laser Delay abhängig. Sie lässt sich auch schreiben als

$$v_{max} = \frac{y_{grid} - y_{ref} + \Delta s_U}{|t_{LD}|} = \frac{y_{grid} - y_{laser}}{|t_{LD}|}. \quad (4-14)$$

Somit ergibt sich für die Ableitung des Signals (Formel (4-12)):

$$\frac{dS}{dt_{LD}} \propto \frac{f(v_{max})}{v_{max}} \frac{-(y_{grid} - y_{laser})}{t_{LD}^2} - \frac{f(v_{min})}{v_{min}} \frac{-\Delta s_U}{t_{LD}^2} \propto \frac{f(v_{min})}{t_{LD}} - \frac{f(v_{max})}{t_{LD}}. \quad (4-15)$$

Wird diese gemäß der Formel zur Bestimmung der Geschwindigkeitsverteilung mit der Laser-Delay-Methode ausgewertet, so ergibt sich die effektive Verteilung $f_{eff}(v)$ zu:

$$f_{eff}(v) \propto f(v) - f\left(\frac{y_{ref} - y_{laser}}{y_{grid} - y_{laser}} v\right). \quad (4-16)$$

Für den hier vorgestellten Fall gilt $y_{laser} = 4.5 \text{ mm}$, $y_{grid} = 5.1 \text{ mm}$ und $y_{ref} \approx 4.6 \text{ mm}$. Wird dann die effektive Verteilung f_{eff} anhand einer Thompson-Verteilung berechnet, so lässt sich näherungsweise das anhand der Messungen beobachtete Verhalten der leichten Verschiebung des Maximums zu kleineren Geschwindigkeiten und der verfrühten Verteilungsabfall nachbilden. Dies ist in Abbildung 4-22 dargestellt, und zeigt, dass das beobachtete Verhalten nachvollziehbar ist. Dort setzt sich die effektive Verteilung $f_{eff}(v)$ (rot) aus der Thompson-Verteilung (orange) und der Thompson-Verteilung mit einer skalierten Geschwindigkeit (grau) zusammen. Die Übereinstimmung von $f_{eff}(v)$ mit der gemessenen Verteilung bei der Laserposition $y_{laser} = 4.5 \text{ mm}$ ist dabei nicht exakt, wohl aber im Bereich der zu erwartenden Fehlertoleranzen. Denn eine Ungenauigkeit in der Position von y_{laser} und y_{ref} von 0.05 mm führt bereits nahezu zu einer Verdopplung der Geschwindigkeitsskalierung aus Formel (4-22) und damit zu einer entsprechenden Variation von $f_{eff}(v)$.

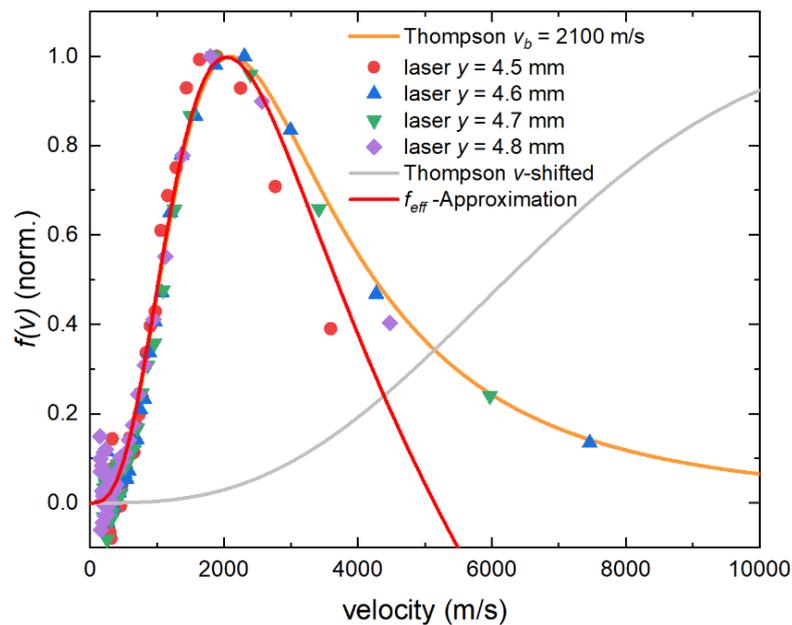


Abbildung 4-22: Abschätzung der Auswirkung einer Laserposition unterhalb des Sensitiven Volumens. Zusätzlich zu den gemessenen Verteilungen aus Abbildung 4-20 sind hier die Thompson-Verteilung für $v_B = 2100 \text{ m/s}$, eine Thompson-Verteilung mit einer nach Formel (4-22) skalierten Geschwindigkeit (grau), sowie die effektiv für diese Laserposition bestimmte Verteilung f_{eff} (rot).

Zuletzt sind in Abbildung 4-20 exemplarisch Fehlerbalken für die Messreihe bei $y = 4.7 \text{ mm}$ eingezeichnet. Auf eine Darstellung der Fehlerbalken bei allen Messreihen wurde aus Gründen der Übersichtlichkeit verzichtet. Die Fehlerbalken wurden analog zu denen der Extraction-Delay-Messung in Kapitel 4.3.2 bestimmt, wobei aufgrund der Ableitung ein doppelter Fehler durch ΔS angesetzt wird. Demnach sind auch die generellen Tendenzen gleich. Der absolute Fehler in der Geschwindigkeitsbestimmung wird größer, je höher die Geschwindigkeit wird. Zusätzlich wird hier auch der relative Fehler in der Geschwindigkeitsbestimmung größer, je höher die Laserposition ist, denn der Abstand zur Gridkante wird immer kleiner und die angenommene Messunsicherheit von $\Delta s = \pm 0.1 \text{ mm}$ aufgrund der Laserpositionierung fällt mehr und mehr ins Gewicht. Auch der relative Fehler in der Höhe der Verteilung (y -Achse) wird größer bei höheren Geschwindigkeiten und bei kleinen Signalen S . Der absolute Fehler steigt bei höheren Verteilungshöhen $f(v)$. Beide Fehler zusammen können später (vgl. Kapitel 5) auftretende Abweichungen, zum Beispiel von der theoretisch zu erwartenden Thompson-Verteilung im keV-Bereich, zumindest zum Teil erklären.

4.5 Vergleich und Bewertung der beiden Methoden

Die Methode der Extraktionsverzögerung wurde schon vielfach erfolgreich angewendet (vgl. Kapitel 2.6.4.1 und [6, 61, 105-110]) und konnte auch bei den hier vorgestellten Messungen glaubhafte Ergebnisse erzielen. Auch die Laser-Delay-Methode hat selbstkonsistente Ergebnisse in einem vergleichbaren Geschwindigkeitsbereich geliefert. Im Folgenden soll jede der Methoden in Bezug auf ihre Einschränkungen und Vorteile bewertet werden. Zusätzlich wird auf einige beachtenswerte Details eingegangen.

4.5.1 Direkter Vergleich

Abbildung 4-23 zeigt den direkten Vergleich der beiden Methoden zur Bestimmung der Geschwindigkeitsverteilung zusammen mit einer Thompson-Verteilung für die Bindungsgeschwindigkeit von $v_b = 2100$ m/s. In beiden Fällen wurde eine Indium-Probe mit 20 keV C_{60} -Ionen beschossen und die zerstäubten Teilchen wurden mit dem IR-Laser nachionisiert. Beide Verteilungen stimmen im Rahmen ihrer Fehlerbalken mit der gezeichneten Thompson-Verteilung überein. Sie liefern also eindeutig vergleichbare Ergebnisse. Das Maximum der mit der Extraction-Delay-Methode bestimmten Geschwindigkeitsverteilung erscheint jedoch im direkten Vergleich leicht zu größeren Geschwindigkeiten hin verschoben. Hier scheint ein systematischer Unterschied vorzuliegen, der aber im Rahmen der Fehlerabschätzung liegt. Ein möglicher Grund wäre ein etwas zu lang bestimmter Abstand zwischen Probe und Laserposition. Die Bestimmung der Laserhöhe, welche der Probenhöhe entspricht, ist vergleichsweise fehleranfällig. Bei dem Abstand von 0.8 mm können hier bereits Ungenauigkeiten von weniger als 0.1 mm zu einer um über 10% überschätzten Geschwindigkeit führen (vgl. auch Abbildung 4-15). Was genau letztendlich die Ursache ist, kann hier nicht eindeutig geklärt werden, dennoch zeigt der im Rahmen der Fehlerabschätzung gleiche Verlauf die eindeutige Vergleichbarkeit beider Methoden.

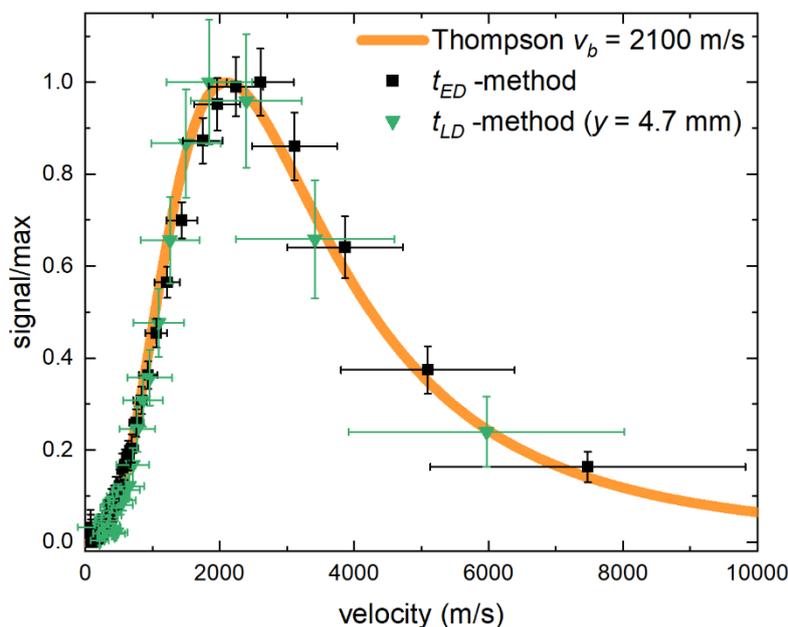


Abbildung 4-23: Dargestellt ist der direkte Vergleich der Extraction-Delay-Methode (schwarz) und der Laser-Delay-Methode (grün) zur Bestimmung der Geschwindigkeitsverteilung zerstäubter neutraler In-Atome zusammen mit einer Thompson-Verteilung für die Bindungsgeschwindigkeit von $v_b = 2100$ m/s (orange). In beiden Fällen wurde eine Indium-Probe mit 20 keV C_{60} -Ionen beschossen und die zerstäubten Teilchen wurden mit dem IR-Laser nachionisiert. Die Messreihen wurden in den USA aufgenommen und bereits zuvor in Abbildung 4-14 und Abbildung 4-20 gezeigt.

4.5.2 Zeit- und Ortsauflösung

Zuerst sollte festgehalten werden, dass beide Methoden theoretisch umso genauer sind, je größer der Abstand s für die Flugzeitermittlung und je langsamer die Teilchen sind. Dies ist auf die Zeitauflösung des Experiments zurückzuführen, da höhere Geschwindigkeiten bei kleineren Delays gemessen werden und dort kleinste Schwankungen aufgrund des kleinen betrachteten zeitlichen Abstands kritisch werden. Schwankungen können Zeitjitter (z. B. des Lasers), oder auch nicht beliebig scharfe Anstiegsflanken der Hochspannungsschalters sein. Das ist allgemein kritischer bei schnelleren Teilchen. Vor allem bei sehr leichten Elementen wie Lithium, die dennoch eine Energieverteilung im Elektronenvoltbereich haben, kann die Geschwindigkeit hoch und somit herausfordernder zu messen sein. Ähnliches gilt auch für kleine Abstände, entweder zwischen Laser und Probe oder auch zwischen Laser und Oberkante des Sensitiven Volumens. Auch in dem Fall sind die relevanten Zeitabstände kleiner und somit anfälliger für Zeitjitter. Zusätzlich fallen mögliche Abweichungen in der Abstandsbestimmung mehr ins Gewicht, je kleiner der Abstand s insgesamt ist.

Wichtig ist vor allem auch die Unsicherheit des jeweiligen Zeitnullpunktes. Bei der t_{ED} -Methode spielt die endliche Dauer sowie die zeitliche Form des Primärionenpulses eine ganz entscheidende Rolle, und kleinste Änderungen des Zeitnullpunktes führen zu großen Änderungen der Verteilung bei hohen Geschwindigkeiten. Hier ist die t_{LD} -Methode sicherer, denn der Zeitpunkt $t_{LD}=0$ kann relativ genau bestimmt werden. Eine Abschätzung, wie Zeit- und Ortsauflösung die Geschwindigkeitsverteilungen beeinflussen, wurde bereits vorgenommen (vgl. Abbildung 4-15). Dabei wurde deutlich, dass die Zeitauflösung erwartungsgemäß vor allem bei hohen Geschwindigkeiten für Fehler in der Geschwindigkeitsbestimmung sorgen kann, während die Ortsauflösung die gesamte Verteilung verschiebt.

Ein weiterer Effekt, den es zu beachten gilt, ist der Einfluss der Krümmung der Geschwindigkeitsverteilung in Kombination mit den, je nach betrachtetem Geschwindigkeitsbereich, unterschiedlich großen vermessenen Geschwindigkeitsintervallen. Die feste Zeitauflösung der Messung führt dabei prinzipiell zu einer Vergrößerung der selektierten Geschwindigkeitsintervalle mit wachsender Emissionsgeschwindigkeit. Dabei findet zwar eine entsprechende Jakobi-Korrektur zum Ausgleich der Intervallgrößen statt, diese ist jedoch zunächst linear und damit, je nach Krümmung der Geschwindigkeitsverteilung im betrachteten Intervall, fehlerbehaftet. Die Größe dieses Effekts hängt von der Form der Geschwindigkeitsverteilung ab und kann zum Beispiel für eine Thompson-Verteilung abgeschätzt werden. Dies ist in Abbildung 4-24 für das Beispiel des VUV-Lasers für eine Flugstrecke von 1.2 mm und mit einer Ausdehnung des Ionisationsvolumens von 0.5 mm in y -Richtung exemplarisch dargestellt. Über Fehlerbalken sind zudem die jeweiligen betrachteten Geschwindigkeitsintervalle gekennzeichnet. Es zeigt sich, dass die lineare Jakobi-Korrektur, je nach Krümmung der Geschwindigkeitsverteilung, minimal fehlerbehaftet ist. In diesem Beispiel zeigt sich vor allem eine leichte Überschätzung des Anteils höherer Geschwindigkeiten.

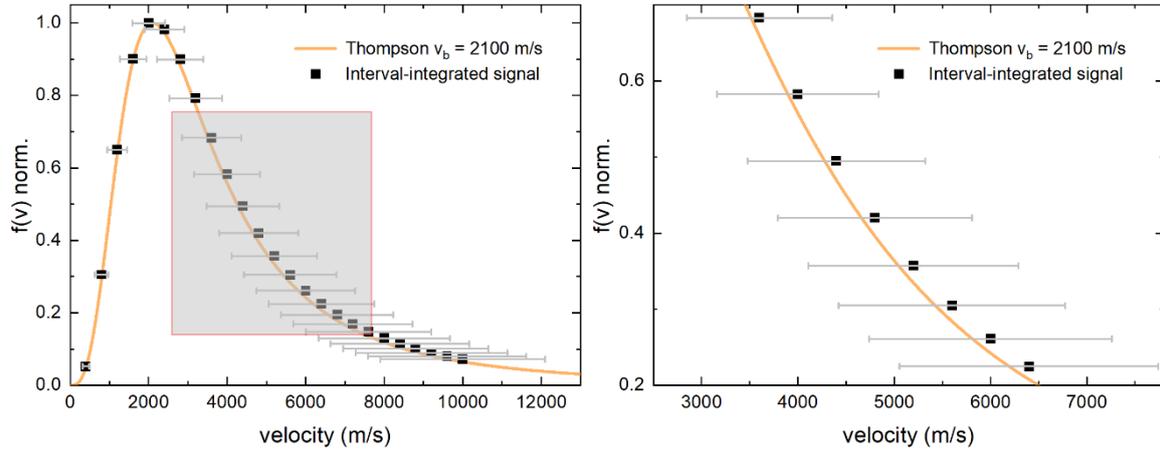


Abbildung 4-24: Auswirkung der Krümmung der Geschwindigkeitsverteilung auf die Genauigkeit der Jakobi-Korrektur, demonstriert am Beispiel einer Thompson-Verteilung für eine Bindungsgeschwindigkeit von $v_B = 2100$ m/s (orange). Gewählt wurde exemplarisch der VUV-Laser, da bei diesem der größte Effekt zu erwarten ist, mit einer Ausdehnung des Ionisationsvolumens von 0.5 mm in y-Richtung und einer Flugstrecke von 1.2 mm. Schwarz eingezeichnet sind die fiktiven Messpunkte, die durch die Integration über die grau eingezeichneten Intervalle berechnet wurden, wobei die Jakobi-Korrektur angewendet wurde.

4.5.3 Teilchenfluss oder -dichtemessung

Eine Frage, die man sich bei beiden Messmethoden stellen muss, ist, ob Teilchenfluss oder Teilchendichte mit dem Laser vermessen werden. Die Grundlagen dazu wurden bereits in Kapitel 2.5.2 beschrieben. Generell kann davon ausgegangen werden, dass die Teilchendichte gemessen wird, solange die relevanten Geschwindigkeiten kleiner sind als die kritische Geschwindigkeit $v_{crit} = \Delta r / \Delta t$ (Formel (2-38)). Für die Abschätzung der kritischen Geschwindigkeiten wird nun von dem kleinstmöglichen Laserfokus und der längsten möglichen Laserpulsdauer ausgegangen. Somit wird die kritische Geschwindigkeit eher unterschätzt. Für den IR-Laser liegt der Fokus schätzungsweise im Bereich von 75 Mikrometern und die Pulsdauer bei ca. 40 Femtosekunden. Somit ergibt sich die kritische Geschwindigkeit zu $v_{crit} \approx 1.9 \cdot 10^9$ m/s. In den hier betrachteten Geschwindigkeitsbereichen $v < 10^4$ m/s kann also davon ausgegangen werden, dass praktisch ausschließlich die Teilchendichte vermessen wird. Für den VUV-Laser liegt der Fokus im Bereich von 500 Mikrometern bei einer Pulsdauer von maximal 8 Nanosekunden. Die kritische Geschwindigkeit liegt also bei $v_{crit} \approx 6.3 \cdot 10^4$ m/s. Auch hier wird also mehrheitlich die Teilchendichte gemessen, es gilt aber auch nicht mehr bei allen Messreihen $v \ll v_{crit}$. Dann muss zusätzlich noch beachtet werden, dass auch bei einer nicht stark gesättigten Ionisation trotz Geschwindigkeiten im Bereich von v_{crit} noch die Teilchendichte gemessen wird (vgl. Kapitel 2.5.2).

Generell kann bei den in dieser Arbeit vorgestellten Messreihen davon ausgegangen werden, dass die Teilchendichte vermessen wird, da nicht beide Kriterien gleichzeitig erfüllt werden, die nötig wären, um den Teilchenfluss berücksichtigen zu müssen. Daher sind auch die auf dieser Annahme basierenden Formeln für die Geschwindigkeitsverteilungsbestimmung als berechtigt anzusehen.

4.5.4 Fragmentierung zerstäubter Cluster

Ein möglicher Einflussfaktor, der bisher nicht betrachtet wurde, wird von Ma et al. beschrieben [100]. Hier werden Geschwindigkeitsverteilungen von zerstäubten Indium-Neutralteilchen unter 4 keV Ar-Beschuss betrachtet. Die angewendete Methode dafür entspricht dem in dieser Arbeit als Extraction-Delay-Methode bezeichneten Vorgehen. Es wurde eine leichte Höhenabhängigkeit (y-Position von Laser/Sensitivem Volumen) der Geschwindigkeitsverteilung beobachtet. Diese wird auf die unterschiedlichen betrachteten Emissionswinkel für die verschiedenen Höhen zurückgeführt

(was hier in den folgenden Kapiteln noch näher betrachtet wird). Weiterhin wird diskutiert, dass die Signale von monoatomarem Indium dadurch beeinflusst werden können, dass zunächst Indium-Cluster zerstäubt werden und diese dann zerfallen. Das kann einen Einfluss auf die bestimmten Geschwindigkeitsverteilungen haben, denn Cluster werden mit geringeren Geschwindigkeiten emittiert als einzelne Atome [100]. Mögliche Gründe für diese sogenannte Fragmentierung sind der Zerfall aufgrund einer Zerstäubung in einem angeregten Zustand oder die Photofragmentierung durch den Ionisationslaser. Generell wurden in dieser Arbeit für einige wenige ausgewählte Proben Messungen auf unterschiedlichen Laserhöhen oberhalb der Probe durchgeführt, bspw. für den C_{60} -Beschuss von Indium in Kapitel 4.4 und für den Ar-Beschuss von NaCl in Kapitel 8.5.4. Auch dort stellt die Fragmentierung von Clustern einen möglichen Einfluss auf die Geschwindigkeitsverteilungen dar und wird dort diskutiert. Bei keiner dieser Messreihen wurde jedoch eine solche direkte Höhenabhängigkeit beobachtet, was unter anderem daran liegen kann, dass für die Messreihen in dieser Arbeit die Hochfeld-Ionisation verwendet wurde, während Ma et al. auf eine Einphotonen-Ionisation setzten. Eine Fragmentierung zerstäubter Cluster ist jedoch ein möglicher Effekt, den es bei der Diskussion zu berücksichtigen gilt.

4.5.5 Statistisches Rauschen der Messdaten

Aufgrund der Signalkorrektur mit dem Kehrwert der Geschwindigkeit, verursacht durch die Jakobi- und die Dichte-Korrektur, werden bei beiden Methoden Signalschwankungen, ebenso wie das Messsignal an sich, bei kleinen Geschwindigkeiten verstärkt. Das sorgt für eine vermehrte Rauschanfälligkeit in diesem Bereich. Generell sind beide Vorgehensweisen anfällig für Rauschen in den Messdaten, verstärkt jedoch die Laser-Delay-Methode aufgrund der notwendigen Ableitung des Messsignals.

Betrachtet man die Laser-Delay-Messkurven, so zeigt sich ein zu negativen Laser Delays hin abfallender Signalverlauf. Dieser ist jedoch überlagert mit statistischem Rauschen, welches sich umso stärker auswirkt, je geringer die gemessenen Signale ausfallen. Gründe für dieses Rauschen sind unter anderem Schwankungen in der Baseline, wobei sich dabei eine mit dem Experiment synchronisierte Baseline-Schwankung zeigt, weshalb die Baseline nicht einfach von den Messsignalen subtrahiert werden kann (vgl. Kapitel 4.6.3). Hinzu kommen unterschiedlich viele detektierte Ionen aufgrund von Schuss-zu-Schuss-Variationen des Beschussstroms sowie der Laserleistung und äußere Störeinflüsse auf das aufgezeichnete Signal, wie HF-Störungen. Bei rein statistischen Schwankungen würden alleine mehr Repetitionen die Schwankungen verringern, da mehr Signale gemittelt werden. In der Praxis ist dies aufgrund begrenzter Strahlzeiträume in Verbindung mit der relativ geringen Repetitionsrate des Nachionisationslasers nur bedingt umsetzbar. Relevant für die Auswertung der Messsignale ist vor allem das Signal-Rausch-Verhältnis. Bei gleichbleibender Rauschamplitude fällt das Rauschen naturgemäß weniger ins Gewicht, je größer die Signale sind. Andersherum sind bei gleichbleibenden Signalen die Schwankungen geringer, wenn das Rauschen kleiner ist. Das Signal-Rausch-Verhältnis wird also hauptsächlich durch die Größe der Flächen unter den einzelnen Massepeaks festgelegt. Wenn genügend Repetitionen gemacht werden, beeinflussen fast nur noch äußere Störeinflüsse und Baseline-Fluktuationen den Signalverlauf und nicht mehr die rein statistischen Schwankungen im Zerstäubungsexperiment selbst.

4.5.6 Energieabhängigkeit der Transmission

Für beide Methoden gilt es zu beachten, dass die Transmission des Massenspektrometers eine Abhängigkeit von der (vektoriellen) Emissionsgeschwindigkeit der Teilchen besitzen kann, da diese die Startgeschwindigkeit und -richtung bei der Ionenextraktion im ToF-Massenspektrometer festlegt. Das kann die Messergebnisse verfälschen, wird jedoch durch den in-situ Vergleich zwischen MeV- und keV-induzierten Signalen, welche in ähnlichen Energiebereichen liegen, deutlich entschärft. Zusätzlich haben die zuvor gezeigten Verteilungen einen plausiblen Verlauf, der einer Thompson-Verteilung gut

entspricht. Das deutet darauf hin, dass die Messung der Geschwindigkeitsverteilung nicht zu stark verfälscht wird und deren Interpretation gerechtfertigt ist.

Generell liegt die Energie der zerstäubten Teilchen im Bereich weniger eV für den keV-Beschuss (vgl. Kapitel 2.5). Die Extraktion hingegen erhöht die Energie dann nochmal um wenige keV, die eigentliche Energievariation liegt also im Bereich von 0.1%. Diese Überlegung gilt zunächst für den Energieanteil (bzw. den Geschwindigkeitsanteil) senkrecht zur Probenoberfläche, wo hauptsächlich die Detektionswahrscheinlichkeit am MCP und eine Energiediskriminierung durch Reflektion und das Grid eine Rolle spielen können. Um die Größenordnung einer möglichen energieabhängigen Transmission zu überprüfen, wurden zwei Messreihen am Spektrometer an der GSI durchgeführt. Diese sind in Abbildung 4-25 dargestellt. Bei der roten Messreihe wurde das sensitive Volumen konstant gehalten, indem alle Spektrometerspannungen entsprechend der Veränderung der Extraktionsspannung mit skaliert wurden. Bei der schwarzen Messreihe hingegen wurde nur die Extraktionsspannung variiert. Beide Messreihen zeigen keine relevante Energieabhängigkeit. Die einzige Ausnahme bildet der Datenpunkt bei 1600 V bei konstant gehaltenen Spektrometerspannungen. Grund für diese Abweichung ist, dass hier das Sensitive Volumen schon unterhalb der Probe beginnt. Es können also auch Teilchen direkt von der Probenoberfläche detektiert werden, was die detektierbare Teilchenanzahl massiv erhöht. Dabei handelt es sich aber nicht um einen Hinweis auf eine Energieabhängigkeit der Transmission, zumindest nicht aufgrund der Geschwindigkeit der Teilchen senkrecht zur Probe.

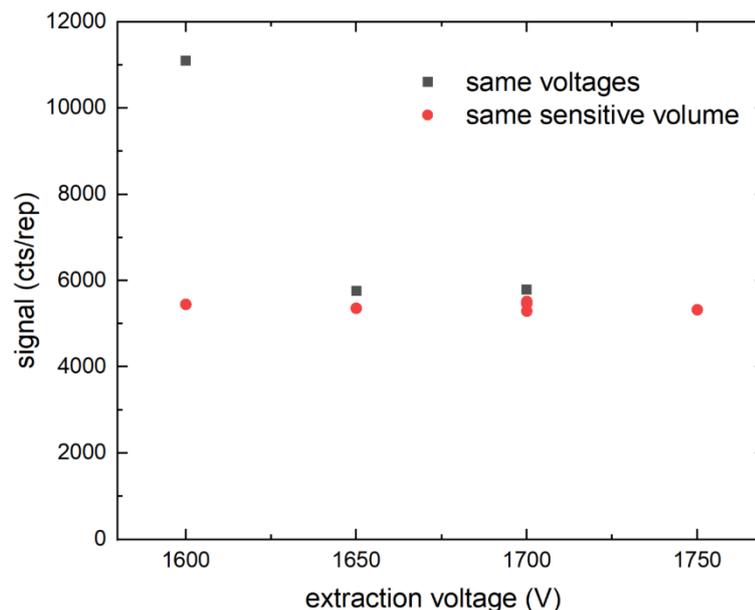


Abbildung 4-25: Dargestellt sind zwei Messreihen, bei denen bei gleichbleibendem Timing des Experiments die Extraktionsspannung variiert wurde. Einmal wurde das Sensitive Volumen konstant gehalten, indem die Spektrometerspannungen U_{Grid} , U_{Lens} , $U_{Reflekt}$ und U_{Retard} entsprechend der Veränderung der Extraktionsspannung U_{Ext} mit skaliert wurden (rot). Bei der anderen Messreihe wurde nur die Extraktionsspannung variiert (schwarz). Die Daten wurden aufgenommen unter DC 5 keV Ar-Beschuss von Indium und die Nachionisation wurde mit dem VUV-Laser durchgeführt. Betrachtet wurden als Messsignal die Peakintegrale der beiden Indium-Isotope ^{113}In und ^{115}In zusammengekommen.

4.5.7 Einfluss der Winkelverteilung auf die Transmission

Kritischer als die reine Energie der zerstäubten Teilchen ist ihre Winkelverteilung im Zusammenhang mit ihrer Energie. Diese sorgt bei höheren Energien für einen größeren, parallel zur Probe verlaufende Geschwindigkeitsanteil. Dieser kann für eine verringerte Transmission durch das Flugzeitmassenspektrometer sorgen.

Der Einfluss der Energie der zerstäubten Teilchen in Kombination mit einer Winkelverteilung wurde bereits für ein ähnliches Experiment von M. Herder anhand detaillierter Ionentrajektoriensimulationen mittels SIMION untersucht [19]. Hier wurden Geschwindigkeitsverteilungen mittels Extraction-Delay-Messungen bestimmt. Es zeigte sich, dass die Transmission mit steigender Energie der zerstäubten Teilchen abnimmt, wobei von einer isotropen Winkelverteilung ausgegangen wurde. Diese entspricht allerdings nicht der näherungsweise kosinusförmigen Verteilung, wie sie für einen Zerstäubungsprozess im Linear-Cascade-Bereich zu erwarten wäre (vgl. Kapitel 2.2.1), daher wird der Einfluss der Diskriminierung hoher Emissionsenergien vermutlich etwas überschätzt. Generell ist der Einfluss der Winkelverteilung auf die gemessene Geschwindigkeitsverteilungen größer, je größer die kinetische Energie der zerstäubten Teilchen, je größer der Laserfokus und je größer der beschossene Probenbereich ist. Es ergibt sich daraus prinzipiell eine mit wachsender Energie zunehmende Diskriminierung der nachionisierten Neutralteilchen. Dieser Effekt kann im Prinzip auch durch Einführung einer maximalen Quergeschwindigkeit v_{\parallel}^{max} senkrecht zur Extraktionsrichtung abgeschätzt werden. Da die Quergeschwindigkeit bei der Ionenextraktion ins Flugzeitmassenspektrometer in 1. Näherung nicht verändert wird, können Ionen, welche mit Quergeschwindigkeiten größer als

$$v_{\parallel}^{max} = \frac{r}{t_{TOF}} \quad (4-17)$$

starten, den Detektor nicht erreichen. Dabei bezeichnet r den Radius des MCP-Detektors und t_{TOF} die Flugzeit im Massenspektrometer. Für das Massenspektrometer in Darmstadt beträgt der Detektorradius 10 mm und die Flugzeit liegt zum Beispiel für Indium (^{115}In) bei ungefähr 25 Mikrosekunden. Das entspricht $v_{\parallel}^{max} = 400$ m/s. Die Transmissionabhängigkeit äußert sich dann in Form von gemessenen Energie- und Geschwindigkeitsverteilungen, die zu kleineren Energien bzw. Geschwindigkeiten hin verschoben sind, weil Anteile hoher Geschwindigkeiten tendenziell eher unterschätzt werden. Demgegenüber führt die feste Zeitauflösung prinzipiell zu einer Vergrößerung des detektierten Geschwindigkeitsintervalls mit wachsender Emissionsgeschwindigkeit, was, wie in Kapitel 4.5.2 diskutiert, tendenziell zu einer Überschätzung hoher Geschwindigkeiten führt. Beide Effekte sind gegenläufig und heben sich daher zum Teil auf.

Im Falle der in dieser Arbeit vorgestellten Extraction-Delay-Messreihen wurden diese mit einem Ionenbeschussfleck und einem Laserfokus, die beide in der Größenordnung von <100 Mikrometern lagen, aufgenommen. Beide sind somit wesentlich kleiner als in der in [19] beschriebenen Abschätzung. Aufgrund dessen sollte der Winkeleinfluss hier eher gering ausfallen. Es ergibt sich auch eine Geschwindigkeitsverteilung, die im zu erwartenden Energiebereich liegt, daher scheint die energie- bzw. winkelabhängige Transmission bei der in dieser Arbeit in Kapitel 4.4 vorgestellten Messung kein großes Problem darzustellen.

Hier soll nun für die Laser-Delay-Messreihen eine andere Methode gewählt werden, um den Einfluss der Winkelverteilung auf die bestimmten Geschwindigkeitsverteilungen abzuschätzen. Dafür wird zunächst die Geometrie des Experiments mit Hilfe des Computerprogrammes Mathematica nachgebildet, um den Einfluss der experimentellen Geometrie auf Laser-Delay-Verläufe, Geschwindigkeitsverteilungen und die mittlere Geschwindigkeit der detektierten Teilchen parallel zur

Probe abschätzen zu können. So sollen dann auch die Unterschiede der Verwendung des VUV-Lasers bzw. des IR-Lasers auf die gemessene Geschwindigkeitsverteilung betrachtet werden.

Dafür könnte beispielsweise die Geometrie oberhalb der Probe dreidimensional nachgebildet und in äquidistanten Gitterpunkten abgerastert werden. Dies ist jedoch sehr rechenintensiv und verschiedene Effekte müssten, um ihre Beiträge trennen und verstehen zu können, im 2D-Schnitt betrachtet werden. Zur Vereinfachung wird daher hier das Experiment direkt im 2D-Schnitt betrachtet, und zwar einmal aus Laserstrahlrichtung gesehen, und einmal um 90 Grad gedreht. So werden die kleinst- und größtmöglichen Laserquerschnittsflächen untersucht, und die beiden Fälle können als obere bzw. untere Grenze des Einflusses der Winkelverteilung auf die gemessenen Geschwindigkeitsverteilungen betrachtet werden. Dabei werden alle relevanten Flächen als Rechtecke angenommen. Abbildung 4-26 zeigt schematisch die betrachtete Geometrie. Blau dargestellt ist die Probe bzw. der Bereich der Breite b , aus dem Teilchen emittiert werden. Hier werden 15 äquidistante Punkte als Startpunkte gewählt. Von jedem dieser Punkte aus werden Teilchen in den Raum oberhalb der Probe emittiert. Die Teilchenemission ist dabei diskretisiert in 100 äquidistante Emissionswinkel. Jedem Winkel wird eine Anzahl zugeordnet, die entsprechend einer als kosinusförmigen angenommenen Winkelverteilung (vgl. Kapitel 2.2.1) skaliert ist. Emittiert wird dabei in ein Raumwinkelelement $\Delta\Omega \sim \Delta A/r^2$ mit $\Delta A = \Delta z\sqrt{\Delta x^2 + \Delta y^2} = \text{const}$. Dann ist die Emission in Richtung ϑ gewichtet mit $f(\vartheta)/r^2$. Zusätzlich werden der Startpunkt und die Geschwindigkeit in x - bzw. y -Richtung abgespeichert. Der Betrag der Geschwindigkeit ist dabei für alle Teilchen 1, auf die Einheit bzw. Skalierbarkeit wird später in diesem Kapitel eingegangen. Grün bzw. orange dargestellt in Abbildung 4-26 ist das angenommene Laser-Nachionisationsvolumen, dessen Mittelpunkt sich im Abstand y_{LH} über der Probe befindet. Der kleine Laserquerschnitt ist orange gezeichnet und hat eine Breite von $x_{Lmin} = y_{LB}$ während der große Laserquerschnitt grün dargestellt ist und die Breite x_{Lmax} besitzt. Beide haben in y -Richtung eine Ausdehnung von y_{LB} . Alle unter DC-Ionenbeschuss emittierten und durch Laserbeschuss ionisierbaren Teilchen werden in 100 äquidistanten Zeitschritten bestimmt. Für jedes Teilchen wird dazu für jeden Zeitschritt aufgezeichnet, ob es sich im Nachionisationsvolumen befindet. Es wird dabei sichergestellt, dass die maximale Zeit lang genug ist, um alle Teilchen zu finden, die vom Laserpuls erfasst und ionisiert werden können. Zusammengefasst sind so alle möglichen Teilchen-Ionisations-Positionen bestimmt, zusammen mit den Trajektorien der Ionen.

Das Sensitive Volumen, rot dargestellt, hat eine Höhe von y_S und eine Breite von x_S . Die Oberkante, also die Gridkante, befindet sich im Abstand y_G von der Probenoberfläche. Um nun eine Laser-Delay-Messreihe zu simulieren, wird ein maximales Zeit- bzw. Laser-Delay-Fenster gewählt, in dem alle detektierbaren Teilchen berücksichtigt werden. Dieses wird erneut in 100 äquidistanten Zeitschritten unterteilt. Die Positionen aller vom Laser erfasster Teilchen werden zu jedem Zeitschritt bestimmt, und es wird geprüft, welche der Teilchen detektiert werden können, sich also im Sensitiven Volumen befinden. Für jeden Zeitschritt wird die Zeit und die Anzahl (unter Berücksichtigung der Winkelverteilung) der detektierbaren Teilchen gespeichert, also eine simulierte Laser-Delay-Messreihe aufgenommen. Zusätzlich wird der Betrag der Geschwindigkeit parallel zur Probe (also in x -Richtung) für alle in dem jeweiligen Zeitschritt detektierten Teilchen betragsmäßig gemittelt und aufgezeichnet.

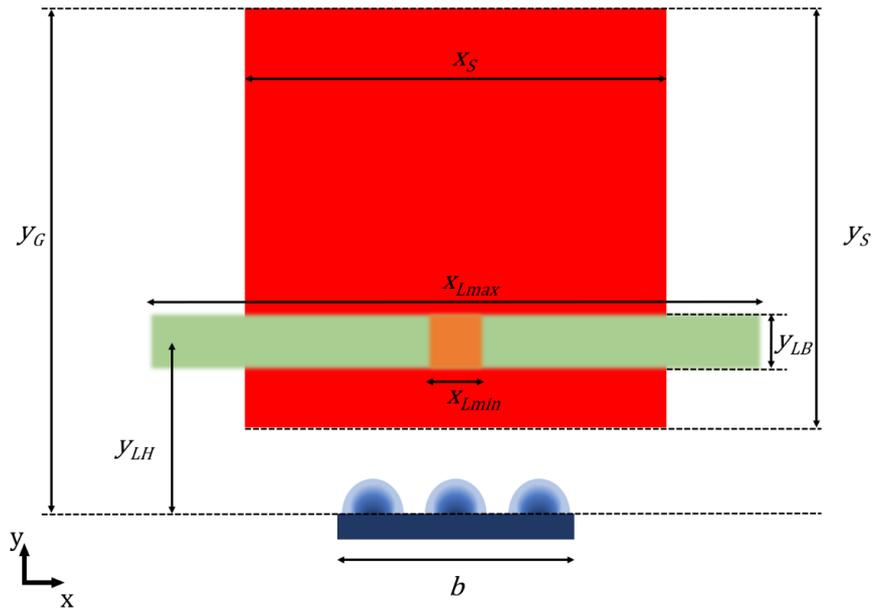


Abbildung 4-26: Schematische Zeichnung der nachgebauten experimentellen Geometrie. Blau dargestellt ist die Probe, das Sensitive Volumen rot, die maximale Laserfläche grün und die minimale Laserfläche orange. Die blauen Halbkreise symbolisieren die diskreten Startpunkte auf der Probe, von denen aus die Teilchen mit einer kosinusförmigen Winkelverteilung starten. Die Zeichnung ist aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht maßstabsgerecht bezogen auf die Abstände, Seitenverhältnisse und die Anzahl der diskreten Startpunkte.

Für die Breite des Beschussflecks wird die an der GSI zumeist verwendete Maske bzw. der durch die Blenden (bzw. die Größe des Beschussflecks im Fall der Ar-Ionenquelle) beschränkte Ionenstrahl von $b = 1$ mm angenommen. Das Sensitive Volumen wird mit $y_S = x_S = 1.5$ mm abgeschätzt, was anhand verschiedener Laser Scans für den Aufbau in Darmstadt sinnvoll erscheint (vgl. auch Plume-Scans im Anhang 8.4). Die Höhe der Gridkante oberhalb der Probe wird entsprechend Abbildung 4-4 bei $y_G = 1.7$ mm angenommen (vgl. Kapitel 4.2.3), während die Höhe des Lasermittelpunktes oberhalb der Probe bei $y_{LH} = 0.5$ mm gewählt wird. Somit liegt der Abstand zwischen Lasermittelpunkt und Gridkante bei 1.2 mm, was die Flugstrecke zur Bestimmung der Geschwindigkeitsverteilungen darstellt. Die Laserstrahlabmessungen y_{LB} und x_{Lmax} bzw. x_{Lmin} sind unterschiedlich für den VUV- und den IR-Laser. Für den VUV-Laser wird eine minimale Ausdehnung von $y_{LB} = x_{Lmin} = 0.5$ mm angenommen. Die maximale Breite ist im Vergleich zu den relevanten experimentellen Abmessungen beliebig groß, sie wird daher mit $x_{Lmax} = 10$ mm angenommen, was wesentlich breiter ist als die Abmessungen des Beschussflecks und des Sensitiven Volumens. Für den IR-Laser wird eine minimale Ausdehnung von $y_{LB} = x_{Lmin} = 0.075$ mm bei $\lambda = 1300$ nm angenommen. Für die maximale Ausdehnung wird die doppelte Rayleigh Länge

$$z_R = \frac{\pi \cdot w_0^2}{\lambda} \quad (4-18)$$

herangezogen (Kapitel 2.4, Formel (2-28)). Dafür wird aus der Laserausdehnung x_{Lmin} noch die Strahltaile w_0 berechnet, welche den Radius darstellt, bei dem die Laserintensität auf e^{-2} abgefallen ist (vgl. [79, 137]). An der Position der Strahltaile gilt für ein angenommenes Laserstrahlprofil gemäß [79]:

$$I_L = I_L^0 \cdot e^{\frac{-2 \cdot r^2}{w_0^2}}. \quad (4-19)$$

Für ein solches Profil liegt die Halbwertsbreite bei $r_{1/2} = w_0 \sqrt{2^{-1} \cdot \ln 2}$, welche über $x_{Lmin} = 2 \cdot r_{1/2}$ mit der Laserausdehnung verknüpft ist. Dementsprechend gilt

$$w_0 = \frac{x_{Lmin}}{\sqrt{2 \cdot \ln 2}} \approx 0.064 \text{ mm} \quad (4-20)$$

und es ergibt sich eine Rayleigh Länge von $z_R \approx 9.9 \text{ mm}$. Somit sind alle Kenngrößen des simulierten Experiments bekannt. Die Geometrie entspricht dabei von den Abmessungen her denen des tatsächlichen Experiments. Nicht berücksichtigt ist, dass weder Gridkante noch Laserstrahlen scharfe Kanten haben. Allerdings erleichtern eben jene Vereinfachungen die Interpretation, da Änderungen im Messsignal abrupt erfolgen als es beispielsweise bei gaußförmigen Laserprofilen der Fall ist. Aufgrund der rechteckigen Annahme der relevanten Flächen können allerdings auch Artefakte entstehen. Bei großen Flächen, wie dem Sensitiven Volumen und der Laserbetrachtung der größtmöglichen Laserfläche fallen diese wenig ins Gewicht. Bei der kleinstmöglichen Laserabmessung ist der Fehler durch diese Vereinfachung jedoch als größer anzusehen, hier könnte eine runde Laserfläche das Experiment besser beschreiben. Praktisch zeigen durchgeführte Simulationen für eine quadratische Laserfläche einen sehr ähnlichen Verlauf zu denen einer kreisförmigen Laserfläche. Daher wird auf die Betrachtung letzterer der Einfachheit halber verzichtet. Es wurde zudem sichergestellt, dass eine feinere Diskretisierung die qualitativen Ergebnisse nicht verändert.

Die Geschwindigkeiten aller Teilchen in diesem simulierten Experiment sind auf den Betrag von 1 gesetzt. So kann überprüft werden, wie gut eine deltaförmige Verteilung wiedergegeben werden könnte. Die Geschwindigkeit ist dabei beliebig skalierbar. Wird sie verdoppelt, so ist auch die entstehende Geschwindigkeitsverteilung doppelt so breit. Eine Achsen-Reskalierung durch Anpassung der Gridkante kann Geschwindigkeitsverteilung verschiedener Delta-Geschwindigkeiten exakt zur Deckung bringen. Es ist also ausreichend, Effekte anhand einer Geschwindigkeit zu diskutieren. Eine wirkliche Verteilung würde sich dann aus vielen solcher Verteilungen, gewichtet mit der wahren Geschwindigkeitsverteilung $f(v)$, zusammensetzen. An sich ist die Einheit der Geschwindigkeit damit ein Millimeter pro beliebiger Zeit, wobei die Zeiteinheit dann effektiv die gewünschte Geschwindigkeit skaliert (hinzu kommt der in Kapitel 4.5.2 diskutierte Effekt der Zeitauflösung).

Die Simulation wurde für fünf verschiedene Fälle durchgeführt:

1. Kleinstmöglicher IR-Laserfokus ohne Berücksichtigung der Emissionswinkelverteilung um den Idealfall mit kleinem Laserfokus und ohne die Auswirkung der Winkelverteilung zu simulieren (schwarz dargestellt in den folgenden Abbildungen).
2. Kleinstmöglicher IR-Laserfokus unter Berücksichtigung der Emissionswinkelverteilung (rot dargestellt in den folgenden Abbildungen).
3. Kleinstmöglicher VUV-Laserfokus unter Berücksichtigung der Emissionswinkelverteilung (blau dargestellt in den folgenden Abbildungen).
4. Größtmöglicher IR-Laserfokus unter Berücksichtigung der Emissionswinkelverteilung (grün dargestellt in den folgenden Abbildungen).
5. Größtmöglicher VUV-Laserfokus unter Berücksichtigung der Emissionswinkelverteilung (lila dargestellt in den folgenden Abbildungen).

Der jeweils kleinstmögliche Laserfokus stellt eine untere Abschätzung der geometrischen Auswirkungen auf die Geschwindigkeitsverteilungen dar, während der größtmögliche eine obere Abschätzung darstellt. Es gibt insgesamt drei Abbildungen für dieselben simulierten Experimente. Abbildung 4-28 zeigt die Laser-Delay-Verläufe, Abbildung 4-29 die daraus bestimmten Geschwindigkeitsverteilungen und in Abbildung 4-30 die betragsmäßig mittlere Geschwindigkeit der in dem jeweiligen Zeitschritt detektierten Teilchen in x -Richtung, also parallel zur Probe. Die Mittelung

wurde dafür am Betrag der einzelnen Geschwindigkeiten vollzogen. Dabei gibt die mittlere betragsmäßige Parallelgeschwindigkeit Auskunft darüber, wie stark die Bewegung der in jedem einzelnen Zeitschritt detektierten Teilchen parallel zur Probe (v_{\parallel}) ausgeprägt ist. Dies ist anschaulich in Abbildung 4-27 skizziert. Besitzen die Teilchen keine Parallelgeschwindigkeit ($v_{\parallel} = 0$), so trifft Abbildung 4-27 (b) zu (schwarze Kurve in den folgenden Abbildungen). Sobald jedoch die Winkelverteilung der emittierten Teilchen berücksichtigt wird, gibt es auch Teilchen, welche das Sensitive Volumen auf einem kürzeren Weg verlassen (a), oder auf einem längeren Weg (c). Die Flugstrecke dieser Teilchen wird dann über bzw. unterschätzt, was die gemessene Geschwindigkeitsverteilungen beeinflussen kann.

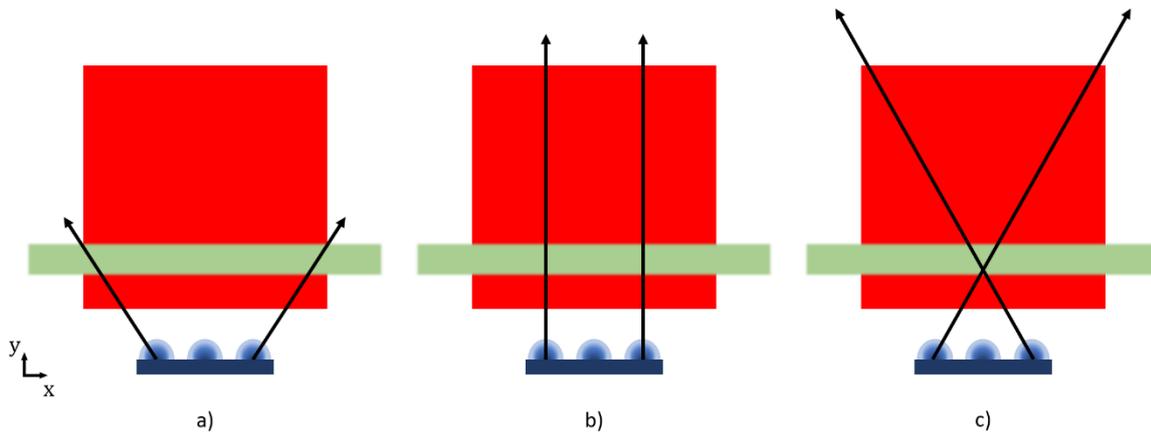


Abbildung 4-27: Skizze der Möglichen Teilchenflugbahnen. Dargestellt sind die kürzesten möglichen Teilchenflugbahnen nach der Ionisation (a), die „gewünschten“ Flugbahnen senkrecht zur Probe (b), sowie die längsten möglichen Flugbahnen (c).

Die schwarze Kurve, bei der von den IR-Laserabmessungen ohne Berücksichtigung der Emissionswinkelverteilung ausgegangen wird, zeigen im Laser-Delay-Verlauf (Abbildung 4-28) einen klaren Sprung von keinem zu maximalem Signal. Dieser Sprung liegt erwartungsgemäß bei

$$t_{LD} = \frac{y_G - y_{LH}}{v} = \frac{1.2}{1} = 1.2 \quad (4-21)$$

und die Verbreiterung der Stufe durch die endliche Laserausdehnung in y -Richtung ist aufgrund des kleinen Ionisationsvolumens und der gewählten Zeitauflösung nicht sichtbar. Für die Geschwindigkeitsverteilung (Abbildung 4-29) bedeutet das einen schmalen Peak bei der Geschwindigkeit $v = 1$, wobei die Aufweitung darauf zurückzuführen ist, dass die Ableitung an einem Punkt anhand der mittleren Steigung zu den beiden benachbarten Punkten gebildet wird [138]. Dementsprechend kann hier kein Delta-Peak abgebildet werden. Ohne Berücksichtigung der Winkelverteilung, also wenn alle Teilchen senkrecht zur Probe emittiert werden, liegt die betragsmäßig gemittelte Parallelgeschwindigkeit (Abbildung 4-30) dauerhaft bei null.

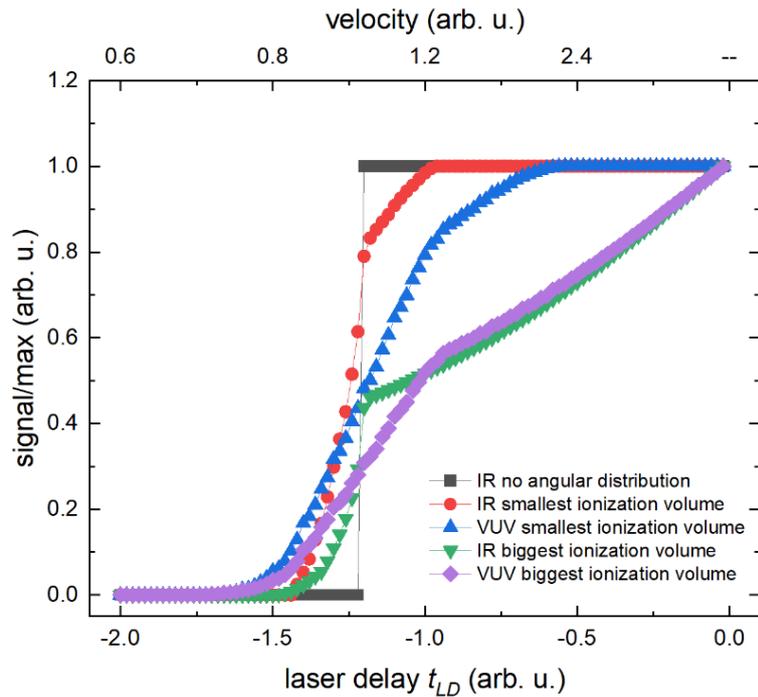


Abbildung 4-28: Laser-Delay-Verlauf für verschiedene Abmessungen des Nachionisationsvolumens, wobei die Kurven auf ihr jeweiliges Maximum normiert wurden. Berechnet für den IR-Laser ohne Winkelverteilung (schwarz dargestellt) als Referenz für den Idealfall. Zusätzlich ist der Verlauf für den minimalen Fokus des IR-Lasers (rot) und des VUV-Lasers (blau) gezeichnet. Die Rechnungen für den größtmöglichen Ionisationsbereich des IR-Lasers (grün) und des VUV-Lasers (lila) sind ebenfalls dargestellt.

Bei den roten Kurven wird von den minimalen IR-Laserabmessungen unter Berücksichtigung der Winkelverteilung ausgegangen. Sie zeigen im Laser-Delay-Verlauf (Abbildung 4-28) drei relevante Steigungsbereiche um das Laser Delay, welches der Geschwindigkeit $v = 1$ entspricht. Ausgehend von Laser Delay 0 hin zu negativen Delays verbleiben zunächst alle Teilchen im Sensitiven Volumen, so wie es auch ohne die Winkelverteilung der emittierten Teilchen der Fall ist. Die Kurve beginnt dann jedoch früher abzufallen, was auf Teilchen zurückzuführen ist, die seitlich aus dem Sensitiven Volumen auf einem kürzeren Weg austreten. Das zeigt sich auch in der in diesem Bereich hohen Parallelgeschwindigkeit der detektierten Teilchen (Abbildung 4-30). Für die Geschwindigkeitsverteilung bedeutet diese verfrühte Steigung einen verlangsamt abfallenden Anteil der Verteilung bei hohen Geschwindigkeiten (Abbildung 4-29). Im Bereich des Laser Delays von -1.2, was einer Geschwindigkeit $v = 1$ entspricht, fällt die Laser-Delay-Kurve nun schneller ab. Hier erreichen Teilchen mit geringer Parallelgeschwindigkeit die Gridkante. Dieser Zeitraum stellt also den eigentlichen Idealfall der Geschwindigkeitsbestimmung dar. Es zeigt sich ein eindeutiger Peak in der Geschwindigkeitsverteilung im Bereich von $v = 1$ (Abbildung 4-29). Im weiteren Verlauf der Laser-Delay-Kurve hin zu negativeren Delays zeigt sich ein verlangsamt abfallender Signalabfall im Vergleich zum Idealfall ohne Winkelverteilung. Dieser ist erneut auf Teilchen mit hoher Parallelgeschwindigkeit zurückzuführen, diesmal auf solche, die einen längeren Weg durch das Sensitive Volumen zurücklegen als den direkten Weg vom Laser bis zur Gridkante. Das zeigt sich in der Geschwindigkeitsverteilung als ein verlangsamt abfallender Geschwindigkeits-Peak hin zu kleineren Geschwindigkeiten. Auch die Parallelgeschwindigkeit in diesem Bereich ist wieder höher.

Die blauen Kurven, bei denen von den minimalen VUV-Laserabmessungen unter Berücksichtigung der Winkelverteilung ausgegangen wird, zeigen im Laser-Delay-Verlauf ein sehr ähnliches Verhalten wie die der minimalen IR-Laserabmessungen. Im Verlauf von Laser Delay 0 hin zu negativen Delays verbleiben die Teilchen zunächst im Sensitiven Volumen. Dann beginnt ein verfrühter Signalabfall

aufgrund von Teilchen, welche das Sensitive Volumen auf einem kürzeren Weg verlassen als dem Abstand von Laser zu Gridkante in y -Richtung. Dieser bewirkt den verlangsamten Abfall der Geschwindigkeitsverteilung hin zu höheren Geschwindigkeiten. Es folgt der verstärkte Abfall im Bereich von Laser Delay 1.2 bzw. der Geschwindigkeit von 1 aufgrund von Teilchen, welche das Sensitive Volumen ungefähr nach der im Idealfall angenommenen Strecke verlassen. Dieser Bereich ist beim VUV-Laser wesentlich breiter, was auch zu einer deutlich verbreiterten Geschwindigkeitsverteilung führt. Grund hierfür ist die wesentlich größere Laser-Fokusfläche. Hier werden Teilchen sowohl oberhalb als auch unterhalb der mittleren Laserposition in y -Richtung ionisiert. Aufgrund der so unterschiedlich langen Flugstrecken erreichen Teilchen oberhalb der mittleren Laserposition schneller die Gridkante, Teilchen unterhalb langsamer. Es folgt ein verlangsamter Abfall des Signals hin zu negativeren Laser Delays. Dieses ist wie zuvor auf Teilchen zurückzuführen, welche aufgrund ihrer höheren Parallelgeschwindigkeit eine längere Strecke durch das Sensitive Volumen zurücklegen. Es bewirkt einen verlangsamten Abfall des Geschwindigkeitspeaks hin zu kleinen Geschwindigkeiten.

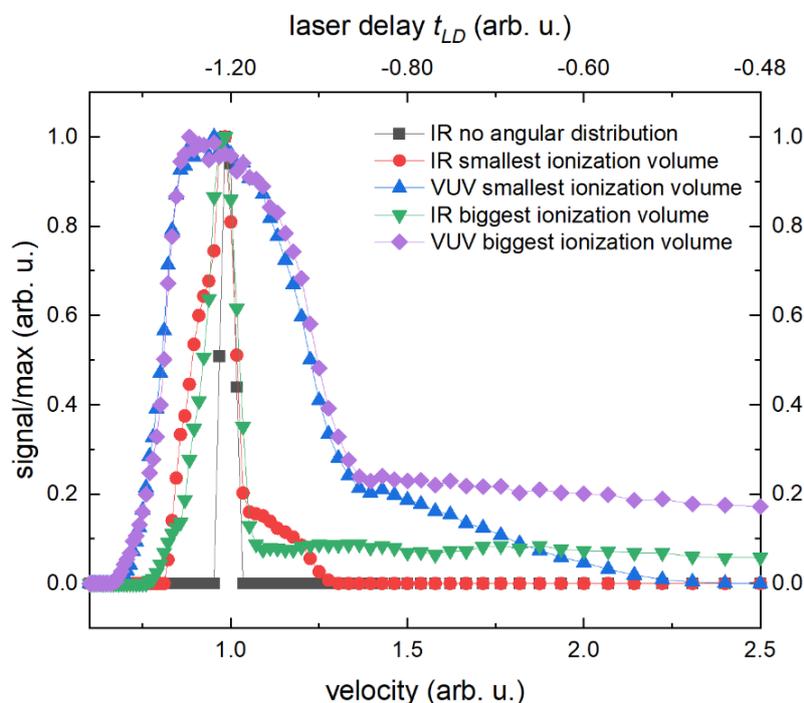


Abbildung 4-29: Geschwindigkeitsverteilungen für verschiedene Abmessungen des Nachionisationsvolumens, berechnet basierend auf den Laser-Delay-Verläufen aus Abbildung 4-28. Berechnet für den IR-Laser ohne Winkelverteilung (schwarz dargestellt) als Referenz für den Idealfall. Zusätzlich ist der Verlauf für den minimalen Fokus des IR-Lasers (rot) und des VUV-Lasers (blau) gezeichnet. Die Rechnungen für den größtmöglichen Ionisationsbereich des IR-Lasers (grün) und des VUV-Lasers (lila) sind ebenfalls dargestellt.

Bei den grünen Kurven wird von den maximalen IR-Laserabmessungen unter Berücksichtigung der Emissionswinkelverteilung ausgegangen. Sie zeigen im Verlauf von Laser Delay 0 hin zu negativen Delays von Anfang an einen gleichbleibenden Signalabfall. Dieser ist darauf zurückzuführen, dass der Laser Teilchen auf der gesamten Breite des Sensitiven Volumens ausleuchtet. Daher verlassen Teilchen, die sich am Rand befinden und eine nach außen gerichteten Parallelgeschwindigkeit besitzen (vgl. Abbildung 4-27 (a)), von Anfang an das Sensitive Volumen. Dies führt dann in der aus den resultierenden Laser-Delay-Verläufen berechneten scheinbaren Geschwindigkeitsverteilung zu einem nicht abfallenden Untergrund hin zu höheren Geschwindigkeiten. Es folgt ein schnellerer Abfall im Bereich des Laser Delays -1.2, beziehungsweise der Geschwindigkeit von $v = 1$. Hier verlassen Teilchen mit einer geringen Parallelgeschwindigkeit nach einer zurückgelegten Strecke das sensitive Volumen,

welche näherungsweise dem Abstand vom Laser zur Gridkante entspricht (vgl. Abbildung 4-27 (b)). Dies sorgt für einen eindeutigen Geschwindigkeits-Peak im Bereich von $v = 1$ in der Geschwindigkeitsverteilung. Für negativere Laser Delays fällt das Signal wie zuvor verlangsamt ab, aufgrund von Teilchen, welche einen längeren Weg durch das Sensitive Volumen zurücklegen (Abbildung 4-27 (c)). Deshalb fällt auch der Peak der Geschwindigkeitsverteilung bei kleinen Geschwindigkeiten verlangsamt ab.

Bei den lilafarbenen Kurven wird von den maximalen VUV-Laserabmessungen unter Berücksichtigung der Winkelverteilung ausgegangen. Sie zeigen denselben Verlauf wie der bei maximaler IR-Laserabmessung. Er ist jedoch, wie bereits bei den minimalen VUV-Laserabmessungen, verbreitert aufgrund der größeren Laserabmessungen, welche sich vor allem in y -Richtung durch eine Verbreiterung der Geschwindigkeitsverteilung bemerkbar machen. Auch hier zeigt sich ein nicht verschwindender Untergrund bei hohen Geschwindigkeiten, sowie ein ähnlicher Verlauf wie zuvor bei den minimalen VUV-Laserabmessungen.

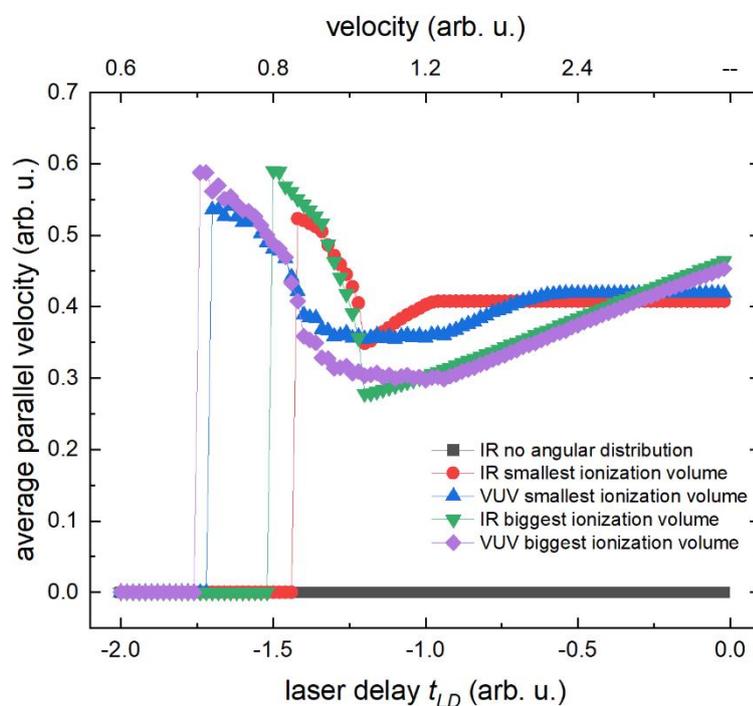


Abbildung 4-30: Betragsmäßig gemittelte Parallelgeschwindigkeit (x-Richtung) der jeweils detektierten Teilchen aufgetragen über dem Laser Delay für verschiedene Laserabmessungen. Diese Daten gehören zu demselben Datensatz, aus dem auch der Laser-Delay-Verlauf aus Abbildung 4-28 und die Geschwindigkeitsverteilung aus Abbildung 4-29 bestimmt wurde. Berechnet für den IR-Laser ohne Winkelverteilung (schwarz dargestellt) als Referenz für den Idealfall. Zusätzlich ist der Verlauf für den minimalen Fokus des IR-Lasers (rot) und des VUV-Lasers (blau) gezeichnet. Die Rechnungen für den größtmöglichen Ionisationsbereich des IR-Lasers (grün) und des VUV-Lasers (lila) sind ebenfalls dargestellt.

Die mittlere betragsmäßige Parallelgeschwindigkeit, dargestellt in Abbildung 4-30, zeigt bei allen Kurven mit Winkelverteilung ein ähnliches Verhalten. Alle besitzen ein Minimum, flankiert von Anstiegen zu beiden Seiten. Der Anstieg zu höheren Geschwindigkeiten bzw. kleineren Laser Delays liegt an Teilchen, welche aufgrund ihrer schrägen Flugbahn (mit nicht zu vernachlässigender Parallelgeschwindigkeit v_{\parallel}) das Sensitive Volumen auf einer kürzeren Strecke verlassen als die zwischen Laser und Gridkante. Es handelt sich also um Teilchen, die sich am Rand befinden und eine Geschwindigkeitskomponente weg von der Mitte des Sensitiven Volumens besitzen (vgl. Abbildung 4-27 (a)). Analog dazu bedeutet der Anstieg zu kleinen Geschwindigkeiten bzw. betragsmäßig großen Laser Delays einen längeren zurückgelegten Weg im Sensitiven Volumen aufgrund ihrer schrägen

Flugbahn. Es handelt sich also um Teilchen, die sich zunächst am Rand des Beschussflecks befinden und eine Geschwindigkeitskomponente in Richtung der Mitte des Sensitiven Volumens haben (vgl. Abbildung 4-27 (c)).

Aus den hier angestellten Überlegungen und Simulationen können mehrere für den weiteren Verlauf dieser Arbeit relevante Schlüsse gezogen werden. So kann allein die Geometrie des Experiments erklären, warum die aus den gemessenen Laser-Delay-Kurven mit Hilfe von Gleichung (2-60) bestimmten Geschwindigkeitsverteilungen hin zu hohen Geschwindigkeiten nicht immer auf null abfallen. Wie aus den für die maximalen IR- und VUV-Laserabmessungen durchgeführten Simulationen ersichtlich, bewegt sich ein Anteil der Teilchen seitlich aus dem Sensitiven Volumen und sorgt für diesen Untergrund. Auch leicht verbreiterte Verteilungen im Vergleich zu Thompson-Verteilungen lassen sich durch die Geometrie erklären. Ein verlangsamtes Abfallen der Geschwindigkeitsverteilung bei beiden Lasern und zusätzlich für den VUV-Laser eine generelle Aufweitung der Verteilung aufgrund der größeren y -Ausdehnung sind in der geometrischen Betrachtung zu beobachten. Dieser Effekt sollte allerdings nicht überschätzt werden, da die Verbreiterung einer Geschwindigkeitsverteilung weniger stark bzw. offensichtlich ausfällt als die einer deltaförmigen Verteilung. Daher ist in Abbildung 4-31 die Auswirkung der geometrischen Aufweitung der Geschwindigkeitsverteilungen demonstriert. Diese Darstellung basiert auf den für eine einzelne Geschwindigkeit ($v = 1$) berechneten Geschwindigkeitsverteilungen (Abbildung 4-29) und wird am Beispiel einer Thompson-Verteilung veranschaulicht. Dafür wurde für 500 Punkte entlang der Thompson-Verteilung je eine mit der Höhe selbiger gewichtete Geschwindigkeitsverteilung gemäß Abbildung 4-29 angenommen, um die Verteilungen dann geschwindigkeitskaliert zu summieren (wobei sichergestellt wurde, dass mehr betrachtete Punkte die Kurve nicht in ihrem Verlauf verändern). Diese Summe wird zum Vergleich entsprechend der ursprünglichen Thompson-Verteilung normiert. Wie zu erwarten, liefert der IR-Laser ohne Winkelverteilung (schwarz) und der IR-Laser mit Winkelverteilung und kleinem Ionisationsvolumen (rot) eine gemessene Verteilung, welche gut mit der in dem Fall wahren Geschwindigkeitsverteilung (Thompson-Verteilung) übereinstimmt. Der VUV-Laser zeigt hingegen bereits bei dem kleinstmöglichen Ionisationsvolumen (blau) einen verlangsamten Abfall der gemessenen Geschwindigkeitsverteilungen hin zu höheren Geschwindigkeiten. Für das maximale Ionisationsvolumen zeigen sowohl IR-Laser als auch VUV-Laser eine leichte Verschiebung der Geschwindigkeitsverteilung zu höheren Geschwindigkeiten in Kombination mit einem deutlich verlangsamten Abfall der Verteilungen hin zu höheren Geschwindigkeiten. Hier sei noch einmal erwähnt, dass es sich bei den kleinsten und größten Volumina um untere und obere Abschätzungen der Auswirkung der Geometrie handelt, die tatsächlich „gemessene“ Geschwindigkeitsverteilung liegt zwischen diesen beiden Verteilungen. Dennoch werden sowohl der IR-Laser als auch der VUV-Laser aufgrund der Geometrie des Experiments tendenziell leicht zu höheren Geschwindigkeiten verschobene Verteilungen messen, welche verlangsamt zu höheren Geschwindigkeiten abfallen. Um diese Effekte der geometrischen Aufweitung der Geschwindigkeitsverteilungen auf die Interpretation der Daten zu minimieren, werden - soweit möglich - für den späteren MeV-keV-Vergleich in Kapitel 5 aufgrund des kleineren Ionisationsvolumens mit dem IR-Laser aufgenommene Laser-Delay-Messreihen verwendet.

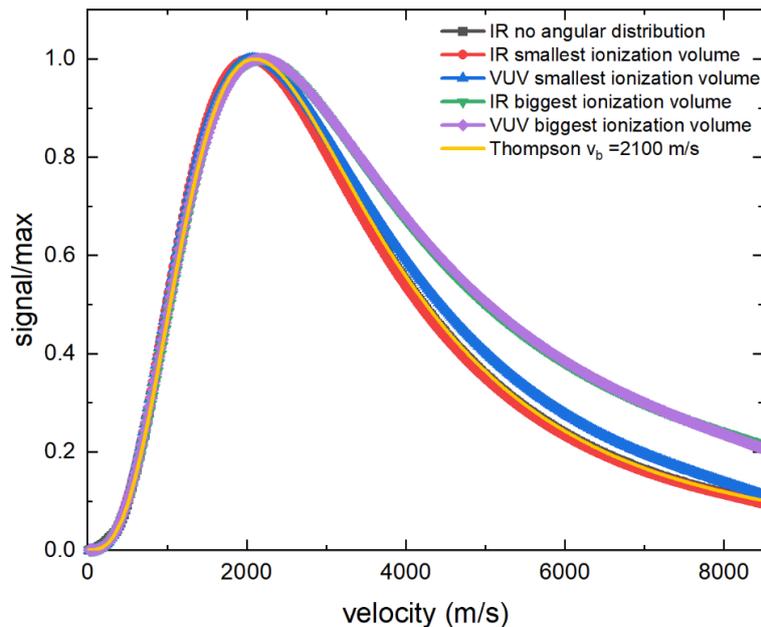


Abbildung 4-31: Auswirkung verschiedener Laserabmessungen in Kombination mit der Geometrie des Experiments auf die gemessenen Geschwindigkeitsverteilungen am Beispiel einer Thompson-Verteilung (als wahre Geschwindigkeitsverteilung). Berechnet für den IR-Laser ohne Winkelverteilung (schwarz dargestellt) als Referenz für den Idealfall. Zusätzlich ist der Verlauf für den minimalen Fokus des IR-Lasers (rot) und des VUV-Lasers (blau) gezeichnet. Die Rechnungen für den größtmöglichen Ionisationsbereich des IR-Lasers (grün) und des VUV-Lasers (lila) sind ebenfalls dargestellt. Zusätzlich ist in orange eine Thompson-Verteilung für eine Bindungsgeschwindigkeit von $v_B = 2100$ m/s eingezeichnet.

Die Transmission des Spektrometers wurde in der geometrischen Betrachtung nicht berücksichtigt. Sie wird, wie zuvor beschrieben, durch eine höhere Teilchengeschwindigkeit bei gleichbleibender Winkelverteilung verringert. Grund hierfür ist der größer werdende Betrag des Geschwindigkeitsvektors, wodurch auch die Geschwindigkeitskomponente parallel zur Probe ansteigt. Überschreitet diese die maximale Parallelgeschwindigkeit v_{\parallel}^{max} (Formel (4-17)), kann ein Teilchen nicht mehr detektiert werden. Andererseits sinkt die Transmission auch durch einen allgemein höheren Anteil der Parallelgeschwindigkeit bei gleicher Teilchengeschwindigkeit. Zur Untersuchung dieses Effekts wurden in der Simulation die Beträge der Geschwindigkeiten aller Teilchen parallel zur Probenoberfläche in jedem Zeitschritt betragsmäßig gemittelt abgespeichert. Diese Parallelgeschwindigkeit bei unterschiedlichen Geometrien wurde bereits diskutiert und ist in Abbildung 4-30 dargestellt. So sollte beispielsweise der verlangsamte Abfall der Geschwindigkeitsverteilungen hin zu großen Geschwindigkeiten in der Praxis geringer ausfallen, da genau die dafür verantwortlichen Teilchen eine hohe Parallelgeschwindigkeit besitzen und somit mit einer höheren Wahrscheinlichkeit die maximale Parallelgeschwindigkeit v_{\parallel}^{max} überschreiten. Weiterhin bleibt dadurch im Prinzip die oben beschriebene und in [19] diskutierte Tendenz bestehen, dass Geschwindigkeitsverteilungen eher zu kleineren Geschwindigkeiten hin verschoben sind. Diese Effekte lassen sich jedoch nicht ohne weiteres korrigieren, da zu viele Faktoren eine Rolle spielen. Sowohl Geometrie- als auch Transmissionseffekte fallen bei kleinem Laserfokus und kleinen Beschussbereichen geringer aus, dementsprechend erscheint es auch im Rahmen dieser Diskussion sinnvoll, eher Messreihen, welche mit dem IR-Laser aufgenommen wurden, zu betrachten. Abgesehen davon kann nur die hier durchgeführte Diskussion bei der Interpretation der Ergebnisse berücksichtigt werden, es kann keine exakte Korrektur vorgenommen werden. Eine Bewertung über die Interpretationsmöglichkeiten der in dieser Arbeit vorgestellten Messreihen soll daher im nächsten Abschnitt erfolgen.

Die zuvor aufgeführten Beeinflussungen der gemessenen Geschwindigkeitsverteilungen durch geometrische Effekte, energieabhängige Transmission des Spektrometers und Winkelverteilung der Teilchen können experimentell nur insofern überprüft werden, als dass die gemessenen keV-Verteilungen mit einer theoretischen Verteilung, also der Thompson-Verteilung, verglichen werden. Dieser Vergleich wurde in den Kapiteln 4.3 und 4.4 vorgenommen, und er wird zur Einordnung der Ergebnisse auch im weiteren Verlauf der Arbeit fortgeführt. Es zeigt sich generell eine relativ gute Übereinstimmung, sowie Ergebnisse im zu erwartenden Energiebereich. Daher kann davon ausgegangen werden, dass die Ergebnisse im Rahmen der Messgenauigkeit interpretierbar sind, solange die zuvor beschriebenen Effekte bei der Interpretation berücksichtigt werden. Insbesondere ein direkter Vergleich von Laser-Delay-Messreihen und Geschwindigkeitsverteilungen, wie er beispielsweise an der GSI zwischen MeV- und keV-Beschuss unter ansonsten identischen experimentellen Bedingungen vorgenommen wird, ist immer möglich. Es kann, solange die Winkelverteilung ähnlich ist, immer beurteilt werden, welche Teilchen schneller und welche langsamer sind. Die Winkelverteilung für den keV-Bereich ist näherungsweise kosinusförmig, wie bereits in Kapitel 2 beschrieben. Für den MeV-Bereich gehen einige Rechnungen ebenfalls von einer näherungsweise kosinusförmigen Verteilung aus [63]. Messungen von Winkelverteilungen zeigen tendenziell einen $\cos^n(\theta)$ Verlauf. Dabei kann vor allem bei ionischen Isolatoren ein zusätzlicher sogenannter Jet-Anteil beobachtet werden, welcher sich als ausgezeichnete, stark erhöhte Emissionsrichtung zeigt [27, 41, 42]. Der kosinusförmige Verlauf ist ähnlich genug, um weiterhin einen Vergleich zu ermöglichen, während der Jet-Anteil die Geschwindigkeitsmessungen stark verfälschen könnte, weil dann die keV- und MeV-Emissionswinkelverteilung und damit auch die Geschwindigkeitsverteilungen nicht mehr vergleichbar wären. Allerdings zeigen die in unseren Experimenten durchgeführten Laser Scans des Sensitiven Volumens keinen solchen Jet. Hierfür kann es zwei Gründe geben. Entweder sind die Teilchen extrem schnell, sodass sie nicht effizient detektiert werden würden. Wahrscheinlicher ist jedoch, dass der Jet durch sehr große emittierte Teilchen-Cluster verursacht wird, welche über dem mit dem Spektrometer detektierbaren Massenbereich liegen. Hinweise dafür liefern auch Hijazi et al. [139]. Dort wurde keine Jet-Struktur in den Winkelverteilungen zerstäubter $(\text{LiF})_n\text{Li}^+$ -Clusterionen gefunden. Demnach erscheint ein direkter Vergleich von Messreihen weiterhin legitim zu sein. Er wäre selbst dann aussagekräftig, wenn die Verteilungen beide verschoben sind.

Als letzte Anmerkung dazu sei hier erwähnt, dass eine geringere Ausdehnung von Laserfokus und Beschussfleck die Auswirkung der Emissionswinkelverteilungen verringern können. Auch eine geringere Ausdehnung des Sensitiven Volumens in y -Richtung könnte ebenfalls den geometrisch möglichen Einfluss von Winkelverteilungen reduzieren. Allerdings sind diese Maßnahmen experimentell nicht ohne weiteres umzusetzen. Ionisationsvolumina können nicht beliebig variiert werden. Und ein kleinerer Beschussfleck sorgt aufgrund der gleichbleibenden Ionendichte (zumindest bei UNILAC-Beschuss) für einen geringeren Ionenstrom und somit geringere Signale, ebenso wie ein größerer Abstand von der Probe. Die Kanten des Sensitiven Volumens sind auch nicht scharf genug, um es zu sehr zu verkleinern. Bei all diesen Faktoren gilt es, ein Gleichgewicht zu finden zwischen Signalen, die hoch genug sind, und Winkelanteilen, die klein genug sind.

4.5.8 Abschließende Bewertung

In den Kapiteln 4.3 und 4.4 wurde bereits gezeigt, dass sowohl die Extraction-Delay-Methode als auch die Laser-Delay-Methode vergleichbare Geschwindigkeitsverteilungen liefern, welche gut mit einer Thompson-Verteilung übereinstimmen. Es werden beide Methoden besser in der Fehlerbetrachtung, je größer die Abstände zwischen Probe und Laser bzw. zwischen Laser und Oberkante des Sensitiven Volumens sind. Bei der Zeitauflösung wird der Fehler größer, je höher die Geschwindigkeit ist. Dies gilt es bei der Beurteilung der Messergebnisse zu berücksichtigen.

Aus der geometrischen Betrachtung und in Kombination mit der geschwindigkeitsabhängigen Transmission des Massenspektrometers kann festgehalten werden, dass im Prinzip beide die gemessenen Geschwindigkeitsverteilungen beeinflussen können. Allerdings zeigen die gemessenen keV-induzierten Geschwindigkeitsverteilungen eine gute Übereinstimmung mit Thompson-Verteilungen in zu erwartenden Energiebereichen. Dementsprechend kann davon ausgegangen werden, dass die Effekte die Interpretation der Ergebnisse nicht zu sehr beeinflussen. Allein aufgrund der geometrischen Ausdehnung des Laserstrahles in Kombination mit den für das Experiment relevanten Flächen lassen sich eine mögliche Verbreiterung der Geschwindigkeitsverteilungen und ein nicht abfallender Untergrund hin zu hohen Geschwindigkeiten erklären. Auch wurde gezeigt, dass mit dem VUV-Laser gemessene Verteilungen tendenziell breiter sein werden, weshalb im weiteren Verlauf, wenn möglich, Messreihen, welche mit dem IR-Laser aufgenommen wurden, betrachtet werden. Es ist zu bedenken, dass die hier in der geometrischen Simulation beobachteten Effekte deutlicher in ihrem Verlauf sind als im Experiment. Das liegt daran, dass sowohl Laservolumen als auch Sensitives Volumen im Experiment keine scharfen, sondern aufgeweichte Volumenabgrenzungen aufweisen. Zudem wurde erarbeitet, dass ein direkter Vergleich zweier Messreihen mit ansonsten identischen Parametern auch unter Berücksichtigung von Transmissionseffekten und geometrischen Effekten aussagekräftig ist.

4.6 Datenverarbeitung

In diesem Kapitel sollen verschiedene Methoden beschrieben werden, um die aufgenommenen Rohdaten auf systematische und statistische Signalbeeinflussungen hin zu korrigieren. Begonnen wird damit, die Probenveränderung, welche im Verlauf einer Messreihe auftreten kann, zu charakterisieren und zumindest teilweise zu korrigieren. Weiterhin soll es in diesem Teilkapitel um die Datenverarbeitung gehen, die angewendet wird, um statistische Schwankungen des Signals, der Baseline und des UNILAC-Stromes möglichst vollständig auszugleichen.

An dieser Stelle sei noch einmal auf die verwendeten Bezeichnungen hingewiesen. Eine einzelne Repetition ist die Aufzeichnung von SIMS- und SNMS-Spektren für keV- und MeV-Beschuss sowie für den Fall ohne Ionenbeschuss (Blank). Mehrere Repetitionen (typischerweise 10 - 1000) werden für einen aufgezeichneten Datenpunkt gemittelt und als die entsprechenden Flugzeitspektren abgespeichert. Zusätzlich werden für jeden Datenpunkt die Rahmendaten, also das über dieselben Repetitionen gemittelte Drahtnetzdetektor-, Trafo- und Photodiodensignal aufgezeichnet. Eine Messreihe besteht dann aus mehreren Datenpunkten, bei denen jeweils ein Parameter wie Laser Delay oder Laserposition verändert wird.

4.6.1 Korrektur von Probenveränderungen

Während einer Messreihe kann sich die Probenoberfläche so verändern, dass ein Einfluss auf die Menge und Art der zerstäubten Teilchen zu beobachten ist. So können sich Peak-Integrale und somit die betrachteten Signalverläufe ändern. Die Gründe können vielfältig sein. Zum einen kann die Reinigung der Probenoberfläche durch den Ionenbeschuss zu verringerten SIMS-Signalen führen, da dann der Matrixeffekt (vgl. Kapitel 2.3) weniger zum Tragen kommt. Außerdem können sich das SIMS- und das SNMS-Signal verändern, weil sich die zu untersuchende Oberfläche ändert und beispielsweise nicht mehr durch Oxidschichten oder Verunreinigungen bedeckt ist. Empfindliche Proben, wie beispielsweise organische Substanzen, können nach und nach durch den Ionenbeschuss abgetragen oder geschädigt werden, was die Signalhöhe beeinflussen kann. Auch können sich experimentelle Parameter wie zum Beispiel der Ionenbeschussstrom oder die Leistung des Nachionisationslasers während der Aufnahme einer Messreihe ändern. Solche Einflüsse auf das Messsignal sind problematisch bei den Laser-Delay-Messreihen zur Bestimmung von Geschwindigkeitsverteilungen, weil sich die Effekte von Timing-Variation und genereller Signalveränderung überlagern. Die zur Geschwindigkeitsbestimmung benötigte Ableitung kann dadurch verfälscht werden.

Es werden daher zur Charakterisierung solcher Änderungen jeweils der erste und der letzte Datenpunkt bei nahezu identischem Laser Delay aufgenommen, um abschätzen zu können, wie sehr sich die Signale im Messverlauf verändern. Findet eine Veränderung statt, so gilt es diese so gut wie möglich zu korrigieren, um den Einfluss auf die bestimmten Geschwindigkeitsverteilungen zu minimieren. Für jeden Datensatz werden n_{max} Datenpunkte aufgenommen, wobei die Nummerierung vom ersten $n = 0$ zum letzten aufgenommenen Datenpunkt $n = n_{max}$ reicht. Technisch wird die Messreihe also beispielsweise bei einem Laser Delay von 150 ns, also $n = 0$, gestartet, und der letzte Kontroll-Datenpunkt, $n = n_{max}$, wird dann bei einem vernachlässigbar höheren Laser Delay von 151 ns aufgenommen, damit die erste Messung nicht überschrieben wird.

Um nun die Signalveränderung im Messverlauf zu korrigieren, muss zunächst das reine Messsignal bestimmt werden. Dieses besteht bei Laser-Delay-Messungen aus der Baseline und gegebenenfalls vorhandenem SIMS-Untergrund. Beides ist zunächst unabhängig von den SNMS-Signalen und dem Laser-Timing. Der SIMS-Untergrund kann sich aber gegebenenfalls unabhängig vom SNMS-Signal aufgrund der zuvor beschriebenen möglichen Probenveränderung verändern. Wenn, wie bei den an der GSI aufgenommenen Messreihen, ein Datenpunkt immer sowohl SNMS als auch SIMS beinhaltet,

so kann dieses Signal im Prinzip direkt abgezogen werden. Im Falle der in den USA aufgenommenen Datensätze wurde anhand einer Kontrollmessung ohne Ionenbeschuss beziehungsweise Ionisationslaser sichergestellt, dass das minimale Signal einer Messreihe dem SIMS- und Baseline-Untergrund entspricht und beides konstant ist. Dann ist das reine Messsignal die Differenz des jeweiligen Peak-Integrals der n-ten Messung und dem minimalen Peak-Integral, also $I_0(n) - I_{min}$. Weiterhin muss bestimmt werden, wie sehr sich die Signale im Messverlauf verändert haben. Hierfür wird die Differenz der ersten ($n = n_{min} = 0$) und der Referenzmessung ($n = n_{max}$) betrachtet. Da beide Messpunkte den Signaluntergrund beinhalten, ist - unter Annahme eines konstanten Signaluntergrundes - die reine Signalveränderung das Ergebnis. Sie lässt sich dann schreiben als $I_{diff} = I_0(n_{min}) - I_0(n_{max})$. Wird diese Differenz noch durch das untergrundkorrigierte Signal bei $n = n_{max}$ geteilt, so erhält man die prozentuale Veränderung des Messsignals im gesamten Verlauf der Messreihe. Der genaue Verlauf der Änderung über den Messverlauf lässt sich anhand von nur zwei Messpunkten nicht rekonstruieren, daher wird in 1. Näherung eine kontinuierliche Änderung mit linearem Verlauf angenommen. Dieser kann dann korrigiert werden, indem die Signale der einzelnen Messpunkte in Abhängigkeit von ihrer Reihenfolge eine unterschiedlich starke prozentuale Korrektur zugeordnet bekommen. Signale nahe am ersten Messpunkt werden wenig korrigiert, spätere Signale mehr. Dafür erhält die zuvor beschriebene prozentuale Änderung einen Vorfaktor n/n_{max} . Zusammengenommen ergibt sich die Korrekturfunktion für die einzelnen Messpunkte dann zu

$$I_{cor}(n) = (I_0(n) - I_{min}) \cdot \left(1 + \frac{n}{n_{max}} \cdot \frac{I_0(n_{min}) - I_0(n_{max})}{I_0(n_{max}) - I_{min}} \right). \quad (4-22)$$

Mit dieser Funktion ist sichergestellt, dass der erste Messpunkt unverändert bleibt, während alle darauffolgenden mehr und mehr korrigiert werden. Das Ergebnis dieses Vorgehens ist in Abbildung 4-32 dargestellt für eine schon zuvor vorgestellte Laser-Delay-Messreihe aus Abbildung 4-17. Es wurde eine Indium-Probe mit 20 keV C_{60} -Ionen beschossen, und die zerstäubten Teilchen mit dem IR-Laser nachionisiert. Man erkennt, wie sich einzelne Messpunkte verschieben, und auch die Messpunkte bei dem maximalen Laser Delay von 150 ns nicht mehr voneinander abweichen. Generell unterscheiden sich die beiden Kurven in ihrem optischen Verlauf jedoch nur minimal voneinander. Dies liegt bei diesem Beispiel unter anderem an den vielen Messpunkten im Bereich ohne zusätzliches SNMS-Signal, hier wäre eigentlich die größte Korrekturauswirkung zu erwarten.

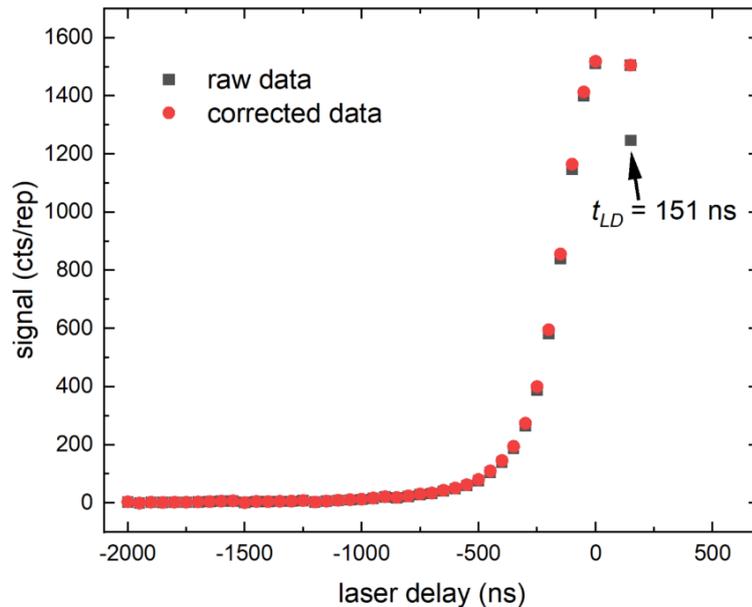


Abbildung 4-32: Laser-Delay-Verlauf der in Abbildung 4-17 dargestellten Messreihe bei $y = 4.7$ mm. Es wurde eine Indium-Probe mit 20 keV C_{60} -Ionen beschossen, und die zerstäubten Teilchen mit dem IR-Laser nachionisiert. Schwarz dargestellt ist die Messreihe ohne die Korrektur der Signalveränderung im Messverlauf, rot die mit Korrektur nach der Formel (4-22). Die Messrichtung ist, mit Ausnahme des Datenpunktes bei 151 ns von positiven zu negativen Laser Delays.

Diese Art der Korrektur kann im Falle der in den USA aufgenommenen Daten, bei denen je Datenpunkt nur ein SNMS-Spektrum aufgenommen wurde, problematisch sein. Wenn sich auch das SIMS-Signal im Verlauf der Messung ändert, wird das nicht berücksichtigt. Allerdings ist bei den bis hier vorgestellten Datensätzen das SIMS-Signal allgemein so klein, dass es vernachlässigt werden kann. Im Fall der in Darmstadt aufgenommenen Daten gibt es zu jedem SNMS-Datenpunkt auch ein entsprechendes SIMS-Spektrum. Hier kann dieses Signal also im Prinzip mitberücksichtigt werden. Oft ist es jedoch sinnvoller, vor der Verlaufskorrektur die SIMS-Signale im Laser-Delay-Verlauf zu betrachten. Zeigen sie keine Änderung, sondern ein konstantes Verhalten, so muss kein Verlauf berücksichtigt werden. Stattdessen kann das SIMS-Signal gemeinsam mit der Baseline als Konstante vom Messsignal abgezogen werden. Das kann beispielsweise dann sinnvoll sein, wenn das SIMS-Signal keinen Trend im Messverlauf zeigt, wohl aber ein ausgeprägtes Rauschen. Dieses Rauschen würde sich bei einzelner Berücksichtigung der SIMS-Daten für jeden Messpunkt zusätzlich zum schon vorhandenen Rauschen der SNMS-Signale auf den Laser-Delay-Verlauf übertragen, sich zusätzlich auf die Ableitung auswirken und eine Auswertung somit erschweren.

Auch die Baseline kann sich von Messpunkt zu Messpunkt ändern, zumeist mehr, je weniger Repetitionen für einen Datenpunkt aufgenommen wurden. Diese Schwankungen zu korrigieren ist schwierig, ein mögliches Vorgehen dazu wird im Kapitel 4.6.3 vorgestellt.

Idealerweise wäre keine Probenveränderung im Messverlauf einer Laser-Delay-Messreihe zu beobachten. Dies ist jedoch aus verschiedenen Gründen nicht immer umsetzbar. So lässt es sich nicht vermeiden, dass organische Proben im Verlauf des Ionenbeschusses - insbesondere unter MeV-Beschuss - geschädigt werden. Weiterhin steht nicht immer genügend Zeit oder Ionenstrom zur Verfügung, um Proben so weit zu reinigen, dass ein Steady State erreicht ist, also keine weitere messbare Probenänderung und damit auch keine Signaländerung im weiteren Messverlauf mehr auftritt. Diesen zu erreichen kann vor allem für den MeV-Bereich schwierig sein. Dort können auch tiefer liegende Probenbereiche signifikant die Zerstäubung beeinflussen (vgl. Kapitel 5.3.1). Diese

Bereiche können dann auch nur mittels MeV-Beschusses erreicht werden, da der keV-Beschuss nur die Probenoberfläche reinigt, nicht aber tiefer liegende Schichten.

Theoretisch könnten auch mehr Kontrollpunkte aufgenommen werden, um die Probenveränderung genauer zu dokumentieren. Praktisch würde das die Dauer einer Messreihe allerdings deutlich verlängern, was nicht immer möglich ist. Außerdem wurde an dem hier gezeigten Datensatz bereits deutlich, dass die Auswirkung auf die eigentliche Laser-Delay-Kurve zumeist nicht so groß ist, dass eine lineare Korrektur nicht bereits den Großteil der Probenveränderung beschreiben würde. Zur weiteren Kontrolle, ob diese Art der Korrektur funktioniert, wurden bei den an der GSI aufgenommenen Datensätzen zumeist zwei Kontrolldatenpunkte gewählt: Einmal bei 400 bzw. 401 Nanosekunden und zusätzlich bei 1000 bzw. 1001 Nanosekunden. So kann sichergestellt werden, dass sich nicht nur der erste und der letzte Datenpunkt durch die Korrektur annähern, sondern auch Datenpunkte dazwischen.

4.6.2 Glättungen

Statistische Schwankungen der Laser-Delay-Messreihen stellen ein Problem bei der Bestimmung von Geschwindigkeitsverteilungen mit der Laser-Delay-Methode dar. Sobald die Ableitung gebildet wird, erscheint das Rauschen sogar noch verstärkt und kann die bestimmten Geschwindigkeitsverteilungen massiv beeinträchtigen. Daher werden Glättungen vor Bildung der Ableitung verwendet, um den Einfluss des Rauschens auf die Geschwindigkeitsverteilungen zu verringern. Dieses Vorgehen wird umso wichtiger, je kleiner die betrachteten Signale sind, also je schlechter das Signal-Rausch-Verhältnis ist. Verwendet wird die Glättungsfunktion des Programms Origin, welche verschiedene Glättungen unterstützt [140]. Untersuchungen über die Auswirkungen verschiedener Glättungsfunktionen und Glättungsbereiche wurden bereits von D. Theuner und A. Sevim durchgeführt [141-143]. Dabei lieferten die LOESS- und LOWESS-Glättfunktionen die besten Ergebnisse [140].

Ein Beispiel sind die Rohdaten zu den Laser Delay Daten aus Abbildung 5-15, dargestellt in Abbildung 4-33. Hier wurde eine Coronen-Probe mit 20 keV $\text{Ar}_{\sim 1000}$ -Clustern beschossen, um unter Verwendung der Laser-Delay-Methode die Geschwindigkeitsverteilung der zerstäubten Teilchen zu bestimmen. Ohne Glättung wäre der Verlauf zu verrauscht, um im Verlauf der Ableitung noch eine Verteilung zu erkennen. Hier wurde beispielsweise eine Glättung über 34 Punkte mit der LOESS-Glättfunktion verwendet [140]. Der generelle Verlauf wird hier durch die Glättung gut nachgebildet, während das Rauschen zu großen Teilen herausgefiltert wird. Generell gilt es bei der Auswahl des Glättungsbereiches einen Kompromiss zu finden zwischen einem glatten, rauscharmen Verlauf und dem Erhalt des generellen Signalverlaufes.

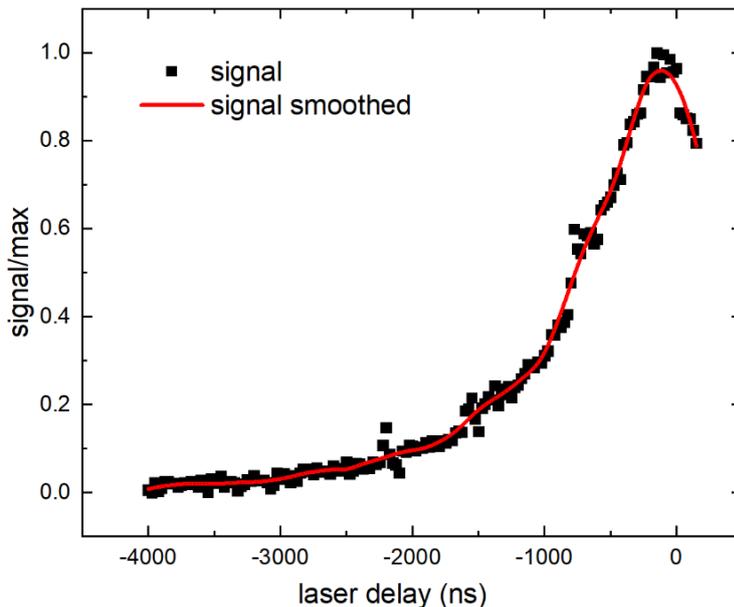


Abbildung 4-33: Rohdaten zu den Laser-Delay-Daten aus Kapitel 5.3.4 für den 20 keV Ar^{1000} GCIB-Beschuss von Coronen. Die Datenpunkte sind als schwarze Rechtecke dargestellt, die verwendete Glättung als rote Kurve. Genutzt wurde der IR-Laser zur Nachionisation.

Wie viel Glättung zu viel ist, und welcher Glättungsbereich einen guten Kompromiss darstellt, lässt ein gewisses Rest-Maß an Interpretationsspielraum. Im Rahmen dieser Arbeit werden daher für alle in Kapitel 5 diskutierten Geschwindigkeitsverteilungen die Laser-Delay-Rohdaten sowie die verwendeten Glättungskurven im Anhang (Kapitel 8) dargestellt. So kann sich der Leser selbst ein Bild davon machen, ob die verwendete Glättung gerechtfertigt ist. Bei den bis hierhin vorgestellten Geschwindigkeitsverteilungen und Laser-Delay-Verläufen war keine Glättung notwendig.

Eine vorstellbare Alternative zur reinen Signalglättung ist ein Fit mit einer ausgewählten Funktion. Dieses Vorgehen wurde beispielsweise von Zubarev et al. [29] angewendet. Ein Problem dabei ist, dass von vornherein Annahmen über die Fitfunktion getroffen werden müssen. Sind diese nicht korrekt, so wird die zu bestimmende Geschwindigkeitsverteilung verfälscht und enthält möglicherweise nicht alle markanten Strukturen. Daher wird hier auf ein solches Vorgehen verzichtet.

4.6.3 Baseline-Subtraktion

Nicht alle Signalschwankungen sind auf statistisches Rauschen zurückzuführen. Einige Anteile sind zumindest teilsynchron mit dem Experiment und können mit anderen Methoden besser berücksichtigt werden. Ein Beispiel dafür ist die Baseline, welche in den meisten der an der GSI aufgenommenen Spektren zu finden ist. Sie ist unterschiedlich stark ausgeprägt und weist eine Struktur auf, fällt aber vor allem dann ins Gewicht, wenn die Signale vergleichsweise klein sind und/oder weniger Repetitionen durchgeführt wurden. Um sie auszugleichen, kann ein Medianfilter (im Mathematica-Programm) verwendet werden. Dieser hat sich im Vergleich mehrerer Filtermethoden als geeignet herausgestellt [141, 142]. Der Median ist der Wert, der in einer nach der Signalthöhe sortierten Stichprobe genau in der Mitte liegt [144]. Er wird hier jeweils in einem Bereich um den betrachteten Messpunkt angewendet, und das für jeden Datenpunkt des Massenspektrums. Effektiv sorgt der Filter dafür, dass generelle Tendenzen betrachtet werden und nicht kleine Verlaufs-Features. Das bedeutet hier, dass die Baseline-Schwankungen, welche auf einer längeren Zeitskala stattfinden, berücksichtigt werden, Signalvariationen auf kürzeren Zeitskalen wie Flugzeitpeaks und Rauschen aber nicht. So kann der Baselineverlauf nachgebildet werden. Das Ergebnis ist am Beispiel eines Spektrums

einer Natriumchlorid-Probe in Abbildung 4-34 dargestellt. Dort zeigt sich eine Nachbildung der Baseline des Spektrums (rot) durch den Medianfilter (schwarz). Man erkennt dort auch sehr deutlich die Problematik der Baseline-Struktur. Die nahezu periodische Struktur ist zwar mit dem Experiment synchronisiert (taucht also auch in Spektren auf, welche über viele Repetitionen gemittelt werden), ist aber von Experiment zu Experiment nicht reproduzierbar. Sie kann auch durch die Messsignale selbst beeinflusst sein, wenn beispielsweise die Verstärkung des MCPs nach sehr hohen Signalen einbricht. So ist die Baseline im SNMS-Spektrum eines Datenpunktes nicht gleich derjenigen im entsprechenden SIMS- bzw. Blank-Spektrum.

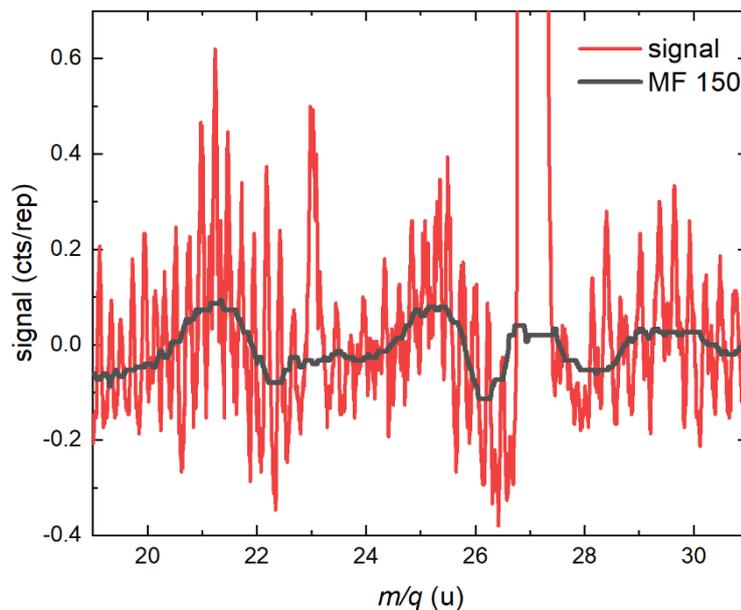


Abbildung 4-34: Ausschnitt des Massenspektrums einer Natriumchlorid-Probe. Rot dargestellt ist das gemessene Spektrum. Schwarz dargestellt ist der Medianfilter des Spektrums, für den ein Bereich von 150 Punkten gewählt wurde. Anzumerken ist, dass dieses Spektrum mit einem positiven Laser Delay aufgenommen wurde. Bei dem kleinen Peak bei Masse 23 handelt es sich um das Natrium-SIMS-Signal. Der große Peak bei Masse 27 ist das entsprechende aufgrund des positiven Laser Delays verschobene SNMS-Signal. Dies ist ein Spektrum der Messreihe, die zu Abbildung 8-8 gehört. Es wurde aufgenommen unter 5 keV Ar^+ -Beschuss und die Nachionisation erfolgte mit dem IR-Laser bei einer Wellenlänge von 800 nm.

Der ideale Filter kann dabei unterschiedliche Breiten haben, je nachdem, wie breit Massepeaks und Baseline-Strukturen sind. Dabei muss sichergestellt werden, dass die solcherart bestimmte Baseline den eigentlichen Massepeak nicht beinhaltet. Dafür muss der Medianfilter in der Breite so gewählt werden, dass er deutlich breiter ist als die Massepeaks. So wird bei der Baseline-Korrektur, also der Subtraktion der Baseline vom aufgenommenen Massenspektrum, nur die Baseline korrigiert, und nicht die Peak-Fläche verfälscht.

Die Auswirkungen einer solchen Baseline-Korrektur sind beispielhaft in Abbildung 4-35 dargestellt für eine Laser-Delay-Messreihe an einer Indium-Probe unter 5 keV Ar-Beschuss bei Verwendung des IR-Lasers zur Nachionisation. Hier zeigt der Verlauf ohne Korrektur (schwarz) deutlich größere Signalschwankungen als der mit Baseline-Korrektur (rot). In diesem Beispiel hätten diese Schwankungen für ein starkes Rauschen in der Geschwindigkeitsverteilung im Bereich sehr kleiner Geschwindigkeiten gesorgt.

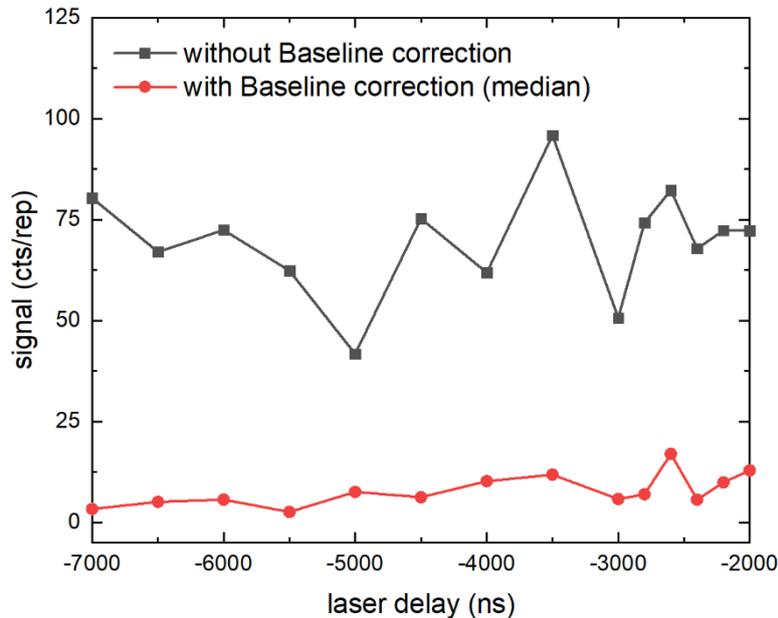


Abbildung 4-35: Beispiel für die Auswirkung der Baseline-Korrektur anhand einer Laser-Delay-Messreihen an einer Indium-Probe. Schwarz dargestellt ist der Verlauf ohne Baseline-Korrektur, rot der mit Baseline-Korrektur. Dargestellt ist die Änderung der In^0 -Neutralteilchen-Peakintegrale unter 5 keV Ar-Beschuss bei Veränderung des Laser Delays. Der IR-Laser wurde zur Nachionisation verwendet.

4.6.4 Stromkorrektur

Der Primärionenstrom ist direkt proportional zu den gemessenen Signalen. Im Falle der keV-Ionenquelle ist dieser weitestgehend konstant. Der Teilchenbeschleuniger in Darmstadt liefert allerdings teilweise einen von Puls zu Puls schwankenden Ionenstrom, und auch innerhalb des Pulses gibt es häufig eine Struktur. Solche Stromschwankungen schlagen sich auch direkt auf das Messsignal nieder, weshalb die in Kapitel 3 beschriebene Methode zur Aufzeichnung des proportional zum Ionenstrom verlaufenden Trafosignals von entscheidender Bedeutung ist. Zu jedem Messdatenpunkt werden auch die Rahmendaten von Stromverlauf, Drahtnetzdetektorsignal und Photodiodensignal aufgezeichnet. Das Vorgehen, um die Messsignale mit diesen Rahmendaten zu korrigieren, soll in diesem Kapitel für Messungen mit dem IR-Laser vorgestellt werden.

Wie bereits in Kapitel 3 beschrieben, ist das Trafosignal proportional zu dem momentanen UNILAC-Ionenstrom. Die Trafopulse für jeden UNILAC-Puls werden dann für jeden Datenpunkt gemittelt abgespeichert. Eine Mittelung ist hier legitim, da das Signal proportional zum gesamten Ionenstrom ist und sowohl das Flugzeitspektrum als auch das Trafosignal über dieselben Repetitionen gemittelt werden. Daher ist es theoretisch nicht relevant, wie die Stromverteilung auf die einzelnen Repetitionen aussieht. Auch das Spektrum wird als Mittelung über die einzelnen Repetitionen in Counts pro Repetition abgespeichert. Anzumerken ist, dass es in beiden Fällen für die Bestimmung der Geschwindigkeitsverteilungen irrelevant wäre, ob die Summe oder der Mittelwert gespeichert wird, da die Anzahl der Repetitionen gleich ist. Eine baulich bedingte Einschränkung der Strommessung ist aber, dass der Trafopuls vor den Blenden (vgl. Kapitel 3.1.2) gemessen wird, räumliche

Stromschwankungen auf der Probe können damit also nicht ausgeglichen werden. Von optischen Beobachtungen auf dem Leuchtschirm ausgehend schwankt aber generell eher der Strom des gesamten UNILAC-Pulses und nicht dessen räumliche Verteilung.

Abbildung 4-36 zeigt den Spannungsverlauf des gemittelten Trafosignals für einen Datenpunkt. Der UNILAC-Puls ist in diesem Fall 3 ms lang und dabei in diesem Fall im zeitlichen Stromverlauf näherungsweise rechteckig. Die lineare Aufweitung der Flanken links und rechts ist darauf zurückzuführen, dass das Oszilloskop zur Aufnahme des Trafosignals, genau wie das ToF-Experiment, durch den ersten Laserpuls während eines UNILAC-Pulses ausgelöst wird. Da Laser- und UNILAC-Puls zeitlich nicht synchronisiert werden können, wandert der Trigger dabei in der Regel wie bei einer Schwebung durch den UNILAC-Puls. Mit der Pulsfolgefrequenz des Lasers von 1 kHz variiert der im Oszilloskop sichtbare Startzeitpunkt des UNILAC-Pulses daher statistisch um bis zu 1 ms.

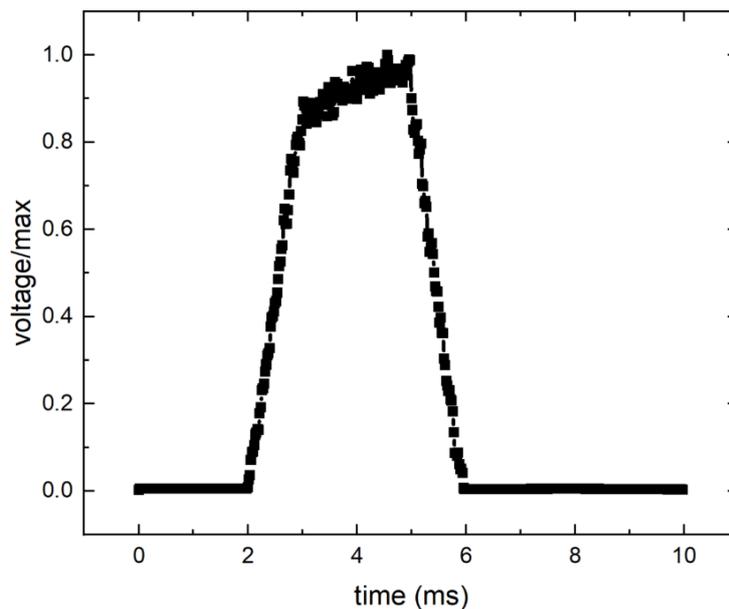


Abbildung 4-36: Spannungsverlauf des gemittelten Trafosignals für einen mit 150 SNMS-Repetitionen aufgezeichneten Datenpunkt. Der 4.8 MeV/u $^{197}\text{Au}^{26+}$ -UNILAC-Puls ist in diesem Fall 3 ms lang. Die Flanken sind darauf zurückzuführen, dass das Oszilloskop durch den ersten Laserpuls während eines UNILAC-Pulses getriggert wird. Daher kann der Startzeitpunkt innerhalb der ersten Millisekunde des UNILAC-Pulses variieren.

Deshalb finden auch Messungen nicht immer zum gleichen Zeitpunkt im UNILAC-Puls statt. Das genaue Timing hierfür wurde bereits in Kapitel 3.1.6 beschrieben. Für die Stromkorrektur bedeutet das, dass die Laserpulse, genügend Repetitionen vorausgesetzt, praktisch den ganzen UNILAC-Puls abbilden. Daher kann hier für jeden Datenpunkt zur Korrektur die Fläche des aufgenommenen Trafosignals betrachtet werden. Für die Korrektur soll nur das ioneninduzierte SNMS- und SIMS-Signal betrachtet werden, da nur dieses auch proportional zum Ionenstrom ist. Daher wird das Blank-SNMS-Signal vom MeV-SNMS-Signal abgezogen. So werden Restgassignale und Baseline im Idealfall komplett aus dem Signalverlauf herausgenommen. Dann erst werden die Daten auf den Stromverlauf hin korrigiert, indem durch die Trafo-Signal-Fläche geteilt wird.

Abbildung 4-37 zeigt beispielhaft die Auswirkung der Stromkorrektur an einer Laser-Delay-Messreihe an einer NaCl-Probe unter 4.8 MeV/u $^{197}\text{Au}^{26+}$ -Beschuss, die Nachionisation erfolgte mit dem IR-Laser bei einer Wellenlänge von 800 nm. Schwarz dargestellt ist der Verlauf ohne Stromkorrektur, rot derjenige mit. Man erkennt eindeutig, wie der Signaleinbruch aufgrund des verringerten UNILAC-Stromes bei ca. 350 ns ausgeglichen wurde. Die doppelten Punkte bei 400 ns liegen daran, dass auch der Wert bei 401 ns aufgezeichnet wurde, um die Korrektur der Probenveränderung, wie in Kapitel 4.6.1 beschrieben, ausführen zu können. Anzumerken ist hier, dass es auch zu einer Über- oder Unterkorrektur kommen kann. Das kann vor allem bei hohen Signalen, wie hier dem Natrium-Signal, passieren. Grund hierfür ist ein Messsignal, welches zwar noch nicht gesättigt ist, aber in der Detektionseffizienz schon nachlässt. Dann ist die Detektion pro eintreffendem Ion bei weniger Ionenstrom etwas effizienter, und so ist das Signal nach Stromkorrektur höher. Andersherum kann ein Datenpunkt auch zu wenig oder nicht richtig korrigiert werden, wenn der UNILAC-Strom zu sehr nachlässt. Dann werden die Signale zu klein und das Rauschen verstärkt. Dieses Rauschen wird dann durch die Stromkorrektur vervielfacht. Es muss auch sichergestellt werden, dass der UNILAC-Strom nicht für einen ganzen Datenpunkt ausfällt, denn das kann auch die Stromkorrektur nicht ausgleichen.

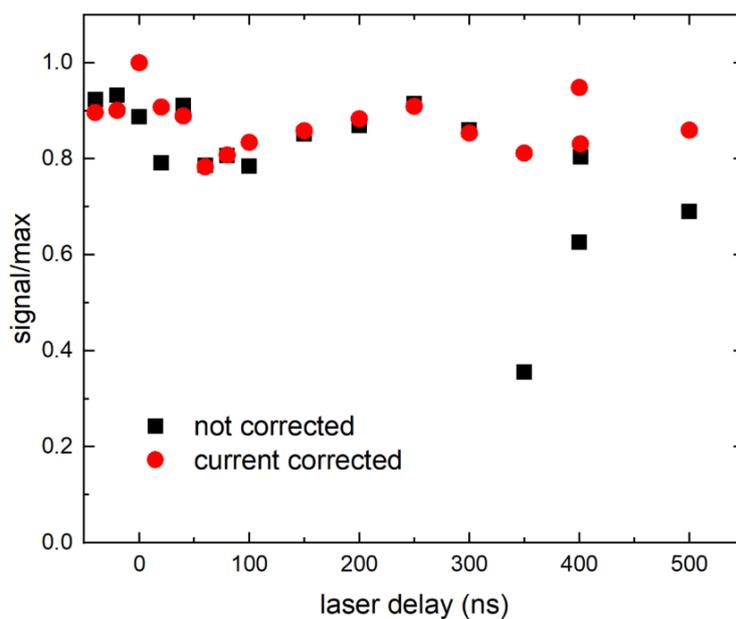


Abbildung 4-37: Ausschnitt des Laser-Delay-Verlaufes für die Bestimmung der Geschwindigkeitsverteilung zerstäubter neutraler Na-Atome. Es ist deutlich der Einfluss der Korrektur der Signale mit dem Trafosignal bei der roten Messreihe zu erkennen. Der Signalabfall bei 350 ns wurde praktisch vollständig abgefangen. Die Baseline-Korrektur wurde hier nicht angewendet, da die Signale wesentlich größer als der Baseline-Einfluss waren. Diese Messreihe wurde unter 4.8 MeV/u $^{197}\text{Au}^{26+}$ -Beschuss einer Natriumchlorid-Probe aufgenommen und die Nachionisation erfolgte mit dem IR-Laser bei einer Wellenlänge von 800 nm.

5 Auswertung: Geschwindigkeitsverteilungen - Vergleich unter keV- und MeV-Bestrahlung

In diesem Kapitel sollen die Emissionsgeschwindigkeitsverteilungen von unter keV- und MeV-Beschuss zerstäubten Neutralteilchen betrachtet werden. Dafür werden zunächst die untersuchten Probensysteme vorgestellt, dann die Auswirkung experimenteller Parameter untersucht und letztendlich die Vergleiche zwischen keV- und MeV-Beschuss für verschiedene Probensysteme vorgenommen. Aus Gründen der Übersichtlichkeit werden hier keine Fehlerbalken mehr angegeben, denn die Fehler verhalten sich analog zu denen, die in den Kapiteln 4.3 und 4.4 vorgestellt wurden. Alle Geschwindigkeitsverteilungen wurden, sofern nicht explizit angegeben, mit der Laser-Delay-Methode bestimmt. Die für die Bestimmung der Verteilungen verwendeten Glättungen sowie die Rohdaten (Laser-Delay-Scans) sind im Anhang 8.6 zu finden. Aus Gründen der Übersichtlichkeit werden zudem bei abgebildeten Massenspektren die Datenpunkte zu Linien verbunden und bei Geschwindigkeitsverteilungen die Datenpunkte mit Verbindungslinien versehen.

5.1 Massenspektren betrachteter Proben

Hier sollen die in diesem Kapitel betrachteten Probensysteme anhand ihrer Massenspektren vorgestellt werden. Für alle gezeigte Spektren wurde ein leicht negatives Laser Delay gewählt, um zur vereinfachten Interpretation eine Peak-Verschiebung zwischen SIMS- und SNMS-Signal zu vermeiden. Gezeigt werden für jedes Probensystem ein SNMS-, ein SIMS- und ein Blank-SNMS-Spektrum. So können Anteile im SNMS-Spektrum identifiziert werden, welche nicht von zerstäubten Neutralteilchen stammen. Im Fall des SIMS-Spektrums sind die Signale der durch Ionenbeschuss emittierten Sekundärionen zu erkennen, während im Fall des Blank-SNMS-Spektrums Restgassignale identifiziert werden können, welche nicht durch Ionenbeschuss verursacht werden. Dabei werden jeweils alle 3 Spektren zu einer Probe gleich skaliert, um den direkten Vergleich zu ermöglichen. Allen Spektren gemein ist das bereits in Kapitel 4.2.4 beschriebene elektronische Störsignal im Bereich kleiner Flugzeiten bzw. Massen, welches durch das Schalten der Extraktionsspannung verursacht wird.

Abbildung 5-1 zeigt das Spektrum einer Indium-Probe unter 5 keV Ar⁺-Beschuss. Die Nachionisation der Neutralteilchen fand mittels IR-Laser statt. Als dominierender Massepeak im keV-SNMS-Spektrum erscheint das ¹¹⁵In-Indium-Isotop. Weitere relevante Indium-Massepeaks sind das Isotop ¹¹³In, das In₂-Dimer, sowie ein Signal des zweifach nachionisierten Indiums In⁺⁺. Für die spätere Auswertung der Geschwindigkeitsverteilung werden die beiden Indium-Isotope ¹¹³In und ¹¹⁵In zusammen betrachtet. Im keV-SIMS-Spektrum ist lediglich ein kleiner Kalium-Massepeak zu erkennen. Kalium befindet sich in winzigen Konzentrationen als Verunreinigung in der Probe und ist im SIMS-Spektrum aufgrund einer sehr hohen Ionisierungswahrscheinlichkeit als Massepeak zu sehen. Indium-Signale sind bei gleicher Skalierung nicht zu identifizieren, was bedeutet, dass die Indium-Sekundärteilchen vorwiegend neutral emittiert werden. Das Blank-SNMS-Spektrum beinhaltet Massepeaks von H₂O und Ar als Restgassignale, wobei letzteres auf den durch die Ar-Ionenquelle verursachten erhöhten Ar-Partialdruck in der Vakuumanlage zurückzuführen ist. Diese beiden Signale sind daher auch als nicht ionen-induziertes Signal im keV-SNMS-Spektrum zu erkennen.

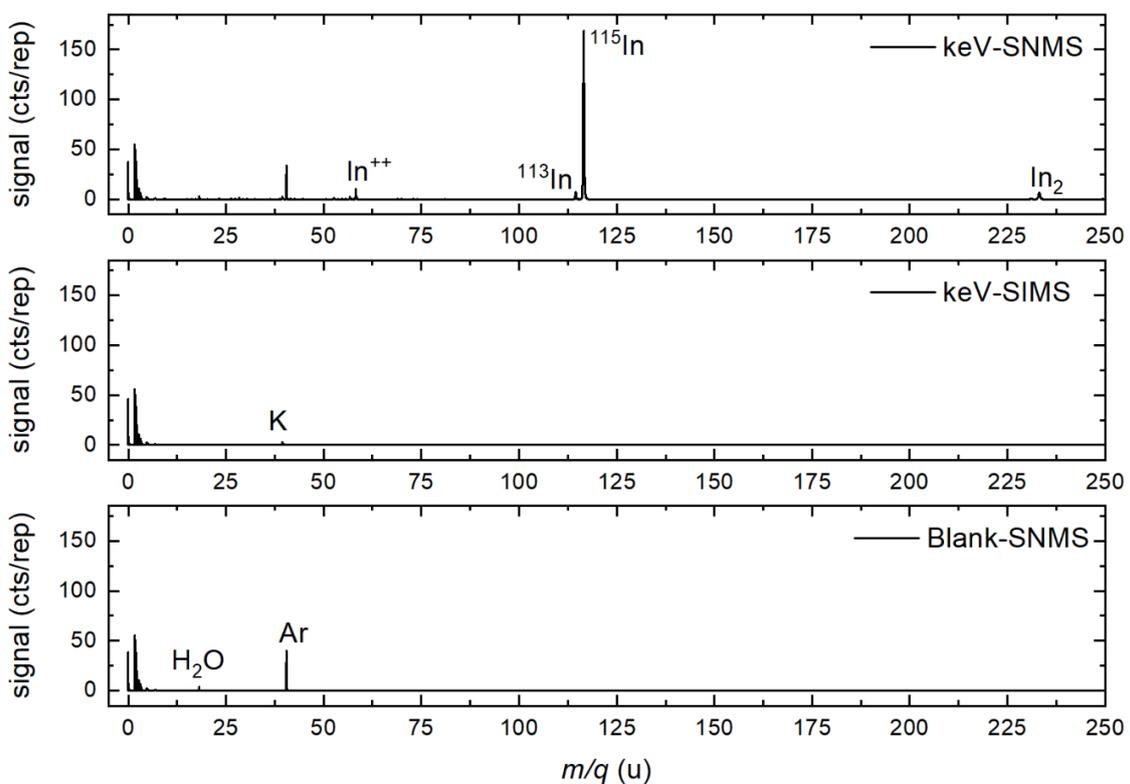


Abbildung 5-1: Flugzeitspektren einer Indium-Probe. Die keV-Spektren wurden unter 5 keV Ar⁺-Beschuss aufgenommen, während das Blank-Spektrum ohne Ionenbeschuss aufgezeichnet wurde. Eingezeichnet sind die relevanten Indium-Massepeaks. Namentlich sind das die ¹¹³In- und ¹¹⁵In-Indium-Isotope sowie das In₂-Dimer und zweifach geladenes Indium In⁺⁺. Zusätzlich sind das K-SIMS-Signal und die H₂O- und Ar-Restgassignale gekennzeichnet. Die Neutralteilchen wurden für die SNMS-Messungen mit dem IR-Laser nachionisiert.

Abbildung 5-2 zeigt Spektren einer Bi-Probe unter 5 keV Ar⁺-Beschuss. Die Nachionisation der Neutralteilchen fand mittels VUV-Laser statt. Zu erkennen sind im keV-SNMS-Spektrum der dominierende Bi-Peak, das Bi₂-Dimer sowie das Bi₃-Trimer. Zusätzlich zeigen sich im Bereich um Masse 50 kleine Signale von Organik-Fragmenten, welche auf Verunreinigungen der Probe zurückzuführen sind. Im keV-SIMS- und Blank-SNMS-Spektrum sind bei gleicher y-Achsen-Skalierung keine deutlichen Massepeaks identifizierbar. Es wird also die überwiegende Mehrheit der Bi-Sekundärteilchen neutral emittiert.

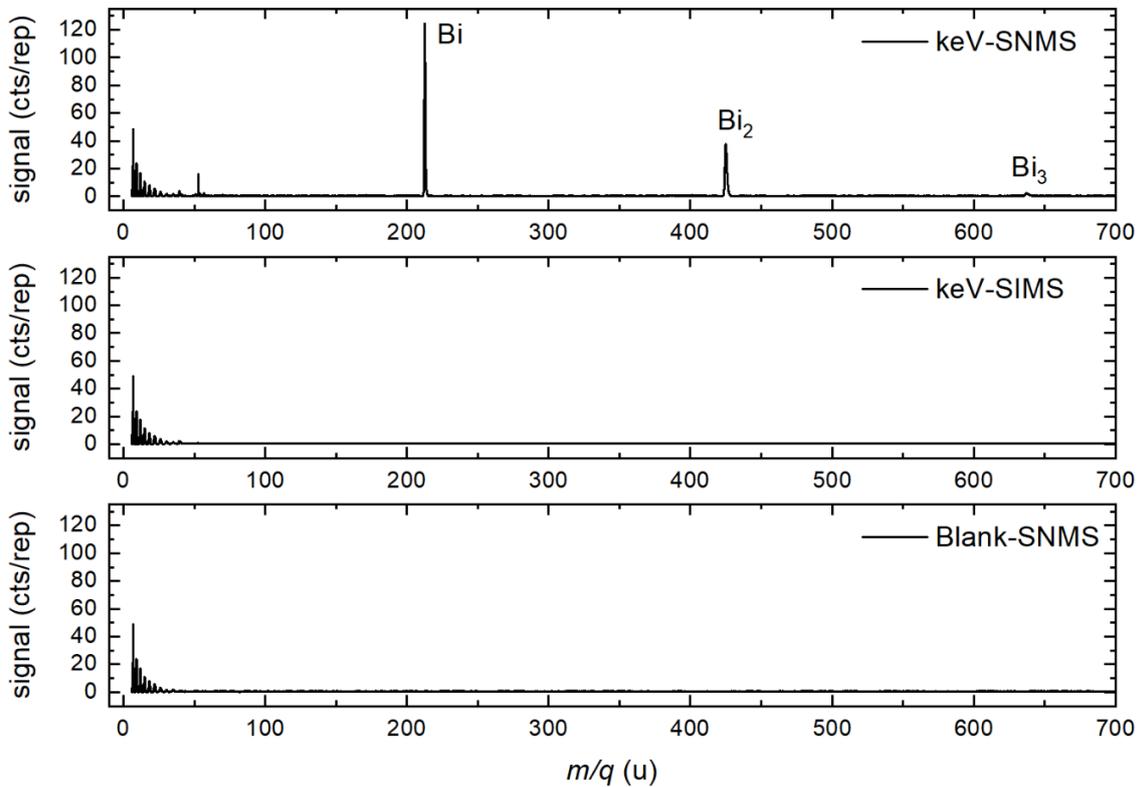


Abbildung 5-2: Flugzeitspektren einer Bismut-Probe unter 5 keV Ar⁺-Beschuss. Die Neutralteilchen wurden für die SNMS-Messungen mit dem VUV-Laser nachionisiert. Eingezeichnet sind die relevanten Bismut-Massepeaks. Namentlich sind das in dem gewählten Massebereich der dominierende Bi-Peak, das Bi₂-Dimer sowie das Bi₃-Trimer.

Abbildung 5-3 zeigt Massenspektren einer Natriumchlorid-Probe unter 5 keV Ar⁺-Beschuss. Die Nachionisation der Neutralteilchen fand mittels IR-Laser statt. Dominierender Massepeak im keV-SNMS-Spektrum ist der Na-Massepeak. Ein kleinerer Na-Massepeak ist auch im keV-SIMS-Spektrum zu erkennen. Im Falle der NaCl-Probe wird also ein nicht zu vernachlässigender Anteil der Na-Sekundärteilchen geladen emittiert. Das Blank-SNMS-Spektrum zeigt hingegen keine Massepeaks, hier sind also keine signifikanten Restgassignale aufgezeichnet worden.

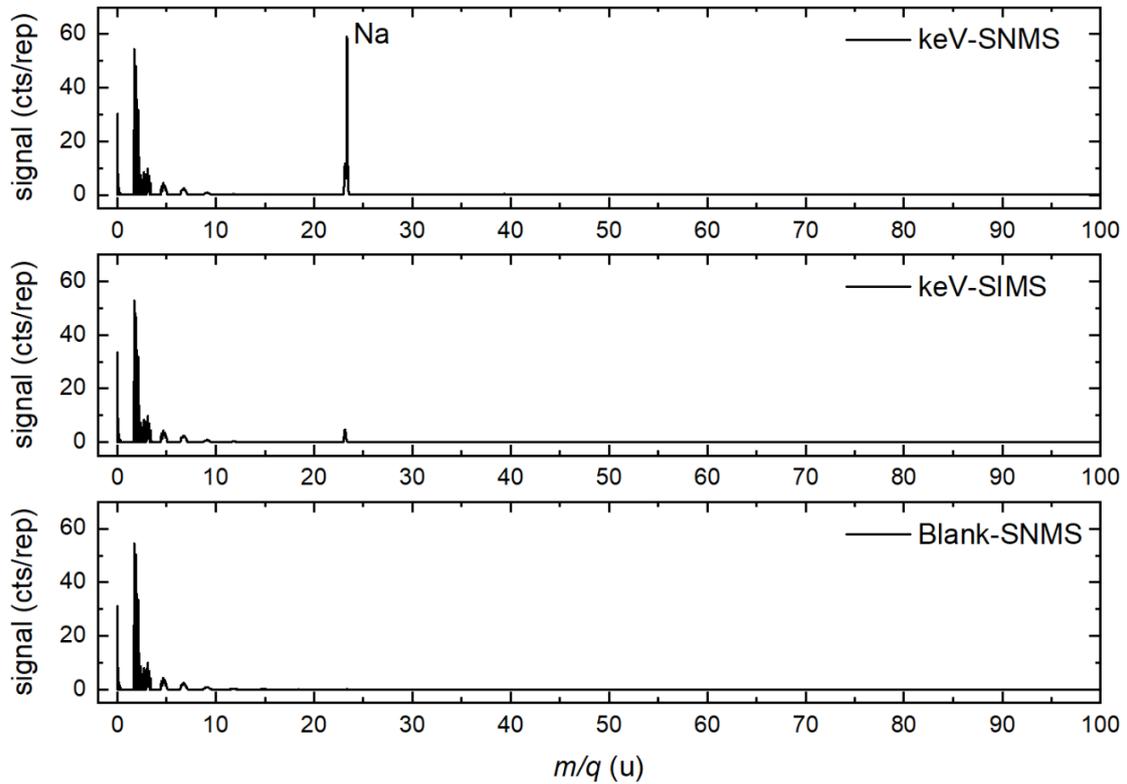


Abbildung 5-3: Flugzeitspektren einer NaCl-Probe unter 5 keV Ar⁺-Beschuss. Die Neutralteilchen wurden für die SNMS-Messungen mit dem IR-Laser nachionisiert. Zu erkennen ist im keV-SNMS-Spektrum ein das Spektrum dominierender Na-Massepeak. Ein kleinerer Na-Massepeak ist auch mit keV-SIMS-Spektrum zu finden.

Abbildung 5-4 zeigt die Massenspektren einer Coronen-Probe, wobei das Coronen-Molekül die chemische Zusammensetzung $C_{24}H_{12}$ aufweist [145]. Die Nachionisation der Neutralteilchen fand mittels VUV-Laser statt. Zu erkennen sind im MeV-SNMS-Spektrum das Molekülsignal M sowie das zweifach- und dreifachgeladene Molekül M^{2+} bzw. M^{3+} . Dabei stellt das reine Molekülsignal den größten Massepeak im Spektrum dar. Zu erkennen sind weiterhin Molekülfragmente, von denen C_2H_2 , C_4H_2 und C_6H_2 die größten Signale beitragen. Das MeV-SIMS-Spektrum zeigt keine signifikanten Signale, der überwiegende Teil der Moleküle wird also neutral zerstäubt. Im Blank-SNMS-Spektrum sind Restgassignale von H_2O und in der Kammer verbleibendem C_2H_2 zu erkennen. Die Änderung des MeV-SNMS-Spektrums im Messverlauf, und warum davon ausgegangen werden kann, dass es sich bei dem Massepeak M^{2+} wahrscheinlich um das zweifach geladene Coronen-Molekül handelt, wird später in Kapitel 5.3.4 genauer beschrieben.

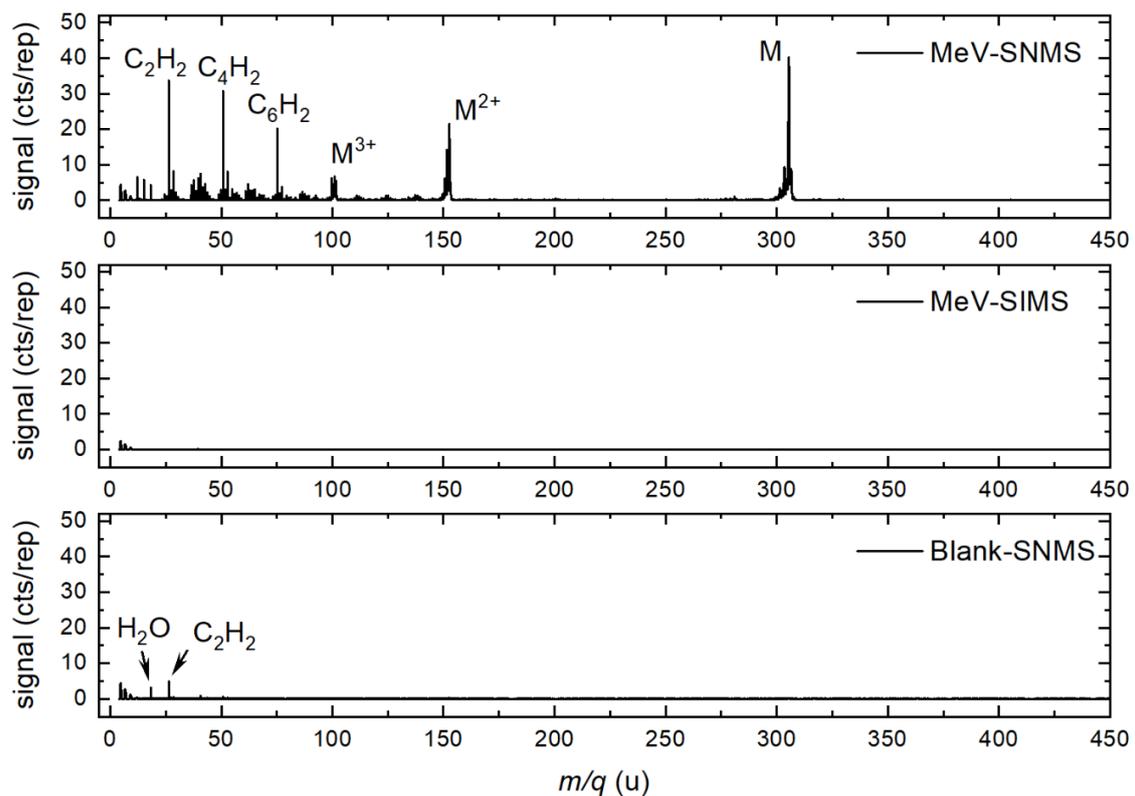


Abbildung 5-4: Beispielhafte Flugzeitspektren einer Coronen-Probe unter Beschuss mit $4.8 \text{ MeV/u } ^{48}\text{Ca}^{10+}$ -Ionen. Die Neutralteilchen wurden für die SNMS-Messungen mit dem IR-Laser nachionisiert. Zu erkennen sind im MeV-SNMS-Spektrum das Molekülsignal M sowie das zweifach- und dreifachgeladene Molekül M^{2+} bzw. M^{3+} . Weiterhin sind in kleineren Massenbereichen deutliche Signale organischer Fragmente zu erkennen, hier handelt es sich beispielsweise um C_nH_n -Cluster als Bruchstücke der Coronen-Moleküle. Im keV-SIMS-Spektrum sind keine Massepeaks zu erkennen, während im Blank-SNMS-Spektrum Restgassignale von H_2O und in der Kammer verbleibendem C_2H_2 zu erkennen sind.

In diesem Kapitel wurden die Massepeaks mit dem jeweiligen Element bezeichnet. Eine Ausnahme bildet das zweifach und das dreifach geladene Coronen-Molekül, welches mit M^{2+} bzw. M^{3+} bezeichnet wurde, um auf die doppelte bzw. dreifache Ladung aufmerksam zu machen. Im weiteren Verlauf dieser Arbeit soll nun zwischen Sekundärneutralteilchen und Sekundärionen unterschieden werden. Nachionisierte Teilchen werden ab jetzt durch eine hochgestellte 0 gekennzeichnet (z. B. In^0), während Sekundärionen durch ein hochgestelltes Plus (z. B. In^+) gekennzeichnet werden.

5.2 Einfluss von Projektilparametern

In diesem Teilkapitel soll einerseits die Auswirkung des SHI-Ladungszustandes und andererseits die Auswirkung des keV-Primärions auf die Geschwindigkeitsverteilungen der zerstäubten Neutralteilchen untersucht werden.

5.2.1 Ladungszustand der SHI

An der GSI kann im Prinzip zum einen das Projektilion selbst sowie dessen Ladungszustand und kinetische Energie variiert werden. In diesem Teilkapitel soll nun untersucht werden, ob die Änderung der Ladung einen Einfluss auf die Geschwindigkeitsverteilungen hat. Die Energie konnte bei den hier durchgeführten Experimenten bisher nicht variiert werden und auf die Auswirkung des Projektilions wird in Kapitel 5.3.3 eingegangen.

Bei den hier vorgestellten Experimenten bleibt die kinetische Energie der Projektilionen praktisch identisch, während sich durch die Änderung des Ladungszustandes die potenzielle Energie und das elektronische Bremsvermögen ändern. Koppelt diese zusätzliche elektronische Anregung mittels Elektron-Phonon-Kopplung an die Atomkerne, so kann sich auch die Geschwindigkeitsverteilung der emittierten Teilchen ändern.

5.2.1.1 Gemessene Geschwindigkeitsverteilungen

Abbildung 5-5 zeigt die Geschwindigkeitsverteilung zerstäubter Indiumatome, wobei die Nachionisation mit dem VUV-Laser durchgeführt wurde. Als Primärionen dienen $4.8 \text{ MeV/u-}^{48}\text{Ca}$ -Ionen mit Ladungen von $10+$ beziehungsweise $19+$ (schwarz bzw. rot dargestellt). Bei den resultierenden Geschwindigkeitsverteilungen ist eine leichte Verschiebung der Verteilung, welche mit dem höheren Ladungszustand gemessen wurde, hin zu kleineren Geschwindigkeiten zu erkennen.

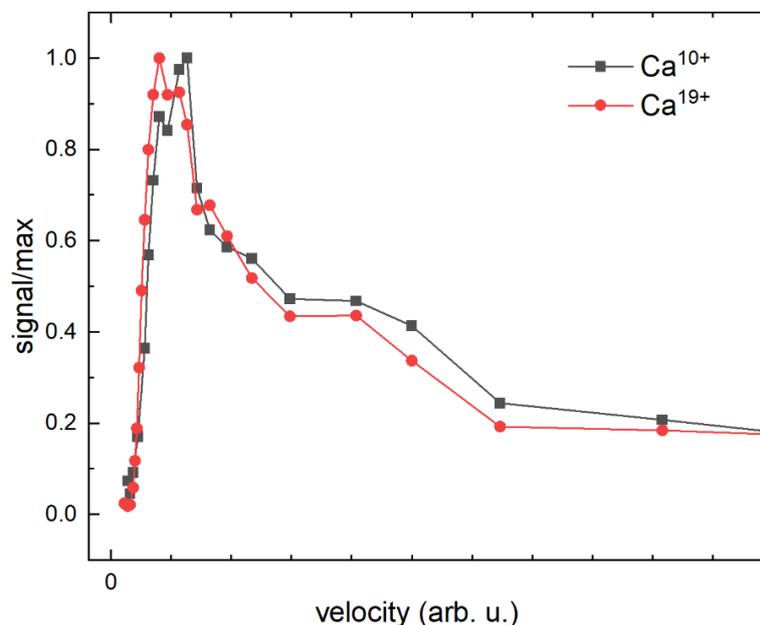


Abbildung 5-5: Geschwindigkeitsverteilung zerstäubter neutraler Indiumatome unter ^{48}Ca 4.8 MeV/u -Beschuss. Bei einer Messreihe betrug der Ladungszustand der Primärionen $10+$ (schwarz), bei der anderen $19+$ (rot). Die Nachionisation der Neutralteilchen wurde mit dem VUV-Laser vorgenommen. Die Laser-Delay-Scans sowie die verwendete Glättung, aus denen die hier gezeigten Geschwindigkeitsverteilungen bestimmt wurden, sind im Anhang in Abbildung 8-9 zu finden.

Angemerkt sei hier, dass auf eine Geschwindigkeitsskalierung in diesem Teilkapitel verzichtet wird, da die Messreihen während einer Strahlzeit im Jahr 2019 aufgenommen wurden, für den keine

verwertbaren γ -Scans zur Gridkantenbestimmung vorhanden sind. Zusätzlich war für die meiste Zeit die keV-Ionenquelle nicht funktionstüchtig, wodurch eine Kalibrierung über bekannte keV-Verteilungen nicht vernünftig umsetzbar ist. Allerdings sind hier weiterhin qualitative Analysen der Geschwindigkeitsverteilungen möglich, da sich der unter, abgesehen vom Projektil-Ladungszustand, identischen experimentellen Bedingungen aufgenommene Verlauf der Laser-Delay-Abhängigkeiten (und damit der Geschwindigkeitsverteilungen) weiterhin vergleichen lässt.

Abbildung 5-6 zeigt die Geschwindigkeitsverteilung zerstäubter Coronen-Moleküle unter 4.8 MeV/u- ^{197}Au -Beschuss, wobei die Nachionisation ebenfalls mit dem VUV-Laser durchgeführt wurde. Die Messreihen wurden mit Ladungszuständen von 26+ beziehungsweise 54+ mit ansonsten identischen experimentellen Parametern aufgenommen. Beide Geschwindigkeitsverteilungen zeigen einen klaren Peak bei kleinen Geschwindigkeiten, gefolgt von einem wesentlich kleineren angrenzenden Peak bei höheren Geschwindigkeiten. Die unterschiedlichen Ladungszustände sorgen dabei für eine deutliche Verschiebung der Geschwindigkeitsverteilung, welche mit dem höheren Ladungszustand aufgenommen wurde, hin zu kleineren Geschwindigkeiten.

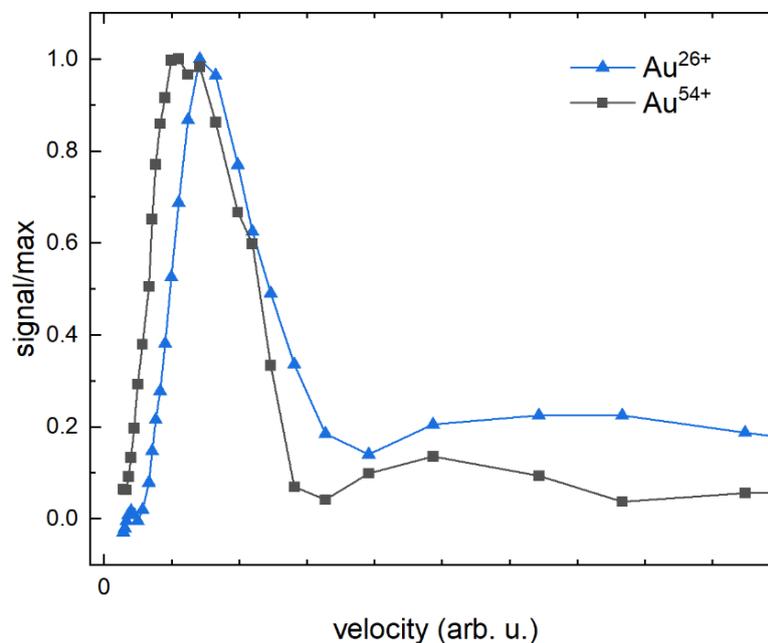


Abbildung 5-6: Normierte Geschwindigkeitsverteilungen zerstäubter neutraler Coronen-Moleküle unter 4.8 MeV/u- ^{197}Au -Beschuss. Eine Messreihe wurden mit einem Ladungszustand von 26+ aufgezeichnet (blau), eine weitere mit einem Ladungszustand von 54+ (schwarz). Dabei wurde die Nachionisation der Neutralteilchen mit dem VUV-Laser umgesetzt. Die Laser-Delay-Scans sowie die verwendete Glättung, aus denen hier gezeigten Geschwindigkeitsverteilungen bestimmt wurden, sind im Anhang in Abbildung 8-28 zu finden.

5.2.1.2 Interpretation der Messergebnisse

Die Geschwindigkeitsverteilungen der zerstäubten Indium-Neutralteilchen in Abbildung 5-5 zeigen generell einen ähnlichen Verlauf, weisen aber eine leichte Verschiebung der Verteilung, welche mit dem höheren Ladungszustand gemessen wurde, hin zu kleineren Geschwindigkeiten auf. Generell deutet dabei eine ähnliche Geschwindigkeitsverteilung darauf hin, dass auch die durch den Beschuss verursachten Atombewegungen vor der Teilchenemission zumindest ähnlich sind.

Bei den hier vorgestellten Messreihen bleibt die kinetische Energie der Primärionen gleich. Durch den höheren Ladungszustand ändert sich jedoch einerseits die potenzielle Energie des Primärions, und andererseits auch das (elektronische) Bremsvermögen. Letzteres wurde für Indium bereits in Kapitel 2.1.3 anhand von CASP-Rechnungen diskutiert. Die berechnete Stopping Power $(dE/dx)_e$ liegt dabei für Ca^{10+} -Beschuss von Indium bei 4.1 keV/nm, während sie für Ca^{19+} -Beschuss bei 7.4 keV/nm liegt.

Somit ändert sich die primär elektronische Anregung und das wirkt sich, zusammen mit der erhöhten potenziellen Energie, auf den Zeitverlauf der Elektronentemperatur T_e nach dem Ioneneinschlag aus. Dieser ist über die Elektron-Phonon-Kopplung mit der kinetischen Energie im Gitter verknüpft, weshalb man sich vorstellen kann, dass auch die Teilchenkinetik beeinflusst wird. Bei den hier betrachteten Geschwindigkeitsverteilungen zerstäubter neutraler Indiumatome scheint die veränderte elektronische Anregung in dem hier betrachteten Bereich, und im Vergleich zu ihrer identisch bleibenden kinetischen Energie, jedoch einen untergeordneten Einfluss darauf zu haben, wie stark die für die Zerstäubung relevanten Atomkerne tatsächlich durch das elektronische System angeregt werden. Darauf deuten zumindest die ähnlichen Geschwindigkeitsverteilungen der neutralen Indium-Sekundärteilchen hin, welche lediglich eine leichte Verschiebung aufweisen.

Ein möglicher Grund kann der Gleichgewichtsladungszustand des Projektils im Festkörper sein (vgl. auch Kapitel 2.1.3). Rechnungen von Grüner et al. zeigen, dass sich 1 MeV/u Ni-Projektile unterschiedlicher Ladungszustände bei der Bewegung durch einen Kohlenstoff-Festkörper innerhalb einiger nm Eindringtiefe in ihrem Ladungszustand angleichen [55]. SHI-Projektile dringen jedoch wesentlich tiefer in den Festkörper ein (vgl. Kapitel 2.1), sodass der Einfluss des eigentlichen Ladungszustands im Vergleich zu der insgesamt im Festkörper deponierten Energie klein ist. Allerdings tragen tiefer liegende Schichten wiederum tendenziell weniger zu dem zerstäubten Material bei, weshalb tiefer deponierte Energie immer weniger relevant für die Zerstäubung wird. Der Einfluss dieser gegenläufigen Effekte ist also abhängig davon, wie oberflächennah die Teilchenemission stattfindet. MD-Simulationen von Kucharczyk et al. untersuchen unter anderem die Emissionstiefe von unter keV- und MeV-Beschussbedingungen von einer Ag-Probe emittierten Sekundärteilchen [63] (vgl. auch Kapitel 2.2.6). Dabei zeigt sich für den 5 keV-Beschuss, dass über 90% der emittierten Teilchen aus der obersten Atomlage stammen. Dieser Anteil ist bei MeV-Anregungsbedingungen deutlich geringer und fällt, je nach gewählten angeregten Trackradien, auf unter 40%. Dementsprechend sind hier dann auch tiefer liegende Atomlagen wichtig. Experimente von von Herder et al. für den MeV-Beschuss von Indium unterstützen diese Beobachtung [39]. Dort wurden Oxidationsexperimente durchgeführt, wobei erst natives Oxid abgetragen und die Oberfläche dann kontrolliert durch Sauerstoff-Einlass in die Vakuumkammer erneut oxidiert wurde. Die Experimente deuten darauf hin, dass für die MeV-Zerstäubung von Indium eher tiefer liegende Oxidzentren als oberflächliches Oxid relevant sind. Ist dies der Fall, so haben die Projektilionen möglicherweise schon den Gleichgewichtsladungszustand erreicht, wenn sie diese Oxidzentren im Material erreichen. Dies könnte erklären, warum der Ladungszustand die Geschwindigkeitsverteilung nur geringfügig beeinflusst.

Die Geschwindigkeitsverteilungen der zerstäubten Coronen-Moleküle in Abbildung 5-6 weisen eine Verschiebung der Geschwindigkeitsverteilung, welche mit dem höheren Ladungszustand aufgenommen wurde, hin zu kleineren Geschwindigkeiten auf. Coronen als Probensystem kann bei der Betrachtung von Geschwindigkeitsverteilungen problematisch sein, da sich die Verteilungen mit steigender Anzahl von zuvor durchgeführten Messreihen hin zu kleineren Geschwindigkeiten verschieben können (dieses Verhalten wird in Kapitel 5.3.4 genauer beschrieben und diskutiert). Jedoch wurde bei den hier gezeigten Messreihen zunächst die Messreihe beim höheren Ladungszustand aufgenommen, deren Geschwindigkeitsverteilung zu kleineren Geschwindigkeiten verschoben ist. Daher wird der Effekt der Verschiebung durch dieses Verhalten, wenn überhaupt, unterschätzt. Der zweite, kleinere Peak in den Geschwindigkeitsverteilungen kann eine tatsächliche Struktur in der Geschwindigkeitsverteilung sein, es kann sich jedoch auch um ein geometrisches Artefakt der Messung mit dem VUV-Laser handeln, wie es bereits in Kapitel 4.5.7 beschrieben wurde. Verändert hat sich zwischen den Messreihen erneut lediglich der Ladungszustand der Projektile (hier 4.8 MeV/u ^{197}Au), welcher auch in diesem Fall einerseits für eine erhöhte potenzielle Energie sorgt, und andererseits für ein verändertes elektronisches Bremsvermögen. Bei den zerstäubten neutralen

Coronen-Molekülen ändert sich dabei, im Gegensatz zu den Geschwindigkeitsverteilungen zerstäubter Indiumatome, auch die Emissionsgeschwindigkeit deutlich. Das deutet darauf hin, dass sich mit der veränderten elektronischen Anregung und der erhöhten potenziellen Energie auch der Zeitverlauf der Elektronentemperatur T_e nach dem Ioneneinschlag ändert, was letztendlich die Teilchenkinetik verstärkt und damit auch die Emissionsgeschwindigkeitsverteilung beeinflusst.

Der Einfluss der potenziellen Energie auf die Geschwindigkeitsverteilung zerstäubter Sekundärteilchen wurde unter anderem von M. Herder, P. Ernst und Skopinski et al. untersucht [19, 20, 146]. Von M. Herder wurde dabei unter anderem der Beschuss von Indium mit 20 keV Xe^{4+} - und Xe^{40+} -Ionen verglichen. Dabei zeigte sich, je nach Messreihe, eine deutliche oder kleine Verschiebung der Geschwindigkeitsverteilung zerstäubter neutraler Indiumatome hin zu kleineren Geschwindigkeiten bei höheren Projektil-Ladungszuständen. Die Unterschiede werden dabei unter anderem auf eine besser gereinigte Probenoberfläche bei der Messreihe mit der geringen Verschiebung zurückgeführt. Von Skopinski et al. wurden hochgeladenen 5 bzw. 20 keV Xe-Ionen (HCl, Ladung 17+ bis 40+) mit verschiedenen Ladungszuständen genutzt, um MoS_2 -Monolagen (auf Gold- bzw. SiO_2 -Substrat) zu zerstäuben. Geladene Primärionen besitzen dabei zusätzlich zu ihrer kinetischen Energie eine hohe potenzielle Energie, welche als die Summe der Ionisationsenergien verstanden werden kann (vgl. auch Kapitel 2.1.3). Es wird beobachtet, dass die Zerstäubung im Bereich der Linearen Stoßkaskade (verursacht durch die kinetische Energie der Primärionen) von der potenziellen Zerstäubung (verursacht durch die potenzielle Energie der Primärionen) unterschieden werden kann anhand der Emissionsgeschwindigkeit der Mo-Sekundärteilchen. Höhere Ladungszustände sorgen dabei für eine potenzielle Zerstäubung und führen zu geringeren Emissionsgeschwindigkeiten der Sekundärteilchen.

Auch diese Effekte der potenziellen Energie können bei der hier beobachteten Verschiebung der Geschwindigkeitsverteilungen eine Rolle spielen. Da es sich um langsame, hochgeladene Ionen handelt, findet die Wechselwirkung allerdings oberflächennäher als bei dem hier betrachteten SHI-Beschuss statt. Die Beobachtung, dass für Indium die Reinigung eine entscheidende Rolle spielt, passt jedoch auch zu den in diesem Kapitel und zu den später in Kapitel 5.3.1 diskutierten Effekten. Auch die geringer werdenden Emissionsgeschwindigkeiten von zerstäubten Mo-Sekundärteilchen bei höheren Ladungszuständen der Primärionen passt im Prinzip zu dem hier für Coronen beobachteten Verhalten und so kann die veränderte potenzielle Energie möglicherweise zumindest einen Teil der Verschiebung der Geschwindigkeitsverteilungen bei Veränderung des Ladungszustandes erklären.

5.2.2 Einfluss des verwendeten keV-Projektils

In diesem Teilkapitel soll der Einfluss des verwendeten keV-Projektils auf die gemessenen Geschwindigkeitsverteilungen am Beispiel verschiedener Indium-Messreihen untersucht werden. Hierfür werden Verteilungen unter 5 keV Ar- und 20 keV C₆₀-Beschuss verglichen. Von Interesse ist hierbei vor allem der Übergang vom der Linearen Stoßkaskade zum Spike-Regime (vgl. Kapitel 2.1.2 und 2.2.2), und wie sich dieser auf die Emissionsgeschwindigkeit zerstäubter Sekundärneutralteilchen auswirkt. Systematische Experimente bezüglich dieses Übergangs wurden unter anderem von Samartsev et al. durchgeführt, wo der Beschuss von Indium mit 5 bzw. 10 keV Au_m (m = 1,2,3) betrachtet wurde [61]. Hier soll nun untersucht werden, ob ein ähnlicher Übergang für die Geschwindigkeitsverteilungen unter 5 keV Ar- und 20 keV C₆₀-Beschuss beobachtet werden kann.

5.2.2.1 Gemessene Geschwindigkeitsverteilungen

Abbildung 5-7 zeigt gemessene Geschwindigkeitsverteilungen unter keV-Beschuss. Es ist der Beschuss mit 5 keV Ar (schwarz) demjenigen mit 20 keV C₆₀ (rot) gegenübergestellt. Zur Nachionisation wurde der IR-Laser verwendet. Die Verteilung unter C₆₀-Beschuss stimmt dabei gut mit der Thompson-Verteilung für eine Bindungsgeschwindigkeit von $v_B = 2100$ m/s (orange) überein, was einer Bindungsenergie von $E_B = 2.6$ eV entspricht. Im Vergleich dazu ist die Verteilung unter Ar-Beschuss sowohl bei kleinen als auch bei großen Geschwindigkeiten verbreitert.

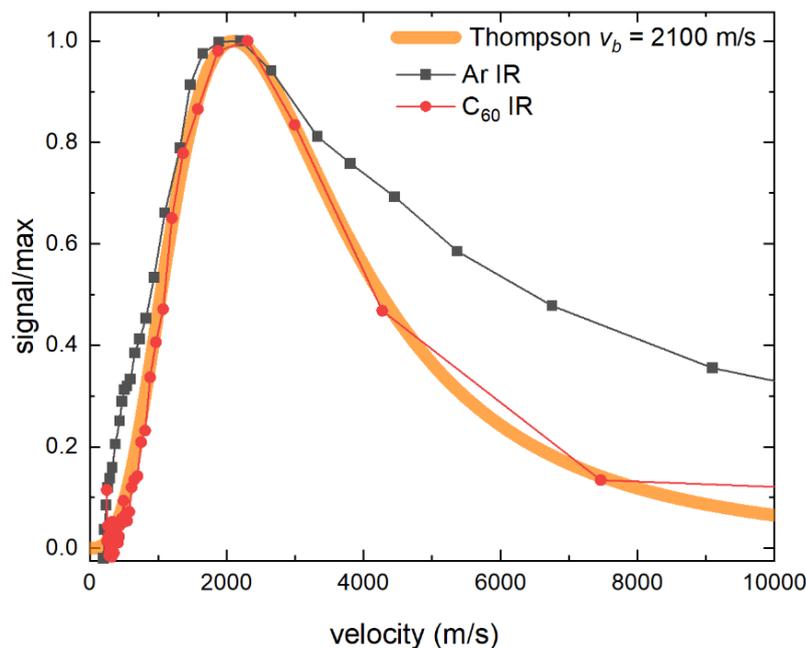


Abbildung 5-7: Vergleich der Geschwindigkeitsverteilung von zerstäubten Indium-Neutralteilchen In⁰. Gezeigt sind die Verteilungen unter 5 keV Ar- (schwarz, aufgenommen an der GSI in Darmstadt) und 20 keV C₆₀- (rot, aufgenommen in den USA) Beschuss. Zusätzlich ist in orange die bereits bekannte Thompson-Verteilung für eine Bindungsgeschwindigkeit von $v_B = 2100$ m/s eingezeichnet. Die C₆₀-Verteilung wurde bereits in Abbildung 4-20 vorgestellt, während die für Ar-Beschuss in Abbildung 5-9 und Abbildung 8-5 näher betrachtet wird. Zur Nachionisation wurde in beiden Fällen der IR-Laser verwendet.

5.2.2.2 Interpretation der Messergebnisse

Hier sollen nun zunächst die Unterschiede zwischen Ar- und C₆₀-Beschuss betrachtet werden. Anschließend wird die Abweichung der Geschwindigkeitsverteilung unter 5 keV Ar-Beschuss von der Thompson-Verteilung diskutiert.

Die in Abbildung 5-7 dargestellte Geschwindigkeitsverteilung unter Ar-Beschuss von Indium fällt eindeutig breiter aus als die unter 20 keV C₆₀-Beschuss. Unterschiede zwischen den beiden

Beschussarten sind durchaus zu erwarten, denn auch die Wechselwirkungen der Projektile mit der Probe unterscheiden sich grundlegend. Bei Ar-Beschuss in diesem Energiebereich kann davon ausgegangen werden, dass die Wechselwirkung im Bereich linearer Stoßkaskaden abläuft. Im Vergleich dazu wird bei C_{60} -Beschuss die Energie wesentlich lokalisierter an der Oberfläche deponiert, wodurch Spike-Effekte zu erwarten sind (vgl. Kapitel 2.2.2).

Experimente bezüglich des Übergangs von der linearen Stoßkaskade zum Spike-Regime wurden unter anderem von Samartsev et al. durchgeführt, wo der Beschuss von Indium mit 5 bzw. 10 keV Au_m ($m = 1,2,3$) untersucht wurde [61]. Dort zeigte sich bei 5 keV Au_1 -Beschuss eine gute Übereinstimmung mit der im Bereich der Linearen Stoßkaskade zu erwartenden Thompson-Verteilung (vgl. Kapitel 2.2.1), wobei auch dort im Bereich kleiner Emissionsenergien Abweichungen von der Thompson-Verteilung zu erkennen sind. Für 10 keV $Au_{2,3}$ -Beschuss wird hingegen eine deutliche Verschiebung der Geschwindigkeitsverteilungen zu kleineren Geschwindigkeiten mit einer Position des Maximums der Verteilungen bei unter 1000 m/s beobachtet. Diese Verschiebung des Verteilungsmaximums um ungefähr einen Faktor 3 wird auf den stattfindenden Spike-Übergang zurückgeführt. Es wird jedoch auch diskutiert, dass die letztendlich gemessenen Energieverteilungen nicht zu Thermal-Spike-Beschreibungen passen. Stattdessen wird eine gute Übereinstimmung der experimentellen Daten mit dem Gas-Flow-Modell gefunden (vgl. Kapitel 2.2.3). Zusätzlich zeigt sich, dass die Verteilung beim Übergang zu höheren deponierten Energien deutlich schmaler wird. Ein so klarer Übergang in den Spike-Bereich wird hier eindeutig nicht beobachtet. Selbst wenn davon ausgegangen wird, dass die höheren Geschwindigkeitsanteile tendenziell überschätzt werden, weil auch die gemessene Ar-induzierte Verteilung bei höheren Geschwindigkeiten erhöht ist, wäre das Maximum der Verteilung nicht so deutlich verschoben. Eine im direkten Vergleich schmaler werdende Verteilung ist jedoch auch hier unter C_{60} -Beschuss zu erkennen. Ein möglicher Grund, warum die Verschiebung hier nicht so deutlich ausfällt, könnte die Spike-Temperatur sein. Bei C_{60} -Beschuss wird die Energie des Projektils extrem oberflächennah deponiert (vgl. Abbildung 2-3) und sorgt somit in einem sehr kleinen Volumen für eine stark erhöhte Spike-Temperatur. Dieses Volumen ist für Au_n -Beschuss tendenziell größer, da jedes Atom noch über 2 keV Energie besitzt und diese daher auch in größerer Tiefe deponiert wird.

Der Beschuss eines anderen Metalls (Silber) mit monoatomaren 15 keV Gallium-Primärionen im Vergleich zu C_{60} -Beschuss wurde von Sun et al. und Postawa et al. mit Experimenten und MD-Rechnungen untersucht [38, 103, 104]. Es zeigt sich, dass für den Clusterbeschuss die Geschwindigkeitsverteilung zerstäubter Silberatome eine Verschiebung des Maximums der Verteilungen um ca. einen Faktor 2 hin zu kleineren Geschwindigkeiten beobachtet wird [104]. Dabei zeigte sich auch, dass bei steigender C_{60} -Energie (10 keV, 15 keV, 20 keV) die Geschwindigkeitsverteilung der zerstäubten Teilchen breiter wird und sich im Mittel leicht zu höheren Geschwindigkeiten verschiebt. Zusätzlich ist die Verteilung deutlich schmaler als die unter monoatomarem Beschuss. In den hier vorgestellten Messreihen ist keine so deutliche Verschiebung zu erkennen, wohl aber eine schmalere Verteilung unter C_{60} -Beschuss. Es zeigen sich also zumindest ähnliche Tendenzen. Das Fehlen einer so deutlichen Verschiebung bei den hier gezeigten Messungen kann auch durchaus an den unterschiedlichen Proben- und Projektilarten liegen. In der Rechnung wird Silber beschossen, im Experiment Indium. Als monoatomares Projektil für die Rechnungen kommt Gallium zum Einsatz, im Experiment Argon. Hier sei noch einmal angemerkt, dass die Messung unter Ar-Beschuss an der GSI aufgenommen wurde, während die C_{60} -Messung in den USA aufgenommen wurde (vorgestellt in Kapitel 4.4).

Die Geschwindigkeitsverteilung unter Ar-Beschuss von Indium fällt in Abbildung 5-7 eindeutig breiter aus als die Thompson-Verteilung für eine Bindungsgeschwindigkeit von $v_B = 2100$ m/s. Während die Abweichung bei kleineren Energien gering ausfällt, scheint die Verteilung hin zu höheren Energien doch wesentlich breiter. Diese generelle Abweichung der Geschwindigkeitsverteilung unter 5 keV Ar-

Beschuss von der Thompson-Verteilung erscheint zunächst unerwartet, denn für einen ähnlichen Energiebereich monoatomarer Projektile und ein metallisches Probensystem wurde die Thompson-Verteilung entwickelt. Mögliche Gründe sollen in den nächsten Absätzen diskutiert werden.

Abweichungen von der Thompson-Verteilung wurden für kleine kinetische Sekundärneutralteilchenenergien bereits zuvor für 5 und 10 keV Gold-Beschuss von Indium gemessen [61]. Dort wird jedoch auch darauf verwiesen, dass solche Abweichungen vor allem bei höheren Beschussenergien und schwereren Primärionen zu erwarten sind, während in dieser Arbeit 5 keV Ar-Primärionen verwendet werden. Für den Bereich höherer kinetischer Energien der Sekundärneutralteilchen sei auf die Simulationen in Kapitel 4.5.7 verwiesen. Dort wurde erarbeitet, dass ein fehlendes Abfallen der mit der Laser-Delay-Methode gemessenen Geschwindigkeitsverteilungen durch die Geometrie des Experiments erklärt werden kann. Weiterhin steigt die Messunsicherheit mit steigender Geschwindigkeit. So liegt die Messunsicherheit in dem Geschwindigkeitsbereich ab 6000 m/s bei über 1000 m/s, und kann somit auch zu der Erklärung des abweichenden Kurvenverlaufes beitragen.

Geschwindigkeits- bzw. Energieverteilungen von neutralen zerstäubten Indiumatomen unter monoatomarem keV-Beschuss wurden bereits zuvor gemessen [39, 61, 100, 106, 107, 143]. In Abbildung 5-8 werden einige dieser Verteilungen gezeigt und der in dieser Arbeit gemessenen Geschwindigkeitsverteilung unter 5 keV Ar-Beschuss gegenübergestellt. Abgebildet sind dort Verteilungen von Ma et al. [100], Staudt et al. [106], Samartsev et al. [61, 107] und M. Sevim [143]. Erwähnt sei an dieser Stelle, dass auch Craig et al. Geschwindigkeitsverteilungen von zerstäubten Indium Sekundärteilchen zustandsselektiv vermessen haben [147]. Dabei haben Indiumatome im Grundzustand eine höhere Energie als solche, die durch dissoziative Ionisation zum Beispiel aus In-Dimeren entstanden sind. Letztere können bei der nicht-zustandsselektiven Messung für vermehrte Anteile kleiner Geschwindigkeiten sorgen. Auch von M. Herder wurden Geschwindigkeitsverteilungen unter 4 keV Ar-Beschuss gemessen [19], für die eine Thompson-Verteilung für eine Bindungsenergie von 2.5 eV passend erschien, wobei die gemessene Verteilung eine Verbreiterung im Vergleich zur Thompson-Verteilung vor allem im Bereich kleiner Energien zeigt.

Die Verteilungen in Abbildung 5-8 zeigen alle ein Maximum an einer ähnlichen Position im Bereich von etwas über 2000 m/s. Dabei unterscheidet sich die Breite der Geschwindigkeitsverteilungen jedoch zum Teil, so ist die Verteilung von Samartsev et al. schmaler als die anderen Verteilungen. Im Bereich hoher Geschwindigkeiten ist hingegen klar ersichtlich, dass die in dieser Arbeit bestimmte Verteilung einen verlangsamten Abfall zeigt und hohe Geschwindigkeiten somit tendenziell überschätzt. Mögliche Gründe dafür wurden mit den Simulationen in Kapitel 4.5.7 und dem im Bereich hoher Geschwindigkeiten größer werdendem Fehler bereits zuvor diskutiert. Besonders der Einfluss der Winkelverteilung, welche mit den Simulationen diskutiert wurde, scheint in dieser Arbeit einen größeren Einfluss auszumachen als in vorangegangenen. Grund dafür ist zumindest zu einem Teil auch die Laserposition. Der Laser befand sich bei den hier durchgeführten Messungen vergleichsweise nah an der Probe, was, in Kombination mit dem vergleichsweise großem Beschussfleck von 1 mm, für eine größere Beeinflussung der Messung durch die Emissionswinkelverteilung sorgt (vgl. Kapitel 4.5.7). Dies lässt sich bei den Messungen an der GSI jedoch nicht vermeiden, da dort aufgrund der allgemein geringen Signale und der geringen Repetitionsfrequenz in Kombination mit der begrenzten Strahlzeit keine höhere Laserposition gewählt werden konnte, ohne die benötigte Messzeit noch weiter zu verlängern oder zu verrauschte Signale zu messen. Generell zeigt sich jedoch, dass alle Methoden im Bereich vor allem im Bereich kleiner und mittlerer Geschwindigkeiten vergleichbare Verteilungen liefern. Ein weiterer möglicher Einflussfaktor kann die Temperatur der In-Probe sein, welche sich bei den Experimenten an der GSI möglicherweise aufgeheizt hat und so einen Teil der Abweichungen erklären könnte.

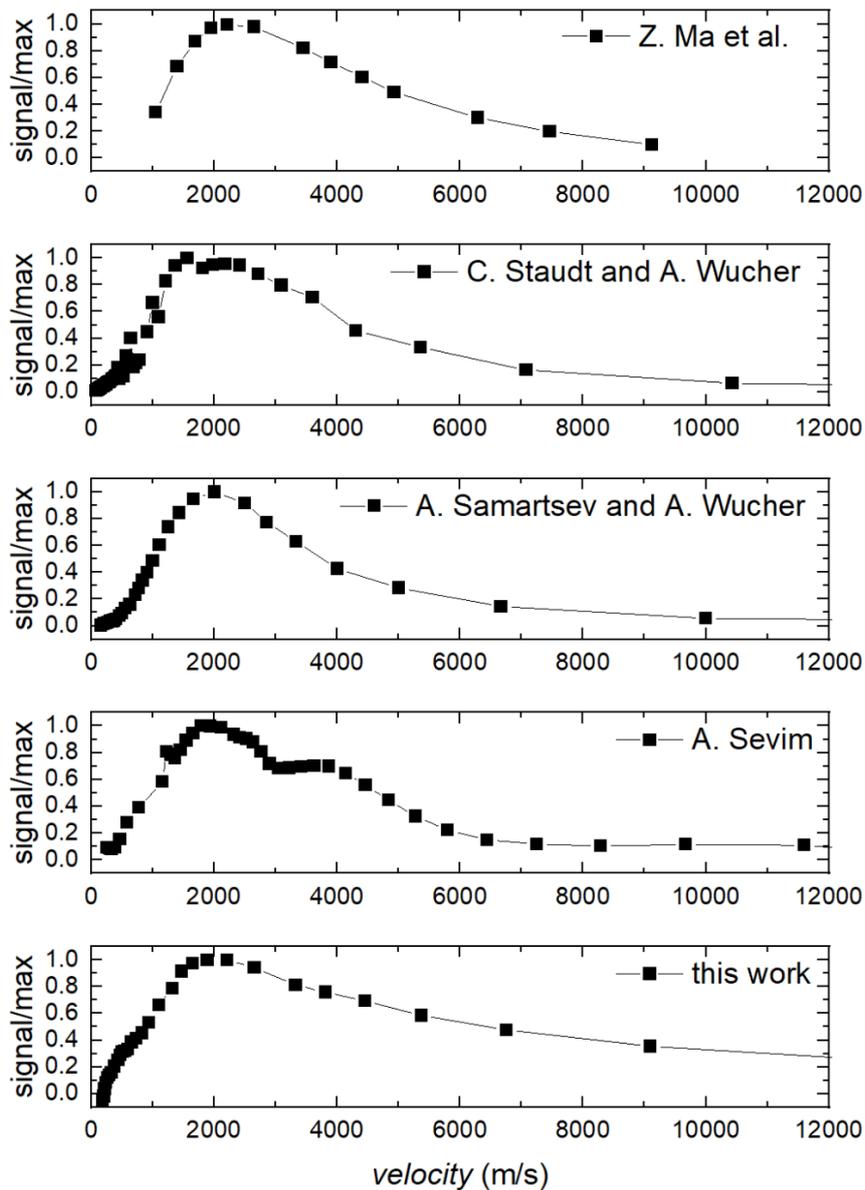


Abbildung 5-8: Geschwindigkeitsverteilungen zerstäubter neutraler In-Atome. Gegenübergestellt sind gemessene Geschwindigkeitsverteilungen von Ma et al. (4 keV Ar, Photoionisation mit 6.4 eV) Staudt et al. (15 keV Xe, Photoionisation mit 6.4 eV), Samartsev et al. (5 keV Au, Photoionisation mit 6.4 eV) und M. Sevim (5 keV Ar, Photoionisation mit 7.9eV) [100, 106, 107, 143], sowie das entsprechende Ergebnis aus dieser Arbeit (5 keV Ar, Hochfeld-Photoionisation, Datensatz aus Abbildung 5-7). Für die ersten drei Messungen wurde die Extraction-Delay-Methode verwendet, während für die letzten beiden die Laser-Delay-Methode angewendet wurde.

Abschließend sei hier noch einmal erwähnt, dass für die Messungen der Geschwindigkeitsverteilungen in Abbildung 5-8 sehr unterschiedliche Ionisationslaser zum Einsatz kamen. So wurde von Z. Ma, A. Samartsev und C. Staudt jeweils Einphotonenionisation mit einer Photonenenergie von 6.4 eV zur Ionisation der neutralen In-Atome genutzt, während von A. Sevim eine Photonenenergie von 7.9 eV eingesetzt wurde und in dieser Arbeit die Hochfeld-Ionisation mit dem IR-Laser. Dabei liefern alle Vorgehensweise vergleichbare Geschwindigkeitsverteilungen mit ähnlichen Maxima, was bedeutet, dass die verschiedenen Ionisationsprozesse keinen oder nur geringen Einfluss auf die gemessenen Verteilungen haben.

5.3 Vergleich der unter MeV- und keV-Beschuss bestimmten Geschwindigkeitsverteilungen

In diesem Kapitel soll als Hauptziel dieser Arbeit der Vergleich zwischen den Geschwindigkeitsverteilungen der zerstäubten Sekundärneutralteilchen unter MeV- und keV-Beschuss für verschiedene Probensysteme realisiert werden. Es wird zunächst Indium als Beispiel für ein Metall untersucht, gefolgt von Bismut, einem Halbmetall. Anschließend werden die Geschwindigkeitsverteilungen von Natriumchlorid, einem Salz, und Coronen, einem organischen Molekül, betrachtet. Die Gründe für die Wahl dieser Probensysteme wurden bereits in Kapitel 1 diskutiert.

5.3.1 Metalle: Indium

In diesem Teilkapitel wird das Metall Indium als Probensystem untersucht. Geschwindigkeitsverteilungen von Indium unter C_{60} -keV-Beschuss wurden bereits in den Kapiteln 4.3 und 4.4 für 20 keV C_{60} -Beschuss gezeigt. Zusätzlich wurde in Kapitel 5.2.2 der Einfluss des verwendeten keV-Projektils betrachtet. Nun soll auch der MeV-Beschuss im direkten Vergleich mit 5 keV Ar-Beschuss untersucht werden. Dafür werden zunächst die gemessenen Geschwindigkeitsverteilungen gezeigt, anschließend findet eine Bewertung und Interpretation dieser Messergebnisse statt. Zuletzt soll noch der Einfluss der Geschwindigkeitsverteilungen auf gemessene Zerstäubungsausbeuten betrachtet werden.

5.3.1.1 Gemessene Geschwindigkeitsverteilungen

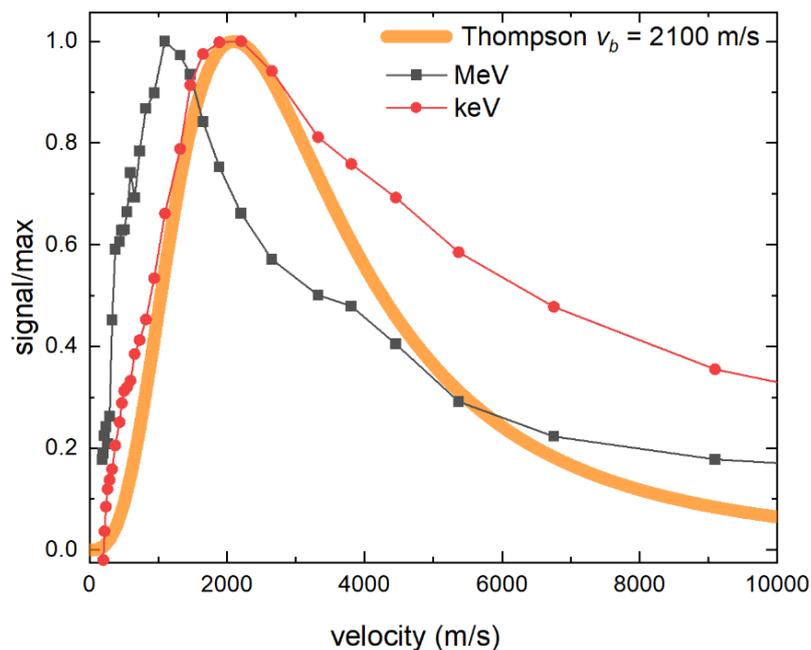


Abbildung 5-9: Normierte Geschwindigkeitsverteilung zerstäubter neutraler In-Atome beim Beschuss einer sauberen Indiumoberfläche mit 5 keV Ar- und 946 MeV Au^{26+} -Ionen (rot bzw. schwarz). Die Messungen wurden gleichzeitig und in-situ mit der an der GSI in Darmstadt installierten Anlage aufgenommen, wobei die Neutralteilchen in beiden Fällen mit demselben IR-Laser unter identischen Bedingungen ionisiert wurden. Orange eingezeichnet ist zum Vergleich die bereits bekannte Thompson-Verteilung für eine Bindungsgeschwindigkeit von $v_B = 2100$ m/s. Gezeigt ist die Messreihe M27, die auch im Anhang in Abbildung 8-5 und Abbildung 8-6 zu sehen ist. Die zugehörigen Laser-Delay-Verläufe sowie die verwendeten Glättungen sind ebenfalls im Anhang in Abbildung 8-13 zu finden.

Abbildung 5-9 zeigt die Emissionsgeschwindigkeitsverteilung zerstäubter neutraler Indiumatome unter 5 keV Ar- und 4.8 MeV/u Au^{26+} -Beschuss, wobei der IR-Laser zur Nachionisation verwendet wurde. Für den Signalverlauf werden die beiden Indium-Isotope (^{113}In und ^{115}In) zusammen betrachtet. Die

Messreihe wurde als charakteristische Messung ausgewählt, um die Unterschiede in den Geschwindigkeitsverteilungen zu visualisieren. Weitere Geschwindigkeitsverteilungen, sowie eine Diskussion der Reproduzierbarkeit, finden sich im Anhang in Kapitel 8.5.2. Man erkennt in Abbildung 5-9 eindeutig eine Verschiebung der MeV-Verteilung (schwarz) hin zu kleineren Geschwindigkeiten im Vergleich zur keV-Verteilung (rot) und der Thompson-Verteilung für die Bindungsgeschwindigkeit von $v_B = 2100$ m/s (orange).

5.3.1.2 Interpretation der Messergebnisse

Der Vergleich der Kurven in Abbildung 5-9 erfolgt zunächst qualitativ, eine quantitative Auswertung der Geschwindigkeitsverteilungen findet im nächsten Teilkapitel statt. Abbildung 5-9 zeigt eindeutig, dass das Maximum der MeV-induzierten Geschwindigkeitsverteilung deutlich hin zu kleineren Geschwindigkeiten verschoben ist. Während die keV-Daten sich relativ gut durch theoretische Modelle beschreiben lassen, stehen für den MeV-Beschuss generell nur wenige Modelle zur Verfügung. Noch weniger Modelle und auch Rechnungen finden sich, wenn explizit nach den Geschwindigkeitsverteilungen der zerstäubten Teilchen unter MeV-Beschuss gefragt ist. Ein möglicher Ansatz, um die MeV-Festkörperwechselwirkung durch Computersimulationen zu beschreiben, wurde bereits in Kapitel 2.2.6 vorgestellt [63]. Hier wurde die Teilchenemission unter MeV-Beschuss simuliert, indem Atomen innerhalb eines aufgeheizten Zylinders um den Eintrittsort bzw. die Spur des Projektilions in einem Kristall eine Energie zugeordnet wurde. Die Ausbreitung dieser Energie im Rest des Kristalls wurde dann mittels Molekulardynamiksimulation betrachtet. Besonderes Augenmerk wurde auf die während der Energieumordnung zerstäubten Teilchen gelegt. Diese wurden unter anderem auf ihre kinetische Energie hin untersucht. Abbildung 5-10 zeigt das Ergebnis einer solchen Simulation [148].

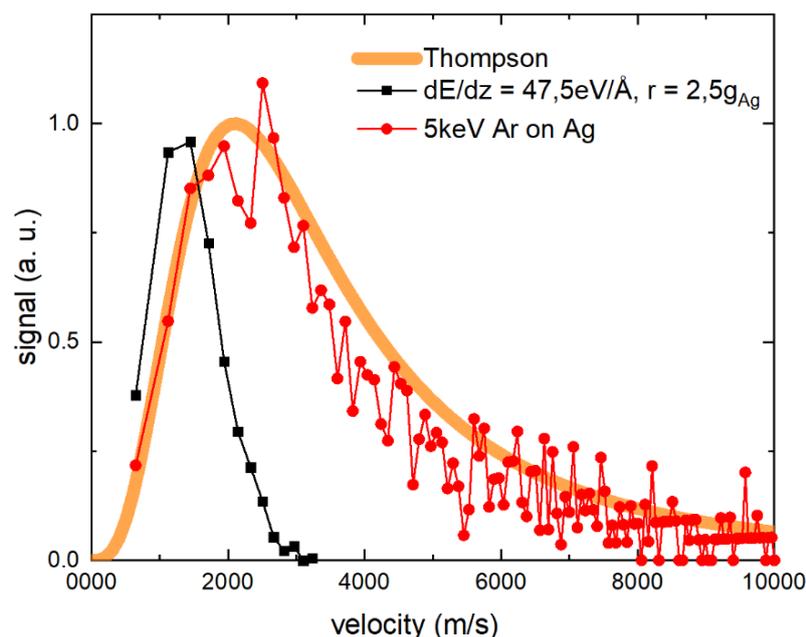


Abbildung 5-10: MD-Simulation der Teilchenemission bei Beschuss einer Silber-Probe. Zum einen für 5 keV Argon-Beschuss (rot), wobei zum direkten Vergleich auch die zuvor verwendete Thompson-Verteilung für eine Bindungsgeschwindigkeit von $v_B = 2100$ m/s in orange dargestellt ist. Zum anderen wird der Emissionsprozess unter MeV-Beschuss simuliert, indem ein Zylinder (Radius von 2,5-Silber-Gitterkonstanten) an Teilchen eine gewisse Energiedichte ($47.5 \text{ eV}/\text{Å}$) zugewiesen bekommt, um dann die Energie- und Teilchenpropagation zu simulieren. Das Ergebnis in Bezug auf die Geschwindigkeitsverteilung ist schwarz dargestellt. Die Daten stammen aus [148].

Zur Gegenüberstellung ist zusätzlich das Ergebnis einer herkömmlichen MD-Simulation des Beschusses von Silber mit Argonatomen mit einer Energie von 5 keV unter senkrechter Inzidenz eingezeichnet. Dabei wurden die Wechselwirkungen von Projektil und Festkörper mit parametrisierten Wechselwirkungspotentialen beschrieben und die Bewegung der einzelnen Atome simuliert, wobei für den Silber-Festkörper dieselben Potentiale verwendet wurden, wie für die Simulation des MeV-Beschusses. Für den keV-Bereich zeigt sich eine relativ gute Übereinstimmung der schon zuvor gezeigten Thompson-Verteilung für eine Bindungsgeschwindigkeit von $v_B = 2100$ m/s mit dem berechneten Verlauf für den Beschuss von Silber mit Argon. Damit zeigt sich auch eine gute Übereinstimmung mit den zuvor vorgestellten (gemessenen) Geschwindigkeitsverteilungen zerstäubter neutraler Indiumatome, und auch die Maxima der gemessenen und berechneten Verteilungen sind vergleichbar. Die MeV-induzierte (berechnete) Geschwindigkeitsverteilung ist im Vergleich zu der keV-Verteilung klar zu kleineren Emissionsgeschwindigkeiten hin verschoben. Das Maximum liegt etwas über 1000 m/s. Damit zeigt sich auch hier eine relativ gute Übereinstimmung mit dem Maximum der (gemessenen) MeV-induzierten Geschwindigkeitsverteilung für zerstäubte neutrale Indiumatome.

Eine so gute Übereinstimmung wäre allerdings nicht zwangsläufig zu erwarten, da es sich um unterschiedliche Proben handelt. Einerseits um eine Indium-Probe bei den experimentellen Messreihen, andererseits eine Silber-Probe bei den Rechnungen. Nutzt man die Sublimationsenergie als Indikator für die Oberflächenbindungsenergie, so wäre im keV-Bereich eine zu etwas höheren Geschwindigkeiten hin verschobene Geschwindigkeitsverteilung für Silber zu erwarten, da dessen Sublimationsenergie etwas größer ist [136]. Das zeigen auch Experimente, welche Energieverteilungen vermessen und diese mit der Thompson-Formel vergleichen. Für eine Silber-Probe wurde experimentell beispielsweise eine Oberflächenbindungsenergie von 3.0 eV von Wucher et al. gemessen [108], was einer Bindungsgeschwindigkeit von ungefähr 2300 m/s entspricht. Dabei wurde jedoch festgehalten, dass die Daten Abweichungen zu anderen Experimenten aufweisen. Für Indium wurde in [61] hingegen eine Oberflächenbindungsenergie von 2.3 eV gemessen. Das entspricht einer Bindungsgeschwindigkeit von etwa 2000 m/s. Somit wäre durchaus ein sichtbarer Unterschied zu erwarten gewesen, auch wenn die Abweichung im Bereich von nur 15 Prozent bezogen auf das Maximum der Geschwindigkeitsverteilung liegt. Zur Referenz: die Thompson-Verteilung für die Bindungsgeschwindigkeit von $v_B = 2100$ m/s (jeweils orange eingezeichnet) entspricht für Indium 2.6 eV und für Silber 2.5 eV. Bezogen auf die experimentell bestimmten Oberflächenbindungsenergien liegt die von Indium bei den hier vorgestellten Messungen also etwas höher, während die für die Silber-Rechnungen etwas niedriger liegt.

Was unabhängig von den absoluten Geschwindigkeitswerten betrachtet werden kann, ist die reine Verschiebung der MeV- zur keV-Verteilung. Die hier vorliegende gute Übereinstimmung in dieser Hinsicht zeigt, dass Experiment und Simulation sehr vergleichbare Ergebnisse liefern. Generell würde man bei einem idealen Metall davon ausgehen, dass die Anregungsenergie zu schnell wegtransportiert wird, so dass das Gitter nicht heiß genug wird. Eine Möglichkeit zur Erklärung wäre, dass hier tatsächlich kleine Indiumoxidkörner zerstäubt werden. Diese wird unterstützt durch die Beobachtung, dass auch nach stundenlanger Reinigung der Oberfläche durch keV-Ionenbeschuss immer noch Oxidcluster, wie zum Beispiel In_2O im MeV-induzierten Massenspektrum zu sehen sind, während unter keV-Beschuss nur In-Atome und In-Cluster nachweisbar sind (vgl. [39]). Das ist vor allem vor dem Hintergrund interessant, dass diese Anregung der Oxidzentren dann für vergleichbare Anregungen sorgen, wie in den Simulationen, in denen ein reines Metall zylinderförmig angeregt wird und somit die Problematik des Energietransportes von der Anregung der Elektronen ins Gitter umgangen wird.

5.3.1.3 Auswirkung der Geschwindigkeitsverteilung auf gemessene Zerstäubungsausbeuten

Wie in Kapitel 1 beschrieben ist über die partielle Zerstäubungsausbeute Y_m der unterschiedlichen Teilchen unter SHI-Beschuss nur wenig bekannt. Untersuchungen in der Hinsicht beziehen sich vor allem auf die gesamte Zerstäubung (Masse/Ioneneinschlag) oder auf Sekundärionen. Um Informationen darüber hinaus zu gewinnen, ist die massenaufgelöste Neutralteilchenanalyse notwendig, wie sie in dem hier verwendeten Aufbau eingesetzt wird (vgl. Kapitel 3.1). Nach Formel (2-47) gilt für das gemessene Signal der Neutralteilchen dabei unter DC-Ionenbeschuss:

$$S_m \propto I_p \cdot Y_m \cdot \alpha_m^0 \cdot f(\theta, \varphi) \cdot \Delta\Omega \cdot T \cdot \int_0^\infty \frac{f(v)}{v} dv \quad (5-1)$$

Beim direkten Vergleich von keV- und MeV-Beschuss sind α_m^0, T (vgl. Kapitel 4.5.7) und $\Delta\Omega$ gleich und es folgt:

$$\frac{S_m^{MeV}}{S_m^{keV}} = \frac{I_p^{MeV}}{I_p^{keV}} \cdot \frac{f^{MeV}(\theta, \varphi)}{f^{keV}(\theta, \varphi)} \cdot \frac{\langle v^{-1} \rangle^{MeV}}{\langle v^{-1} \rangle^{keV}} \quad (5-2)$$

Die Beschussströme I_p können vergleichsweise einfach gemessen werden. Nimmt man dann die Winkelverteilungen in 1. Näherung als kosinusförmig oder allgemein gleich an (diese Annahme wurde in Kapitel 4.5 diskutiert), bleiben die Unterschiede in der Geschwindigkeitsverteilung, welche in dieser Arbeit untersucht werden sollen. Winkelverteilungen des gesamten zerstäubten Materials kann man recht einfach messen (vgl. [27, 43]), und in vielen Fällen, wo der zerstäubte Fluss durch eine Teilchenart dominiert wird (In, NaCl, Coronen) entspricht dies dann auch der $f_m(\theta, \varphi)$. Was bisher so nicht gemessen werden konnte, war $f(v)$. Hier wurden zwar Experimente zu Sekundärionen gemacht (vgl. [28-32]), diese sagen aber über die dominierenden Neutralteilchen (vgl. auch Kapitel 5.1) nichts aus. Die $f(v)$ -Bestimmung und vor allem die in-situ Bestimmung von $\langle v^{-1} \rangle^{MeV} / \langle v^{-1} \rangle^{keV}$ stellt daher das zentrale Ziel dieser Arbeit dar und erlaubt nun einen quantitativ(er)en Vergleich gemessener partieller Zerstäubungsausbeuten.

Um die Auswirkung der Geschwindigkeitsverteilung auf die gemessene Zerstäubungsausbeute zu quantifizieren, kann aufgrund der vorherigen Überlegungen also die mittlere inverse Geschwindigkeit von Geschwindigkeitsverteilungen verwendet werden. Dieses Vorgehen wurde bereits zuvor von Franzreb et al. angewendet um SNMS-Signale verschiedener Cluster mit unterschiedlichen Geschwindigkeitsverteilungen vergleichen zu können [149]. Hierbei wird die mittlere inverse Geschwindigkeit unter Berücksichtigung der Verteilungsfläche (da die Verteilungen nicht auf die gleiche Fläche, sondern auf die gleiche Höhe normiert sind) berechnet, um den Einfluss der Geschwindigkeitsverteilungen direkt quantitativ vergleichen zu können. Die entsprechende Formel lautet:

$$\langle v^{-1} \rangle = \frac{\int_0^\infty v^{-1} \cdot f(v) dv}{\int_0^\infty f(v) dv} \quad (5-3)$$

Für die Integration werden im Folgenden immer auch die für die Abbildungen genutzten Geschwindigkeitsbereiche verwendet. So wird vermieden, dass mögliche weit außerhalb des relevanten Bereiches liegende Mess-Artefakte mit berücksichtigt werden, die das Ergebnis verfälschen könnten. Im Falle der zuvor vorgestellten Messreihe M27 ergibt für die von einer sauberen Indium-Probe zerstäubten In-Atome $\langle v^{-1} \rangle^{keV} = 0.36 \text{ s/km}$ und $\langle v^{-1} \rangle^{MeV} = 0.55 \text{ s/km}$. Ohne eine entsprechende Korrektur beim Vergleich der integrierten SNMS-Signale wird die MeV-Zerstäubungsausbeute, basierend auf den hier gemessenen Geschwindigkeitsverteilungen, um den Faktor 1.5 überschätzt.

Vergangene Vergleiche an derselben Anlage für an Indium gemessene SNMS-Spektren zeigten eine Erhöhung des auf den Beschussstrom normierten SNMS-Signals für den MeV-Beschuss. So wurde von Breuer et al. in [23] ein um einen Faktor 17 höheres In^0 -Signal unter 4.8 MeV/u Au^{26+} -Beschuss gemessen im direkten Vergleich zu 5 keV Ar-Beschuss. Wird anstatt des Au-MeV-Projektils ein 4.8 MeV/u $^{48}\text{Ca}^{10+}$ -Projektil verwendet, so zeigt sich hingegen ein geringeres In^0 -Signal unter MeV-Beschuss. Von Herder et al. wurde dann später jedoch eine um den Faktor 1.8 höhere Zerstäubungsausbeute unter 4.8 MeV/u $^{48}\text{Ca}^{10+}$ -Beschuss im direkten Vergleich zu 5 keV Ar-Beschuss bestimmt [39]. Hier wird bereits angeführt, dass die Geschwindigkeitsverteilung einen Einfluss auf die bestimmten Zerstäubungsausbeuten haben kann. Solche Verteilungen für den MeV-Bereich konnten aber zu diesem Zeitpunkt noch nicht bestimmt werden.

Ein Unterschied zwischen Ca- und Au-MeV-Beschuss ist durchaus zu erwarten, da sich auch das elektronische Bremsvermögen um einen Faktor 5 unterscheidet (Tabelle 2-1). Den gemessenen Faktor ~ 10 kann diese Abweichung aber noch nicht erklären. Dementsprechend wäre ein direkter Vergleich der Geschwindigkeitsverteilungen unter Ca- und Au-MeV-Beschuss interessant, um herauszufinden, ob sich die Geschwindigkeitsverteilungen unterscheiden. Ein solcher Vergleich ist hierbei nicht so einfach, da die verschiedenen Projektilen in unterschiedlichen Strahlzeiten zur Verfügung stehen. Daher war dieser Vergleich im Rahmen dieser Arbeit auch aufgrund der sehr begrenzten Strahlzeit nicht möglich für Indium, er wird aber in Kapitel 5.3.3 zumindest für NaCl als Probensystem realisiert.

Geht man von ähnlichen Geschwindigkeitsverteilungen unter Ca- und Au-MeV-Beschuss aus, so würde der in dieser Arbeit bestimmte Korrekturfaktor von 1.5 den von Herder et al. gemessenen Faktor 1.8 fast vollständig erklären. Die Zerstäubungsausbeuten wären also in diesem Fall nahezu identisch für MeV- und keV-Beschuss. Ob und wie sich die Geschwindigkeitsverteilungen unter Ca- und Au-MeV-Beschuss wirklich unterscheiden, müsste in zukünftigen Experimenten untersucht werden. Aufgrund des hier untersuchten 4.8 MeV/u Au^{26+} -Beschuss im direkten Vergleich zu 5 keV Ar-Beschuss lässt sich allerdings festhalten, dass die unterschiedlichen Geschwindigkeitsverteilungen den von Breuer et al. [23] gemessenen Faktor von 17 lediglich zu einem kleinen Teil erklären, es bleibt also weiterhin ein Unterschied einer Größenordnung in der Zerstäubungsausbeute neutraler Indiumatome unter MeV-Beschuss im Vergleich zum keV-Beschuss.

Warum die Unterschiede in der Zerstäubungsausbeute nicht immer reproduzierbar erscheinen, soll im folgenden Abschnitt kurz beschrieben werden. Indium ist ein Metall mit einer guten Leitfähigkeit, weshalb aufgrund vergangener Beobachtungen und Rechnungen davon ausgegangen wird, dass es nicht effektiv unter Electronic-Stopping-Bedingungen zerstäubt. Somit wird, wie zuvor beschrieben, vermutet, dass die MeV-Zerstäubung stark von nativen Oxidzentren im Material abhängt (vgl. [39]). Auch der keV-Signalverlauf ist nicht unabhängig von der Oxidbedeckung. Wird eine native Indium-Probe nach und nach durch Ionenbeschuss gereinigt, so zeigt sich, dass unter keV-Beschuss die Indiumoxid-Signale mit der Zeit abnehmen, während die In^0 -Neutralteilchen zunehmen. Unter MeV-Beschuss hingegen sinkt das In^0 -Signal mit der Beschusszeit [39]. Aus den entgegengesetzten Verläufen unter keV- und MeV-Beschuss ist sofort ersichtlich, dass das MeV/keV-Zerstäubungsverhältnis direkt von dem Zeitpunkt bzw. dem vorangegangenen Ionenbeschuss der Probe abhängt. Somit muss sichergestellt werden, dass die Messungen zu einem definierten Zeitpunkt, also beispielsweise dem Steady State nach Abtragen der oberflächlichen Oxidschicht, durchgeführt werden. Zusätzlich sind zu dem Zeitpunkt auch die jeweiligen Geschwindigkeitsverteilungen relevant. Interessant wäre dabei auch, ob sich das Verhältnis der mittleren inversen Geschwindigkeiten ändert, abhängig davon, wie stark die Oxidbedeckung ist. Messungen unter keV-Beschuss haben bereits zuvor gezeigt, dass die Oxidbedeckung einer Probe die Geschwindigkeitsverteilungen beeinflussen kann. So wurde für den Beschuss von Chrom mit Argon gezeigt, dass sich die Geschwindigkeitsverteilung für steigende Oxidbedeckungen hin zu größeren Geschwindigkeiten verschiebt [34]. Als Erklärungsansatz wird dabei

unter anderem die sich durch die Oxidbedeckung ändernde Oberflächenbindungsenergie genannt. Ein solcher Vergleich konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht durchgeführt werden. Grund hierfür ist, dass bereits durch eine einzelne Laser-Delay-Messreihe die Oxidschicht weitestgehend abgetragen ist. Geringere Argon-Ionenströme könnten hier helfen, verschlechtern dann allerdings auch das Signal-Rausch-Verhältnis so weit, dass nur schwer Geschwindigkeitsverteilungen zu bestimmen sind.

Die hier vorgestellten Geschwindigkeitsverteilungen wurden nach vorangegangenen Messungen aufgenommen, und im keV-Spektrum ist kein signifikantes Oxid signal mehr zu sehen. Im Messverlauf ändert sich das keV-Signal auch nicht mehr nennenswert. Daher kann davon ausgegangen werden, dass sie sich zumindest unter keV-Beschuss im Steady State befinden. Unter MeV-Beschuss, wo vermutlich auch tiefere Oxidzentren zerstäubt werden, ist weiterhin eine leichte Veränderung im Signalverlauf zu beobachten. Diese ist im Rahmen der zur Verfügung stehenden Zeit für die Messungen nicht vollständig zu verhindern. Ein Grund hierfür ist möglicherweise, dass tiefer liegende Oxidzentren nur mit MeV- und nicht mit keV-Beschuss entfernt werden können. Denn der keV-Beschuss erreicht aufgrund seiner geringeren Eindringtiefe (vgl. Abbildung 2-2) nur oberflächliches Oxid.

Für die Untersuchung der Geschwindigkeitsverteilungen zerstäubter neutraler Indiumatome kann festgehalten werden, dass eine klare Verschiebung der MeV-induzierten Verteilung hin zu kleineren Geschwindigkeiten im Vergleich zu der keV-induzierten Geschwindigkeitsverteilung beobachtet werden kann. Diese Verschiebung weist eine gute Übereinstimmung mit Computersimulationen an einer anderen Metallprobe (Silber) auf, was dem Ergebnis zusätzliche Glaubwürdigkeit verleiht. Bezogen auf die Zerstäubungsausbeuten bedeutet diese Verschiebung der Geschwindigkeitsverteilung keine Größenordnung in der $\langle v^{-1} \rangle$ -Korrektur, wohl aber einen Faktor von 1.5 beim direkten Vergleich von keV- zu MeV-Beschuss. Dabei muss aber auch berücksichtigt werden, dass der Betrachtungszeitpunkt im Säuberungsprozess der Probe, beziehungsweise die Probenreinheit, von entscheidender Bedeutung sind. Hier wäre eine Untersuchung zu Zeitpunkten unterschiedlicher Probenreinheit interessant, allerdings auch schwer umsetzbar.

5.3.2 Halbmatalle: Bismut

In diesem Teilkapitel wird das Halbmetall Bismut als Probensystem betrachtet. Es soll der MeV-Beschuss im direkten Vergleich mit 5 keV Ar-Beschuss untersucht werden. Dafür werden zunächst die gemessenen Geschwindigkeitsverteilungen gezeigt, anschließend findet eine Bewertung und Interpretation dieser Messergebnisse statt. Zuletzt soll noch der Einfluss der gemessenen Geschwindigkeitsverteilungen auf gemessene Zerstäubungsausbeuten betrachtet werden.

5.3.2.1 Gemessene Geschwindigkeitsverteilungen

Abbildung 5-11 zeigt die Geschwindigkeitsverteilungen von zerstäubten neutralen Bismutatomen unter 5 keV Ar- und unter 4.8 MeV/u $^{197}\text{Au}^{26+}$ -Beschuss, wobei der IR-Laser zur Nachionisation verwendet wird. Die keV-induzierte Verteilung zeigt eine relativ gute Übereinstimmung mit einer Thompson-Verteilung für eine Bindungsgeschwindigkeit von $v_B = 1300$ m/s, was einer Oberflächenbindungsenergie von 1.8 eV entsprechen würde. Im Vergleich zu der keV-induzierten Geschwindigkeitsverteilung ist eine deutliche Verschiebung der MeV-Kurve hin zu kleineren Geschwindigkeiten zu erkennen. Das Maximum der keV-Kurve liegt ungefähr bei 1300 m/s, während das Hauptmaximum der MeV-Verteilung ungefähr bei 350 m/s liegt. Die MeV-Verteilung zeigt zudem noch einen niedrigeren Nebenpeak im Bereich von 1000 m/s. Das Hauptmaximum lässt sich dabei gut mit der im nächsten Teilkapitel diskutierten Formel (5-4) für Spike-Bedingungen beschreiben (grün eingezeichnet). Im Anhang 8.5.3 finden sich zudem die Ergebnisse einer weiteren Messreihe, welche die Reproduzierbarkeit der Messung demonstrieren.

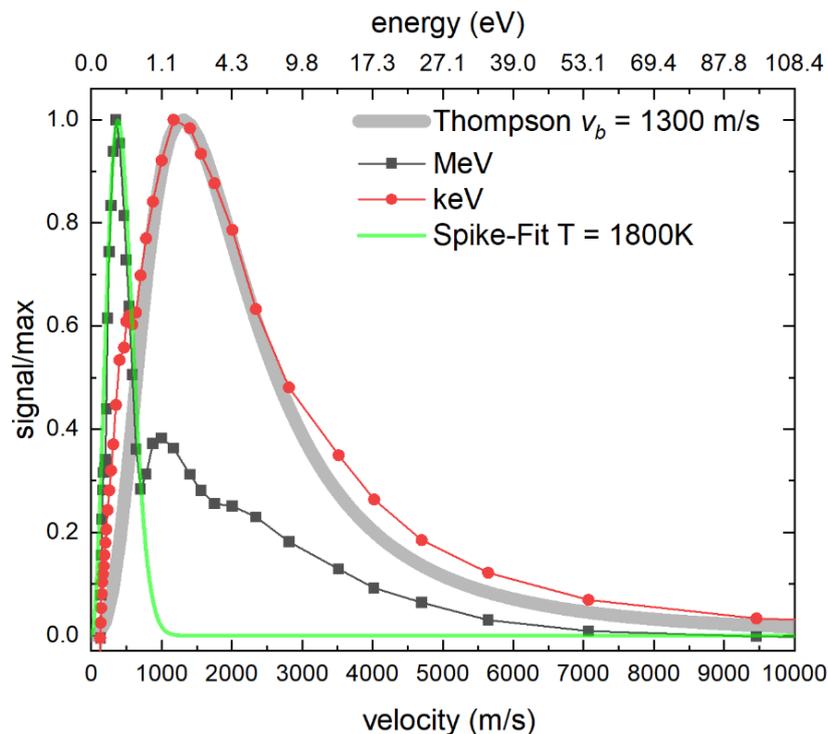


Abbildung 5-11: Normierte Geschwindigkeitsverteilung zerstäubter neutraler Bi-Atome beim Beschuss einer sauberen Bismutoberfläche mit 5 keV Ar- und 946 MeV Au^{26+} -Ionen (rot bzw. schwarz). Die Messungen wurden gleichzeitig und in-situ mit der an der GSI in Darmstadt installierten Anlage aufgenommen, wobei die Neutralteilchen in beiden Fällen mit demselben IR-Laser unter identischen Bedingungen ionisiert wurden. Grau eingezeichnet ist zum Vergleich die bereits bekannte Thompson-Verteilung für eine Bindungsgeschwindigkeit von $v_B = 1300$ m/s. Grün eingezeichnet ist zudem eine Verteilung gemäß Formel (5-4) für eine Temperatur von 1800 K. Die zugehörigen Laser-Delay-Verläufe sowie die verwendeten Glättungen sind im Anhang in Abbildung 8-14 zu finden.

5.3.2.2 Interpretation der Messergebnisse

Die keV-induzierte Geschwindigkeitsverteilung zeigt eine relativ gute Übereinstimmung mit einer Thompson-Verteilung mit der angenommenen Oberflächenbindungsenergie von 1.8 eV. Diese liegt im zu erwartenden Bereich, vor allem im direkten Vergleich zu den Indium-Messungen von zuvor. Denn die Sublimationsenergie von Bismut ist geringer als die von Indium (2.15 eV bzw. 2.6 eV [136]), genauso wie auch die angenommene Energie für die Thompson-Verteilung für Bismut geringer ist als die der Thompson-Verteilung von Indium.

Im MeV-Bereich zeigt der Verlauf der Geschwindigkeitsverteilung einen eindeutigen Peak im Bereich von 350 m/s, was einer kinetischen Energie von ungefähr 0.13 eV entspricht. Zusätzlich zeigt sich ein weiterer, kleinerer Peak im Bereich von 1000 m/s, was einer kinetischen Energie von ungefähr 1.1 eV entspricht. Mögliche Ursachen für diese deutlich verschobene Geschwindigkeitsverteilung, vor allem des Maximums, sollen im Folgenden diskutiert werden. Dabei soll auf drei Erklärungsansätze eingegangen werden: Einmal die mögliche Auswirkung von tiefer liegenden Oxidzentren, anschließend ein effektiver Spike-Übergang, ähnlich wie er im keV-Bereich beobachtet wird, und zuletzt thermische Effekte.

Genau wie bei Indium zeigt sich also auch hier ein deutlicher Unterschied in den Geschwindigkeitsverteilungen. Dabei kann auch hier nicht ausgeschlossen werden, dass tiefer liegende Oxidkörner einen Anteil an der MeV-induzierten Zerstäubung haben, da der keV-Beschuss die Probe zunächst oberflächlich säubert und tiefer liegende Oxidzentren werden nur von dem MeV-Beschuss erreicht. Wird in diesen Zentren konzentriert Energie deponiert, so könnten auch kleine Probenvolumina einen großen Anteil an der Zerstäubung haben.

Wie zuvor beschrieben, wurden von Samartsev et al. Experimente bezüglich des Übergangs von der linearen Stoßkaskade zum Spike-Regime durchgeführt, wo der Beschuss von Indium mit 5 bzw. 10 keV Au_m (m = 1,2,3) untersucht wurde [61]. Dort zeigte sich bei 5 keV Au₁-Beschuss eine relativ gute Übereinstimmung mit der Thompson-Verteilung (vgl. Kapitel 2.2.1). Für 10 keV Au_{2,3}-Beschuss wird hingegen eine deutliche Verschiebung der Geschwindigkeitsverteilungen zu kleineren Geschwindigkeiten beobachtet (Maximum wandert um ungefähr Faktor 3), welche auf den stattfindenden Spike-Übergang zurückgeführt wird. Zusätzlich zeigt sich, dass die Verteilung beim Übergang zu höheren deponierten Energien deutlich schmaler wird. Ähnliches wird hier auch für den Hauptpeak der MeV-induzierten Verteilung beobachtet. Von Samartsev et al. wurden dabei auch die gemessenen Verteilungen mit theoretischen Modellen verglichen, unter anderem mit einer einfachen Modellform, bei der eine Verteilung unter Spike-Zerstäubungsbedingungen beschrieben wird als eine Maxwell-Boltzmann-Verteilung gemäß

$$f(E) \propto E \cdot \left(-\frac{E}{k_B \cdot T} \right) \quad (5-4)$$

mit Boltzmann-Konstante k_B und Spike-Temperatur T [61, 150]. Umgerechnet in eine Geschwindigkeitsverteilung (vgl. Kapitel 2.7) ist eine solche Verteilung in Abbildung 5-11 für eine Spike-Temperatur von $T \approx 1800$ K eingezeichnet (zum Vergleich: Die Schmelztemperatur von Bismut liegt bei 545 K und die Siedetemperatur bei 1837 K [121]). Sie zeigt eine gute Übereinstimmung mit dem dominanten Peak der MeV-induzierten Verteilung, was auf eine thermische Verteilung der an der Zerstäubung beteiligten Atome hindeutet. So könnte die Zerstäubung zum Teil über ein Aufschmelzen und Verdampfen von Probenmaterial entlang der Ionentracks zurückzuführen sein, was auch zu Beobachtungen der Materialveränderungen unter 5.8 GeV Xe- und 6.5 GeV Ta-Ionenbeschuss von Bismut passt. Hier haben Dufour et al. eine Proben-Temperaturabhängigkeit von beschussinduzierten Trackradien beobachtet, welche mit steigender Probentemperatur größer werden, was durch das Thermal-spike-Modell erklärt werden könnte [151]. Der Anteil der MeV-induzierten Geschwindigkeits-

verteilung bei höheren Geschwindigkeiten deutet hingegen auf eine Atombewegung hin, die zumindest von der Teilchenbewegung her mehr Ähnlichkeiten mit einer linearen Stoßkaskade aufweist.

Bei dem dominanten Peak der MeV-Verteilung im Bereich von $v = 350$ m/s stellt sich allerdings auch die Frage, ob es sich nicht um eine thermische Verteilung bzw. einen großflächigen Schmelzeffekt der Probe handeln könnte. Die möglichen Effekte des Aufheizens wurden bereits zuvor diskutiert, hier zeigte sich, dass für eine Indium-Probe nur eine Akkumulation vieler UNILAC-Ionenpulse eine signifikante Temperaturerhöhung auslösen kann [19]. Bei den hier vorgestellten Verteilungen wurde zumindest sichergestellt, dass sich im Blank-Spektrum, welches immer im Anschluss an die einzelnen MeV-Messungen aufgenommen wurde, keine signifikanten Signale auftauchen. Somit kann ausgeschlossen werden, dass die Probe so weit aufgeheizt wurde, dass sie über einige Millisekunden hinweg Teilchen emittiert. Ob thermische Effekte aber dennoch eine Rolle spielen, kann hier nicht abschließend geklärt werden.

5.3.2.3 Auswirkung der Geschwindigkeitsverteilung auf gemessene Zerstäubungsausbeuten

Zur quantitativen Auswertung der Geschwindigkeitsverteilungen zerstäubter neutraler Bismutatome werden, analog zum vorherigen Kapitel, die mittleren inversen Geschwindigkeiten nach Formel (5-3) bestimmt. Für keV-Beschuss ergibt sich so eine mittlere inverse Geschwindigkeit von 0.68 s/km und für den MeV-Beschuss eine von 1.19 s/km.

Die Auswirkung der Geschwindigkeitsverteilungen auf mittels SNMS gemessene Zerstäubungsausbeuten kann nun erneut über das Verhältnis der mittleren inversen Geschwindigkeiten im MeV-Bereich und keV-Bereich bestimmt werden. Das Verhältnis liegt bei 1.75, und zeigt so eindeutig, dass die MeV-Zerstäubungsausbeute ohne die Berücksichtigung ebenfalls überschätzt werden würde aufgrund der Unterschiede in den Geschwindigkeitsverteilungen.

Für die Untersuchung der Geschwindigkeitsverteilungen zerstäubter neutraler Bismutatome kann festgehalten werden, dass eine klare Verschiebung der MeV-induzierten Verteilung hin zu kleineren Geschwindigkeiten im Vergleich zu der keV-induzierten Geschwindigkeitsverteilung beobachtet werden kann. Dabei zeigt sich eine gute Übereinstimmung des Maximums der MeV-induzierten Verteilung mit einer Maxwell-Boltzmann-Verteilung. Dies deutet auf ein lokales Aufschmelzen entlang der Ionentracks hin, wobei es sich vermutlich nicht um einen globalen, länger anhaltenden Schmelzeffekt handelt, da in den Blank-Spektren keine Bismut-Signale vorhanden sind.

5.3.3 Salze: Natriumchlorid

In diesem Teilkapitel wird das Salz Natriumchlorid als Probensystem betrachtet. Es soll der MeV-Beschuss im direkten Vergleich mit 5 keV Ar-Beschuss untersucht werden. Dafür werden zunächst die gemessenen Geschwindigkeitsverteilungen gezeigt, anschließend findet eine Bewertung und Interpretation dieser Messergebnisse und ein Vergleich der gemessenen Verteilungen mit Literaturwerten statt. Zuletzt soll noch der Einfluss der Geschwindigkeitsverteilungen auf gemessene Zerstäubungsausbeuten betrachtet werden.

5.3.3.1 Gemessene Geschwindigkeitsverteilungen

Abbildung 5-12 zeigt den Vergleich der Geschwindigkeitsverteilungen von zerstäubten neutralen Natriumatomen unter 5 keV Ar⁺- und 4.8 MeV/u ⁴⁸Ca¹⁰⁺-Beschuss. Als Referenz für den keV-Bereich wurde zudem eine Thompson-Verteilung für eine Bindungsgeschwindigkeit von $v_B = 1600$ m/s eingezeichnet, was einer Oberflächenbindungsenergie von 0.3 eV entsprechen würde. Sie zeigt eine relativ gute Übereinstimmung mit den Messdaten. Die MeV-induzierte Verteilung ist im direkten Vergleich zu der keV-induzierten Geschwindigkeitsverteilung deutlich zu kleineren Geschwindigkeiten hin verschoben.

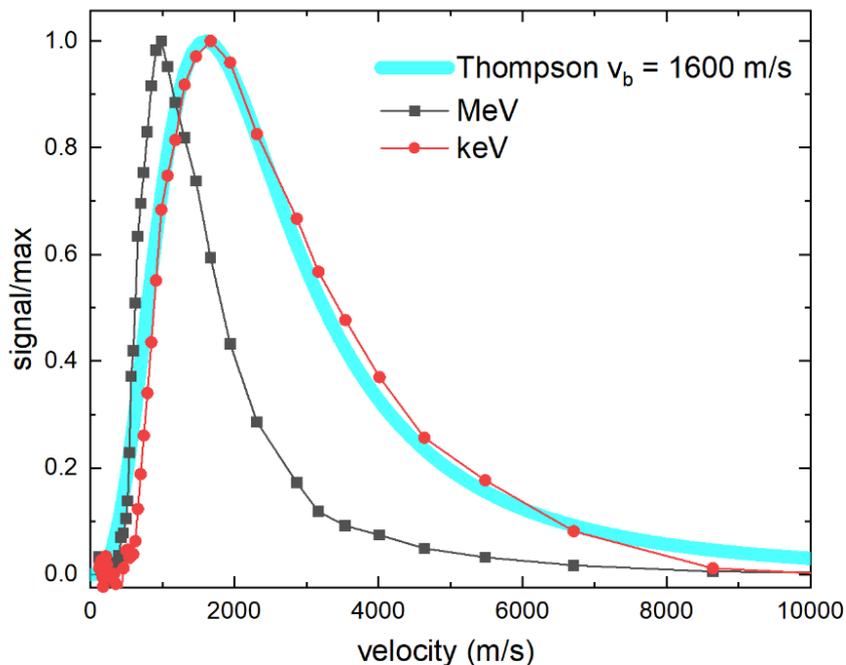


Abbildung 5-12: Normierte Geschwindigkeitsverteilung zerstäubter neutraler Na-Atome beim Beschuss einer sauberen Natriumchlorid-Probe mit 5 keV Ar- und 4.8 MeV/u ⁴⁸Ca¹⁰⁺-Ionen (rot bzw. schwarz). Die Messungen wurden gleichzeitig und in-situ mit der an der GSI in Darmstadt installierten Anlage aufgenommen, wobei die Neutralteilchen in beiden Fällen mit demselben IR-Laser unter identischen Bedingungen ionisiert wurden (1300 nm). Hellblau eingezeichnet ist zum Vergleich die bereits bekannte Thompson-Verteilung für eine Bindungsgeschwindigkeit von $v_B = 1600$ m/s. Die zugehörigen Laser-Delay-Verläufe sowie die verwendeten Glättungen sind im Anhang in Abbildung 8-17 zu finden.

Abbildung 5-13 zeigt erneut den Vergleich der Geschwindigkeitsverteilungen von zerstäubten neutralen Natriumatomen, diesmal unter 5 keV Ar- und 4.8 MeV/u Au²⁶⁺-Beschuss. Als Referenz für den Kiloelektronenvoltbereich wurde wieder eine Thompson-Verteilung für eine Bindungsgeschwindigkeit von 1600 m/s eingezeichnet. Diese zeigt generell eine gute Übereinstimmung mit der entsprechenden gemessenen Geschwindigkeitsverteilung, leichte Abweichungen sind bei höheren Geschwindigkeiten zu erkennen. Hier fällt die gemessene Verteilung

etwas langsamer ab als die Thompson-Verteilung. Auch in diesem Vergleich ist die MeV-induzierte Verteilung im Gegensatz zu der keV-induzierten Geschwindigkeitsverteilung deutlich zu kleineren Geschwindigkeiten hin verschoben. Lila eingezeichnet ist zudem zum direkten Vergleich die Messreihe unter Beschuss mit 4.8 MeV/u $^{48}\text{Ca}^{10+}$ -Ionen aus Abbildung 5-12.

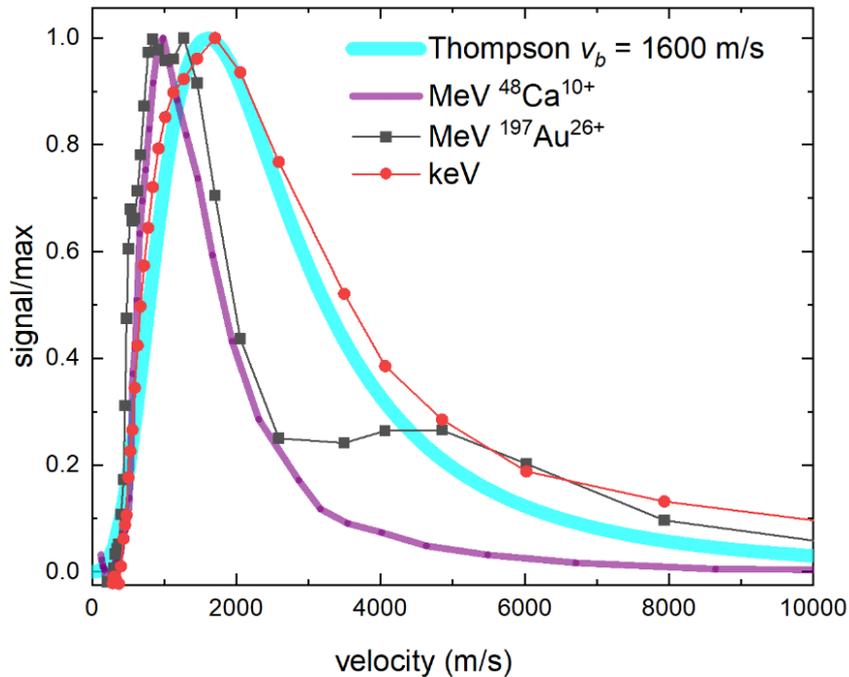


Abbildung 5-13: Normierte Geschwindigkeitsverteilung zerstäubter neutraler Na-Atome beim Beschuss einer sauberen Natriumchlorid-Probe mit 5 keV Ar- und 4.8 MeV/u $^{197}\text{Au}^{26+}$ -Ionen (rot bzw. schwarz). Die Messungen wurden gleichzeitig und in-situ mit der an der GSI in Darmstadt installierten Anlage aufgenommen, wobei die Neutralteilchen in beiden Fällen mit demselben IR-Laser unter identischen Bedingungen ionisiert wurden (800 nm). Hellblau eingezeichnet ist zum Vergleich die bereits bekannte Thompson-Verteilung für eine Bindungsgeschwindigkeit von $v_B = 1600$ m/s. Lila dargestellt ist zum Vergleich die Messreihe mit 4.8 MeV/u $^{48}\text{Ca}^{10+}$ -Ionen aus Abbildung 5-12. Die zugehörigen Laser-Delay-Verläufe sowie die verwendeten Glättungen sind im Anhang in Abbildung 8-18 zu finden.

5.3.3.2 Interpretation der Messergebnisse

Abbildung 5-12 und Abbildung 5-13 zeigen den direkten Vergleich von 5 keV Ar- mit MeV-Beschuss. Bei letzterem sind die Projektile einerseits 4.8 MeV/u Ca^{10+} und andererseits 4.8 MeV/u $^{197}\text{Au}^{26+}$. Betrachtet man zunächst die keV-induzierten Geschwindigkeitsverteilungen beider Messreihen, so passten sie in beiden Fällen relativ gut zu der Thompson-Verteilung für eine Bindungsgeschwindigkeit von 1600 m/s. Dies zeigt die Reproduzierbarkeit der Messmethode. Diese Geschwindigkeit entspricht einer Oberflächenbindungsenergie von 0.3 eV. Damit liegt sie in dem laut Husinsky et al. zu erwartenden Bereich von 0.3-0.7 eV für Alkali-Atome an Alkali-Halogeniden Oberflächen [84]. Auch von Wiens et al. wurden Geschwindigkeitsverteilungen der durch 3.5 keV Ar-Beschuss von Na_2SO_4 -Pulver zerstäubten Sekundärneutralteilchen gemessen [152]. Die Verteilung der Na-Neutralteilchen zeigt dabei ein Maximum bei 1500 m/s. Auch dies stimmt relativ gut mit den hier gemessenen Geschwindigkeitsverteilungen zerstäubter Na^0 -Neutralteilchen unter 5 keV Ar-Beschuss überein, welche ein Maximum bei 1600 m/s zeigen.

Die MeV-induzierten Geschwindigkeitsverteilungen zeigen in beiden Fällen eine deutliche Verschiebung hin zu kleineren Geschwindigkeiten im Vergleich zu den keV-induzierten Verteilungen. Aber auch die MeV-Verteilungen unterscheiden sich untereinander. So ist die Verteilung unter 4.8 MeV/u $^{48}\text{Ca}^{10+}$ -Beschuss schmaler, während die unter 4.8 MeV/u $^{197}\text{Au}^{26+}$ -Beschuss breiter ist und

einen Ausläufer hin zu höheren Geschwindigkeiten besitzt. Dabei zeigen beide Verteilungen ein Maximum im Bereich von 1000 m/s (entspricht ca. 0.1 eV), während nur die Au-Beschuss-induzierte Verteilung einen zusätzlichen Ausläufer im Bereich von 5000 m/s (entspricht ca. 3 eV) aufweist. Ein möglicher Grund könnte der höhere Nuclear-Stopping-Anteil aufgrund der höheren Projektil-Masse unter Au²⁶⁺-Beschuss sein. So könnte mehr Energie direkt an die Atome übertragen werden anstatt zunächst in das elektronische System, und so für höhere kinetische Emissionsenergien sorgen. Um das Verhältnis vom nuklearen zum elektronischen Bremsvermögen abzuschätzen, kann das Programm SRIM verwendet werden [45] (vgl. Kapitel 2.1). Dabei ergibt sich ein Verhältnis von $7 \cdot 10^{-4}$ für Ca-Beschuss und von $19 \cdot 10^{-4}$ für Au-Beschuss. Demnach ist der relative Anteil des nuklearen Bremsvermögens um mehr als einen Faktor 2 höher für Gold-Beschuss, was zumindest zum Teil den dort beobachteten Anteil höherer Geschwindigkeiten in der MeV-induzierten Verteilung erklären könnte. Eine weitere Erklärung für den Ausläufer der Au-induzierten Verteilung hin zu höheren Geschwindigkeiten kann eine Emission der Teilchen im Thermal Spike bei sehr hohen Gittertemperaturen sein. Auch dies wäre möglich, da das elektronische Bremsvermögen unter Au-Beschuss um den Faktor 6 höher ist als bei Ca-Beschuss, was zu einer verstärkten elektronischen Anregung führt.

Für den MeV-Beschuss wurden bereits zuvor unter anderem Messungen von Lenoir et al. an dem Salz Lithiumfluorid durchgeführt [96]. Dort zeigte sich im direkten Vergleich eine schmalere, zu kleinerer Energie hin verschobene Geschwindigkeitsverteilung zerstäubter Li⁺-Sekundärionen für den Beschuss mit 9 MeV/u Ca¹⁷⁺ (schmale Verteilung, Maximum bei ca. 3 eV) im Vergleich zu dem Beschuss mit 17 keV/q Xe²¹⁺ (breite Verteilung, Maximum bei ca. 10 eV). Diese Energien liegen wesentlich höher als die hier gemessenen, spiegeln aber im keV-MeV-Vergleich zumindest die Tendenz wider, wie sie auch bei den hier vorgestellten Verteilungen zu erkennen ist. Weitere Messungen wurden von Martinez et al. unter 630 MeV Ni²⁴⁺-Beschuss durchgeführt [31]. Hier wurde eine Nepheline-Probe ((Na,K)Al₄SiO₄) untersucht und für die Natrium-Sekundärionen wurde eine Energieverteilung im Bereich mit einem Maximum bei 2.4 eV gemessen. Auch das sind deutlich höhere Energien als bei den hier gemessenen Verteilungen, allerdings handelt es sich auch um dünne Schichten eines komplexeren Materials, welche vermessen wurden. Diese sind nicht notwendigerweise mit dem hier vermessenen NaCl-Festkörper zu vergleichen. Betont sei hier noch, dass in beiden Fällen die Energieverteilungen für Sekundärionen bestimmt wurden, welche aufgrund der möglicherweise geschwindigkeitsabhängigen Ionisierungswahrscheinlichkeit nicht unbedingt repräsentativ die Geschwindigkeitsverteilung des insgesamt zerstäubten Materials widerspiegelt.

Die Unterschiede der in dieser Arbeit vorgestellten MeV- und keV-induzierten Geschwindigkeitsverteilungen zerstäubter Natrium-Neutralteilchen soll im nächsten Teilkapitel quantitativ betrachtet werden.

5.3.3.3 Auswirkung der Geschwindigkeitsverteilung auf gemessene Zerstäubungsausbeuten

Die mittlere inverse Geschwindigkeit ergibt sich für den keV-Bereich bei der Messreihe, in der auch der Kalzium-Beschuss betrachtet wurde, zu 0.47 s/km. Für die Messreihe, in der auch der Gold-Beschuss betrachtet wurde, ergibt sie sich zu 0.46 s/km. Das spricht für eine gute Reproduzierbarkeit der keV-induzierten Geschwindigkeitsverteilungen. Für den 4.8 MeV/u $^{48}\text{Ca}^{10+}$ -Beschuss liegt die mittlere inverse Geschwindigkeit bei 0.75 s/km und für den 4.8 MeV/u $^{197}\text{Au}^{26+}$ -Beschuss bei 0.57 s/km. Somit wird das Ca-MeV-Signal im direkten Vergleich zum keV-Signal um den Faktor 1.6 überschätzt bei SNMS-Messungen, während das Au-MeV-Signal lediglich um den Faktor 1.2 überschätzt wird.

Für die Untersuchung der Na-Geschwindigkeitsverteilungen kann festgehalten werden, dass die keV-induzierten Geschwindigkeitsverteilungen bei kleinen und mittleren Geschwindigkeiten eine gute Übereinstimmung mit der Thompson-Verteilung aufweisen. Abweichungen finden sich lediglich im Bereich hoher Geschwindigkeiten, wo auch die Geschwindigkeitsauflösung der Laser-Delay-Methode nachlässt. Die entsprechende Oberflächenbindungsenergie der Thompson-Verteilung liegt in dem laut Husinsky et al. zu erwartenden Bereich für keV-Beschuss. Weiterhin zeigt sich sowohl für Kalzium als auch für Gold als MeV-Primärion eine klare Verschiebung der MeV-Verteilungen hin zu kleineren Geschwindigkeiten im Vergleich zu den keV-induzierten Geschwindigkeitsverteilungen. Abweichungen zwischen den MeV-Verteilungen könnten dabei unter anderem auf den unterschiedlichen Nuclear-Stopping-Anteil zurückzuführen sein.

5.3.4 Organik: Coronen

In diesem Teilkapitel wird das organische Molekül Coronen als Probensystem untersucht, wobei jeweils eine Organikschicht auf einem Silizium-Wafer untersucht wurde. Die Schichtdicke liegt dabei typischerweise im Bereich mehrerer 100 nm. Betrachtet wird das Signal des intakten Moleküls, wobei die Signale solcher Organikproben bereits zuvor von Breuer et al. untersucht wurden [44]. Geschwindigkeitsverteilungen für den keV-Bereich wurden in den USA aufgenommen. Der Beschuss fand hier einerseits mit 20 keV C_{60} und andererseits mit 20 keV $Ar_{\sim 1000}$ statt. Die Geschwindigkeitsverteilungen im MeV-Bereich werden für mehrere Messreihen unter Kalzium-Beschuss betrachtet. Für den direkten Vergleich des Beschusses mit den unterschiedlichen Projektilen werden zunächst die gemessenen Geschwindigkeitsverteilungen gezeigt, anschließend findet eine Bewertung und Interpretation dieser Messergebnisse statt. Zuletzt soll noch der Einfluss der bestimmten Geschwindigkeitsverteilungen auf gemessene Zerstäubungsausbeuten betrachtet werden.

5.3.4.1 Gemessene Geschwindigkeitsverteilungen

Abbildung 5-14 zeigt die Geschwindigkeitsverteilung von Coronen für den Beschuss mit 20 keV C_{60} -Ionen. Die Messreihen wurden, wie bereits die Indium-Messreihen in Kapitel 4.4, in den USA aufgenommen, einmal unter Verwendung der Laser-Delay-Methode (rot) und einmal unter Verwendung der Extraction-Delay-Methode (schwarz). Beide zeigen eine akzeptable Übereinstimmung mit leichten Abweichungen untereinander, vor allem im Bereich höherer Geschwindigkeiten.

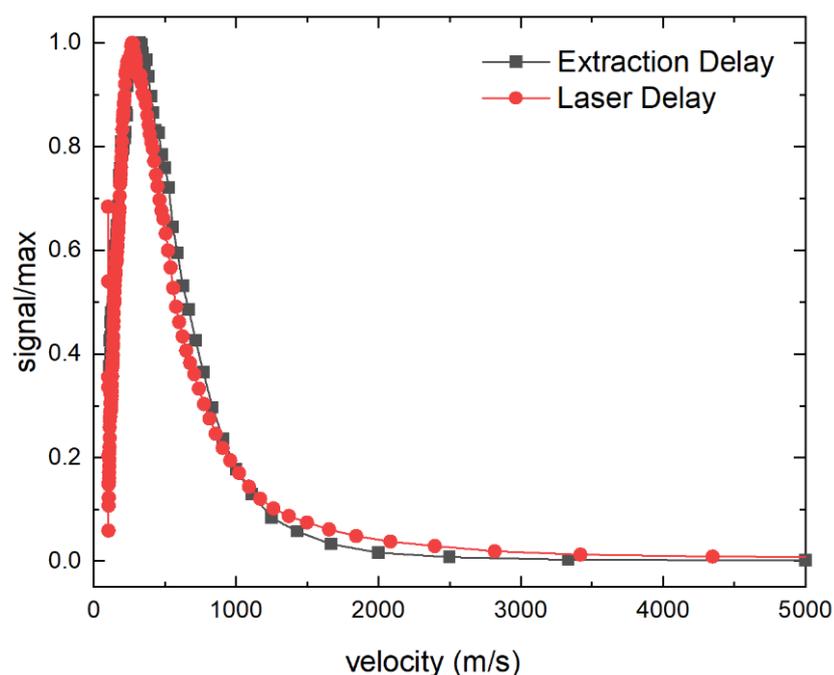


Abbildung 5-14: Normierte Geschwindigkeitsverteilung zerstäubter neutraler Coronen-Moleküle für den Beschuss einer Coronen-Probe mit 20 keV C_{60} -Ionen. Schwarz dargestellt ist die Verteilung unter Verwendung der Extraction-Delay-Methode und rot dargestellt die unter Verwendung der Laser-Delay-Methode. Die Messungen wurden nacheinander an der Anlage in den USA aufgenommen, wobei die Neutralteilchen in beiden Fällen mit demselben IR-Laser ionisiert wurden. Die zugehörigen Extraction-Delay- bzw. Laser-Delay-Verläufe sowie die verwendeten Glättungen sind im Anhang in Abbildung 8-19 bzw. Abbildung 8-20 zu finden.

In Abbildung 5-15 ist eine gemessene Geschwindigkeitsverteilung von unter 20 keV Ar_{-1000} -Beschuss zerstäubten neutralen Coronen-Molekülen zu sehen. Bei der verwendeten GCIB-Ionenquelle ist es nicht möglich, die Geschwindigkeitsverteilung mit der Extraction-Delay-Methode zu vermessen. Sie liefert einen zu geringen Ionenstrom, um kurz gepulst betrieben werden zu können und außerdem eine breite Verteilung der Auftreffzeit der Ionen auf die Probe (vgl. Kapitel 3.2). Daher wurde für diese Messreihe die Laser-Delay-Methode verwendet. Der Laser-Delay-Verlauf ist hierbei aufgrund des allgemein geringen Stroms auch verrauscht, es ergibt sich daher trotz Glättung (die bereits in Kapitel 4.6.2 in Abbildung 4-33 gezeigt wurde) eine Geschwindigkeitsverteilung mit mehreren Maxima.

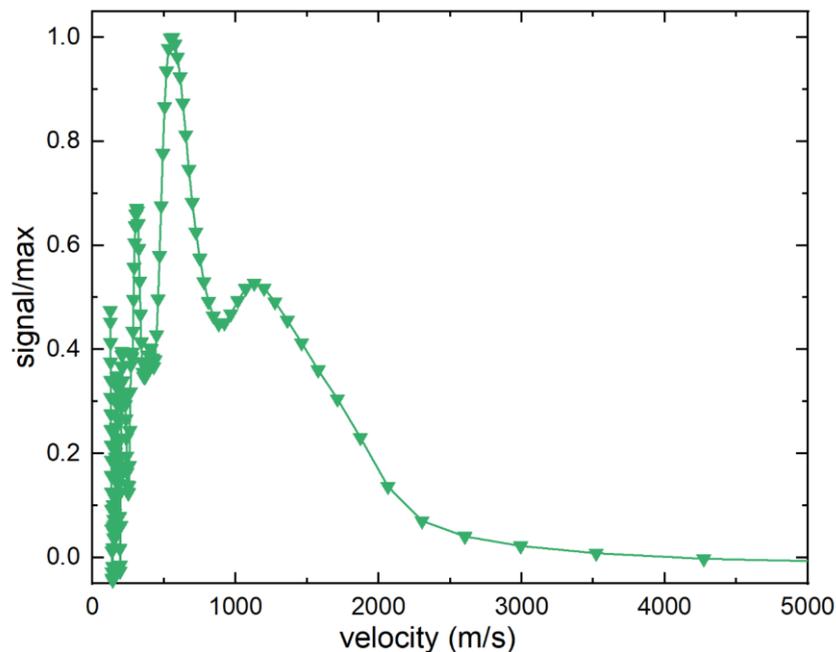


Abbildung 5-15: Normierte Geschwindigkeitsverteilung zerstäubter neutraler Coronen-Moleküle für den Beschuss einer Coronen-Probe mit 20 keV Ar_{-1000} -Ionen. Die Messungen wurde an der Anlage in den USA aufgenommen, wobei die Neutralteilchen für die Laser-Delay-Methode mit dem IR-Laser ionisiert wurden. Die zugehörigen Laser-Delay-Verläufe sowie die verwendeten Glättungen sind im Anhang in Abbildung 8-21 zu finden.

Abbildung 5-16 zeigt vier verschiedene Geschwindigkeitsverteilungen für 4.8 MeV/u Ca^{10+} -Beschuss. Die Messreihen wurden nacheinander an einer Coronen-Probe aufgenommen. Es zeigt sich, dass die Messungen M07 und M08 weitestgehend identisch sind. Die späteren Messungen M10 und M12 sind ebenfalls ähnlich zueinander, zeigen aber im Vergleich zu den ersten beiden Messreihen eine Verschiebung des Maximums hin zu kleineren Geschwindigkeiten.

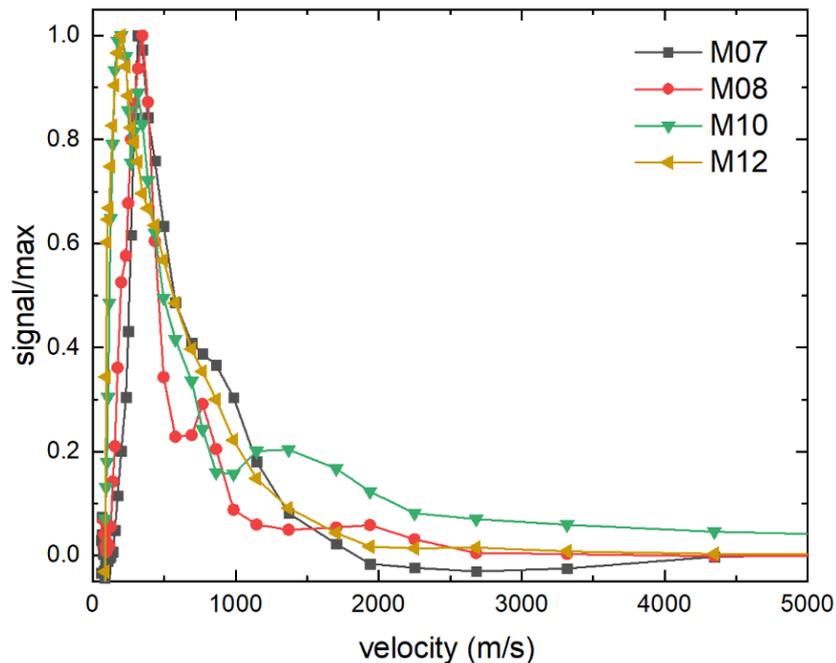


Abbildung 5-16: Normierte Geschwindigkeitsverteilung zerstäubter neutraler Coronen-Moleküle beim Beschuss einer Coronen-Probe mit 4.8 MeV/u $^{48}\text{Ca}^{10+}$ -Ionen (rot bzw. schwarz). Die Messungen wurden nacheinander mit der an der GSI in Darmstadt installierten Anlage aufgenommen, wobei die Neutralteilchen mit dem IR-Laser unter identischen Bedingungen ionisiert wurden (1300 nm). Die zugehörigen Laser-Delay-Verläufe sowie die verwendeten Glättungen sind im Anhang in Abbildung 8-22, Abbildung 8-23, Abbildung 8-24 und Abbildung 8-25 zu finden.

In Abbildung 5-17 ist der direkte Vergleich der Geschwindigkeitsverteilung von zerstäubten neutralen Coronen-Molekülen unter 4.8 MeV/u $^{48}\text{Ca}^{10+}$ -Beschuss mit der unter 20 keV C_{60} -Beschuss gemessenen Verteilung dargestellt. Es zeigt sich, dass das Maximum der Verteilung unter keV-Beschuss genau zwischen denen der ersten und letzten Messreihe unter MeV-Beschuss liegt. Generell liegen dabei alle Verteilungen in einem ähnlichen Geschwindigkeitsbereich.

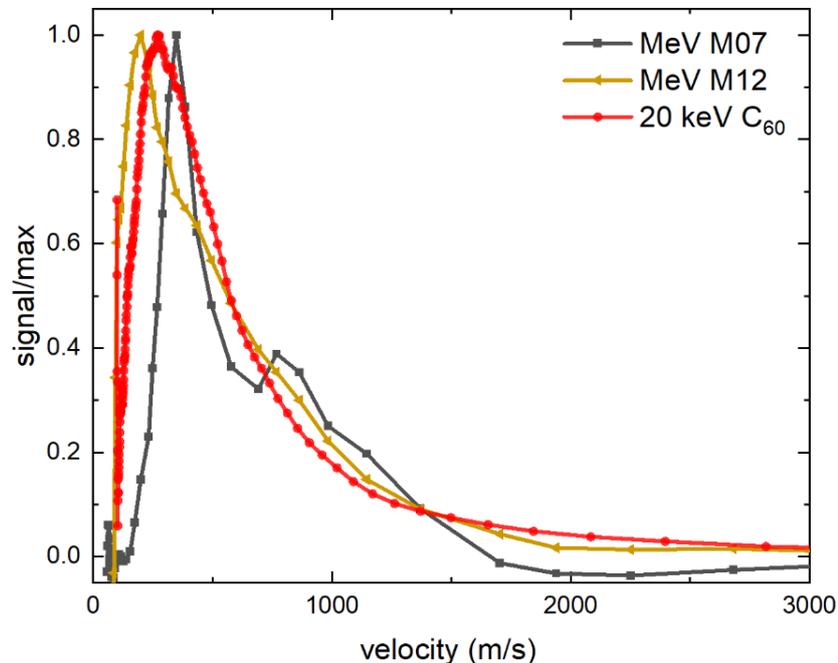


Abbildung 5-17: Normierte Geschwindigkeitsverteilung zerstäubter neutraler Coronen-Moleküle beim Beschuss einer Coronen-Probe mit 4.8 MeV/u $^{48}\text{Ca}^{10+}$ -Ionen (schwarz und gelb) im Vergleich zu dem Beschuss mit 20 keV C_{60} -Ionen (rot). Die Kurven wurden bereits zuvor in Abbildung 5-14 und Abbildung 5-16 gezeigt.

5.3.4.2 Interpretation der Messergebnisse

Die Geschwindigkeitsverteilungen zerstäubter Coronen-Moleküle für den Beschuss mit 20 keV C_{60} -Ionen haben beide ihr Maximum im Bereich von 300 m/s, was einer kinetischen Energie von ca. 0.14 eV entspricht. Somit liefern die Extraction-Delay- und die Laser-Delay-Methode augenscheinlich vergleichbare Ergebnisse, wobei wie schon zuvor bei der Messung der Indium-Geschwindigkeitsverteilungen (vgl. Abbildung 4-23) eine leichte Verschiebung des Maximums der mit der t_{ED} -Methode bestimmten Geschwindigkeitsverteilung hin zu höheren Geschwindigkeiten zu beobachten ist. Quantitativ betrachtet liegt die mittlere inverse Geschwindigkeit für die t_{ED} -Methode bei 2.93 s/km und für die t_{LD} -Methode bei 2.4 s/km. Grund hierfür scheint anschaulich der verlangsamte Abfall der Verteilung hin zu hohen Geschwindigkeiten zu sein. Betrachtet man nur einen kleineren Geschwindigkeitsbereich von 0-2000 m/s, so erhöht sich die mittlere inverse Geschwindigkeit für die t_{LD} -Methode auf 2.50 s/km. So lässt sich also zumindest ein Teil der Abweichung erklären. Eine weitere Fehlerquelle bei der t_{ED} -Methode ist der Nullpunkt der Laserhöhe. Dieser wird lediglich über die Ablationsposition des Lasers (vgl. Kapitel 4.2.2) bestimmt und kann daher leicht eine Abweichung auslösen. Ausgeschlossen wurde zusätzlich, dass die ersten Punkte bei kleinen Geschwindigkeiten, welche ohne physikalischen Grund erhöht sind, einen Einfluss auf die Bestimmung der mittleren inversen Geschwindigkeit haben. Sie sind ein Artefakt aufgrund einer verbleibenden Reststeigung bei hohen Laser Delays, welche vermutlich auf Rauschen im Messsignal zurückzuführen ist.

Bei der Geschwindigkeitsverteilung unter GCIB-Beschuss mit 20 keV Ar^{1000} Ionen, dargestellt in Abbildung 5-15, ist eine deutliche Struktur zu erkennen. Diese Struktur zeigt mehrere Peaks, von denen

der höchste bei ca. 550 m/s liegt, was einer kinetischen Energie von 0.47 eV entspricht. Ein weiterer markanter Anteil liegt im Bereich von 1200 m/s, was einer kinetischen Energie von 2.2 eV entspricht. Die Struktur ist vermutlich auf die kleinen Signale und das damit verbundene schlechtere Signal-Rausch-Verhältnis zurückzuführen. Der Einfluss der Glättung wurde dabei bereits in Abbildung 4-33 diskutiert. Eine noch stärkere Glättung könnte hier vielleicht Abhilfe schaffen, jedoch würden die Daten dadurch verfälscht werden. Generell liegt die Verteilung unter 20 keV Ar_{~1000}-Beschuss bei höheren Geschwindigkeiten als die unter 20 keV C₆₀-Beschuss. Dies kann so verstanden werden, dass die Energie bei Beschuss der Probe mit 20 keV Ar_{~1000} oberflächennäher deponiert wird als für 20 keV C₆₀-Beschuss. Damit wird die an der Oberfläche deponierte Energiedichte größer.

Für Argon-Clusterbeschuss wurden bereits Experimente von Delcorte et al. durchgeführt [95]. Dabei wurde untersucht, wie sich die Energieverteilung zerstäubter geladener Moleküle bei Änderung der Clustergröße und damit der Energie pro Atom des Clusters (10 keV Ar_n mit n = 1500-5000 und 20 keV Ar₇₀₀) verhält. Dabei muss jedoch auch beachtet werden, dass nur die Geschwindigkeitsverteilung von Sekundärionen vermessen wurde. Dies kann problematisch sein, da auch die Ionisierungswahrscheinlichkeit geschwindigkeitsabhängig sein kann. Die Energieverteilung zerstäubter Irganox1010-Moleküle verschiebt sich hier für den Beschuss mit größeren Clustern hin zu kleineren Energien [95], während die Maximum der Verteilungen zwischen 0.3 und 0.5 eV liegen, was zu dem langsamen Anteil der hier gemessenen Ar-Cluster-induzierten Geschwindigkeitsverteilung passt. Diesem Trend der Clustergröße folgend wäre zu erwarten, dass die Geschwindigkeitsverteilung unter 20 keV Ar_{~1000}-Beschuss bei kleineren Energien liegt als jene unter C₆₀-Beschuss, hier wurde jedoch das Gegenteil gemessen. Grund hierfür kann sein, dass für C₆₀-Beschuss die Energie pro Cluster-Atom höher ist als bei den in [95] betrachteten Messungen. Zusätzlich wird mit der Winkelverteilung der emittierten Moleküle von Delcorte et al. ein weiterer Einflussfaktor benannt. Es wird in MD-Simulationen gezeigt, dass sich bei einem Beschuss einer Organikprobe unter 45 Grad mit 5 keV Ar₁₈ und Ar₅₀₀₀ Unterschiede in der Emissionswinkelverteilung ergeben, wobei die größeren Cluster zu einer Zerstäubung von Teilchen mit einem höheren Anteil einer Parallelgeschwindigkeit (Geschwindigkeitsanteil parallel zur Probe) führen. Das könnte bei einer deutlich aus dem Sensitiven Volumen hinaus gerichteten Parallelgeschwindigkeit, wie in Kapitel 4.5.7 beschrieben, die hier gemessenen Geschwindigkeitsverteilungen so beeinflussen, dass die Geschwindigkeit überschätzt wird. Bei der Verschiebung der Geschwindigkeitsverteilung unter 20 keV Ar_{~1000}-Beschuss könnte es sich im Prinzip auch um Artefakte der verrauschten Messung handeln, das erscheint jedoch unwahrscheinlich, da statistisches Rauschen keine generelle Verschiebung des Laser-Delay-Verlaufs und damit der Geschwindigkeitsverteilung auslöst.

Für den MeV-Beschuss mit 4.8 MeV/u ⁴⁸Ca¹⁰⁺, dargestellt in Abbildung 5-16, zeigt sich eine Veränderung der Geschwindigkeitsverteilung bei steigender Bestrahlungszeit. So stimmen die ersten beiden gezeigten Messreihen, M07 und M08, im Bereich kleiner Geschwindigkeiten gut überein. Kleinere Abweichungen zeigen sich bei höheren Geschwindigkeiten, können aber gut auf das Rauschen der *t_{LD}*-Verläufe zurückzuführen sein. Auch die Messreihen M10 und M12 sind sehr ähnlich in ihrem Verlauf, wobei die Abweichungen vermutlich durch Rauschen der Messsignale zu erklären sind. Dabei ist das prägnante Maximum bei kleinen Geschwindigkeiten jedoch eindeutig hin zu kleineren Geschwindigkeiten verschoben im Vergleich zu den vorherigen Messreihen M07 und M08. Ein möglicher Grund könnte eine Probenaufladung und dadurch eine Verschiebung der Gridkante sein. Dagegen spricht allerdings, dass die Massepeaks im Spektrum nicht verschoben sind, was bei einer nennenswerten Aufladung der Probe zu erwarten wäre. Zudem hat sich der UNILAC-Ionenstrom im Messverlauf nicht verändert und es gibt keine Anzeichen für eine schwankende Laserleistung.

Um die Änderung der Probe im Messverlauf genauer zu betrachten, sind in Abbildung 5-18 die Massenspektren der ersten (M07, oben) und letzten (M12, unten) hier betrachteten Messreihen

abgebildet. Es handelt sich jeweils um das Spektrum mit Laser Delay 0, um die Betrachtung zu vereinfachen und eine SIMS- zu SNMS-Peak-Verschiebung zu vermeiden. Bezeichnet ist zuerst das größte Fragmentsignal von C_2H_2 . Weiterhin ist das Coronen-Molekül in einfach (M^+), zweifach (M^{2+}) und dreifach (M^{3+}) geladen beschriftet. Das Auftreten von mehrfach geladenen Coronen-Molekülen unter Verwendung eines solchen IR-Lasers wurde bereits in [131] beobachtet. Dort wurde auch das Fragmentierungsverhalten des Moleküls untersucht. Hier werden allerdings nur die Geschwindigkeitsverteilungen des einfach geladenen Moleküls im Bereich der Masse 300 u betrachtet, da diese auch die größten Signale aufweisen und so mögliche Einflüsse von Molekülfragmenten vermieden werden. Betrachtet man die Massenspektren, so fällt zunächst auf, dass nahezu alle Organik bzw. Organik-Fragmentsignale bei der Messreihe M12 kleiner sind. Dies ist darauf zurückzuführen, dass durch den Beschuss die Moleküle von dem Siliziumsubstrat abgetragen wurden und einfach weniger organisches Material übrig ist. Weiterhin ändert sich das Verhältnis vom C_2H_2 - zum M^+ -Massepeak. So sind beide bei der Messreihe M07 vergleichbar hoch. Im Spektrum der Messreihe M12 ist das Molekülsignal jedoch niedriger als das C_2H_2 -Fragment-Signal. Das deutet darauf hin, dass die Anzahl der Fragmente im Verhältnis zu der Anzahl intakter Moleküle gestiegen ist. Dies spiegelt sich auch in den Peak-Flächen wider, bei denen sich der C_2H_2 zu M^+ Anteil im Verlauf von Messung M07 zu Messung M12 verdoppelt. Das deutet darauf hin, dass der MeV-Beschuss Moleküle fragmentiert. Und das nicht nur in den oberen Schichten, sondern aufgrund der hohen kinetischen Energie auch in tieferen Schichten des Materials. Somit bietet diese Methode zwar Anfangs eine sanfte Methode zur Zerstäubung, bei denen Moleküle zu großen Anteilen intakt bleiben, jedoch nicht langfristig, da dann auch tiefere Schichten auf Dauer geschädigt/fragmentiert werden können. Hier ist der Clusterbeschuss im Vorteil, wo jeweils nur die obersten Schichten der Probe betroffen sind, welche dann auch zu einem guten Teil mit abgetragen werden (vgl. Kapitel 2.1.1). So kann sich, bei genügend dicken Proben, ein Steady State ausbilden, in dem die gemessenen Signale konstant bleiben, da immer der gleiche Anteil an darunter liegendem Material geschädigt wird. Ein solcher Steady State könnte sich auch unter MeV-Beschuss ausbilden, allerdings werden dabei immer auch tiefere Schichten von dem Beschuss beeinflusst.

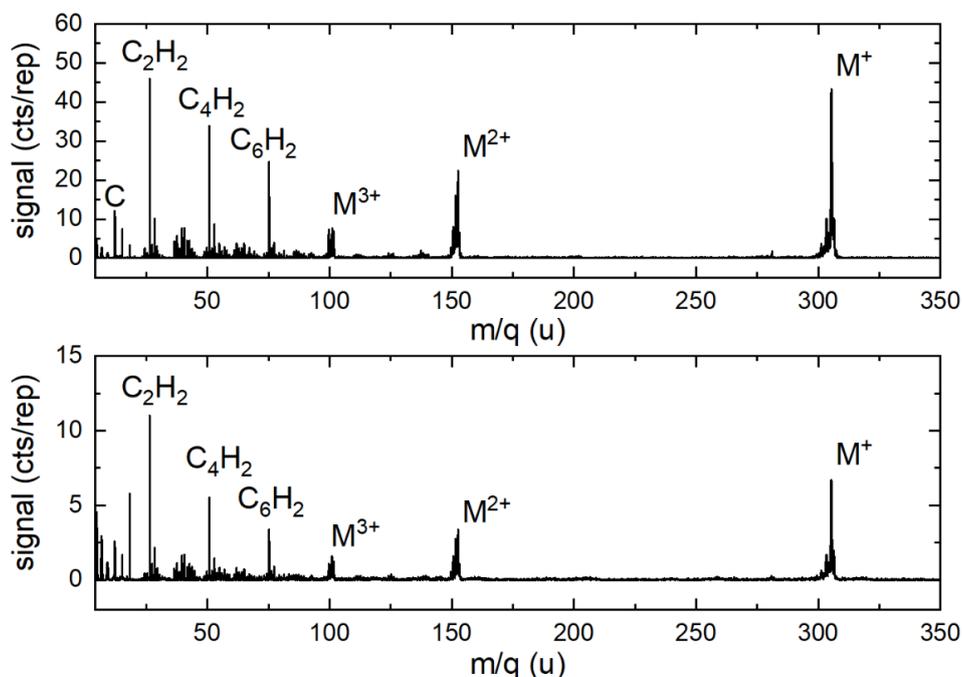


Abbildung 5-18: Massenspektrum von Messung M07 (oben) und Messung M12 (unten). Bezeichnet sind die Peaks des Coronen-Moleküls in einfach (M^+), zweifach (M^{2+}) und dreifach (M^{3+}) ionisierter Form sowie einige Organik-Fragmentsignale (C_nH_n). Die y-Achsenkalierung unterscheidet sich um einen Faktor 4 aufgrund der geringeren Signale bei der Messreihe M12. Beide Spektren wurden mit einem Laser Delay von 0 ns aufgenommen, um Peak-Verschiebungen zu vermeiden.

Der Grund für die Veränderung der der Geschwindigkeitsverteilungen kann hier nicht endgültig ermittelt werden. Ein möglicher Mechanismus beinhaltet die Wechselwirkung mit dem Substrat. Besonders für dünne Organikschichten auf Festkörpersubstraten wurde beobachtet, dass es zu einer verstärkten Emission von organischen Molekülen kommen kann. Dabei erhalten diese unter anderem durch Energiereflexionen genug Energie, um effizient emittiert werden zu können [153, 154]. Aufgrund der hohen kinetischen Energie der MeV-Projektile wird das Substrat zwar immer praktisch gleich erreicht, aber die Auswirkung wäre augenscheinlich größer zu erwarten, je dünner die Organikschicht ist. So könnten sich die angeregten unteren Schichten direkt ablösen, anstatt die Energie noch an die oberen Schichten weitergeben zu müssen. Für den Beschuss von Silber mit unterschiedlicher Bedeckung mit organischen Molekülen wurde jedoch eine geringere Geschwindigkeit der Moleküle beobachtet, je dicker die Organikschichten auf dem Substrat waren [154]. Das ist dem entgegengesetzt, was hier beobachtet wurde. Dabei kann zwar nicht ausgeschlossen werden, dass diese Unterschiede auf die unterschiedlichen Substrate, die unterschiedlichen organischen Moleküle und die elektronische statt der nuklearen Anregung des Substrates zurückzuführen ist, es lässt diesen Mechanismus aber zunächst unwahrscheinlicher erscheinen. Denkbar wäre stattdessen auch, dass sich durch die veränderte Probenzusammensetzung die Bindungsenergie der Moleküle ändert, was dann in der Folge zu einer Verschiebung der Geschwindigkeitsverteilung führt.

Weiterhin wäre es möglich, dass vermehrt Fragmente angeregt werden, weil diese einen immer höheren Anteil an dem Probenmaterial ausmachen. Regen diese nur sekundär die intakten Moleküle an, so könnte die Geschwindigkeit der Coronen-Sekundärteilchen deshalb geringer ausfallen. Direkt angeregte Moleküle würden dann weiterhin die Geschwindigkeitsverteilung der Messungen am Anfang haben. Das passt auch durchaus zu den gemessenen Verteilungen, da die Messreihen M10 und M12 zusätzlich zu dem neuen, langsameren Geschwindigkeitsanteilen einen verlangsamt abfallenden Verteilungsanteil hin zu höheren Geschwindigkeiten besitzen.

Abschließend soll hier nochmal festgehalten werden, dass die Geschwindigkeitsverteilungen unter 20 keV C_{60}^- und 4.8 MeV/u $^{48}Ca^{10+}$ -Beschuss ähnlich sind, was auch der direkte Vergleich in Abbildung 5-17 zeigt. Dabei liegt das Maximum der Verteilung unter keV-Beschuss genau zwischen denen der ersten und letzten Messreihe unter MeV-Beschuss. Dies deutet darauf hin, dass sich auch der Emissionsmechanismus in gewisser Weise ähnelt. Die Theorien für beide Beschussarten gehen von einem Spike-Phänomen aus (vgl. Kapitel 2.1 und Kapitel 2.2). Hierbei bedeutet Spike jeweils, dass in einem bestimmten Volumen so viel Energie deponiert wird, dass nicht nur Stöße mit ruhenden Teilchen stattfinden wie im Linear Cascade Regime. Das ist deshalb interessant, weil die erste Wechselwirkung der Primärionen mit der Probe fundamental unterschiedlich ist. Bei C_{60} -Beschuss wird davon ausgegangen, dass Stöße der einzelnen Atome untereinander für die Anregung der Probe sorgen. Das wird auch in Simulationen zu diesen Beschussarten ausgenutzt, wo die Atom-Atom-Wechselwirkungen über Potentiale beschrieben werden, welche gute Übereinstimmungen mit Experimenten erzielen [38]. Bei MeV-Beschuss wird hingegen davon ausgegangen, dass die Wechselwirkung zunächst an das elektronische System koppelt. Das zeigen auch die Berechnungen mit SRIM, wo in diesem Bereich das Electronic Stopping überwiegt (vgl. Kapitel 2.1). Dennoch deuten die ähnlichen Geschwindigkeits- und damit auch Energieverteilungen zerstäubter Teilchen aber darauf hin, dass auch die Bewegung der Teilchen innerhalb des Festkörpers, zumindest kurz vor der Teilchenemission, ähnlich sind. Um ähnliche Atombewegungen zu verursachen, muss das elektronische System nun Energie an das nukleare System übertragen. Das ist beispielsweise auch die Annahme beim Zwei-Temperatur-Modell oder der Coulomb Explosion (vgl. Kapitel 2.2). Die schlussendliche Energie im System kurz vor dem emittieren der Teilchen könnte aber, wie zuvor angeführt, im Endeffekt sehr ähnlich sein. Um diese Prozesse genauer zu verstehen, wäre es notwendig, Simulationen unter solchen Beschussbedingungen durchzuführen.

5.3.4.3 Auswirkung der Geschwindigkeitsverteilung auf gemessene Zerstäubungsausbeuten

Wie bereits im vorherigen Teilkapitel beschrieben, ergeben sich für den 20 keV C₆₀-Beschuss mittlere inverse Geschwindigkeiten im Bereich von 2.40-2.93 s/km. Dabei wurden mit der Laser-Delay-Methode kleinere Werte bestimmt als mit der Extraction-Delay-Methode. Im Gegensatz dazu liegt die mittlere inverse Geschwindigkeit unter 20 keV Ar_{~1000} bei 1.35 s/km. Das bedeutet, dass die Zerstäubungsausbeute für 20 keV Ar_{~1000}-Beschuss im direkten Vergleich zu C₆₀-Beschuss unterschätzt wird.

Für den MeV-Beschuss mit 4.8 MeV/u ⁴⁸Ca¹⁰⁺ zeigt sich im Messverlauf, dass sich die mittleren inversen Geschwindigkeiten $\langle v^{-1} \rangle$ von Messreihe zu Messreihe erhöhen. Der Verlauf ist in Tabelle 2 zu finden. Die mittlere inverse Geschwindigkeit steigt von $\langle v^{-1} \rangle = 1.99$ s/km auf $\langle v^{-1} \rangle = 2.85$ s/km im Verlauf der Messreihen. Das bedeutet, dass die Ausbeute in der letzten Messreihe im Vergleich zu der ersten Messreihe überschätzt wird. Bezogen auf Abbildung 5-18 ist also das geringere Signal bei Messreihe M12 im Vergleich zu Messreihe M07 eigentlich noch geringer. Die Änderung der Geschwindigkeitsverteilung gleicht also einen Teil der Signalabnahme im Messverlauf aus, was bedeutet, dass die Ausbeute stärker fällt als es der Signalabfall glauben macht.

Tabelle 2: Mittlere inverse Geschwindigkeiten im Messverlauf für die Bestrahlung mit 4.8 MeV/u Ca¹⁰⁺.

Messreihe	07	08	10	12
$\langle v^{-1} \rangle$	1.99 s/km	2.43 s/km	2.53 s/km	2.85 s/km

Für die Untersuchung der Geschwindigkeitsverteilungen zerstäubter neutraler Coronen-Moleküle kann festgehalten werden, dass die keV-induzierten Geschwindigkeitsverteilungen deutliche Unterschiede zwischen C₆₀- und GCIB-Beschuss zeigen. Die durch C₆₀ zerstäubten Teilchen sind deutlich langsamer, wodurch in SNMS-Experimenten die Zerstäubungsausbeute unter GCIB-Beschuss unterschätzt wird. Weiterhin zeigt sich, dass die Geschwindigkeitsverteilungen unter C₆₀- und MeV-Beschuss sehr ähnlich sind. Das deutet darauf hin, dass auch die Atombewegung kurz vor der Zerstäubung sehr ähnlich ist. Hier scheinen sowohl keV- als auch MeV-Spike-Phänomene in dieser Hinsicht Ähnlichkeiten aufzuweisen. Zuletzt wurde beobachtet, dass sich die Geschwindigkeitsverteilungen zerstäubter neutraler Coronen-Moleküle im MeV-Messverlauf ändern, wobei sich eine schrittweise Verschiebung der Verteilungen zu kleineren Geschwindigkeiten zeigt. Mögliche Erklärungsansätze dafür wurden diskutiert.

6 Fazit und Ausblick

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse dieser Arbeit kurz zusammengefasst und bewertet. Dabei wird zwischen der experimentellen Methodik zur Geschwindigkeitsbestimmung, den gemessenen Geschwindigkeitsverteilungen und den Auswirkungen der bestimmten Verteilungen auf die mit SNMS gemessenen Zerstäubungsausbeuten unterschieden. Zusätzlich wird ein Ausblick auf weitere mögliche Fragestellungen gegeben.

6.1 Experimentelle Methodik

Für die Geschwindigkeitsbestimmungen wurden zunächst die dafür relevanten experimentellen Eigenschaften in Kapitel 4.2 charakterisiert. Dabei wurde jeweils auf ihre Bedeutung für die Geschwindigkeitsbestimmung eingegangen und es wurden mögliche Fehlerquellen benannt und abgeschätzt. Letztendlich wurden in dieser Arbeit zwei verschiedene Methoden zur Bestimmung von Geschwindigkeitsverteilungen genutzt: einerseits die schon zuvor angewendete und bewährte Extraction-Delay-Methode, andererseits die neu entwickelte Laser-Delay-Methode (vgl. Kapitel 2.6.4.1 und 4.4.1). Letztere wurde in dieser Arbeit erfolgreich auf ihre Selbstkonsistenz hin geprüft, indem Laser-Delay-Messreihen mit verschiedenen Laserpositionen über der Probe aufgenommen wurden. Zusätzlich wurden die Extraction-Delay- und die Laser-Delay-Methode direkt verglichen, mit dem Ergebnis, dass beide vergleichbare Ergebnisse für die Geschwindigkeitsverteilung zerstäubter Indium-Neutralteilchen lieferten. Aus diesen Erkenntnissen konnte gefolgert werden, dass die Laser-Delay-Methode zur Bestimmung von Geschwindigkeitsverteilungen zerstäubter Neutralteilchen eingesetzt werden kann. Mit ihr steht somit eine Methode zur Verfügung, Geschwindigkeitsverteilungen solcher Teilchen auch für DC-Ionenbeschuss zu bestimmen. Dies war zuvor mit der Extraction-Delay-Methode nicht möglich, da dort die Geschwindigkeitsauflösung von der Länge des Ionenpulses abhängt.

Für beide Methoden wurden Fehlerquellen diskutiert und abgeschätzt. Die Genauigkeit ihrer Geschwindigkeitsbestimmung ist größer, je kleiner die betrachteten Geschwindigkeiten, je kleiner der Laserfokus und je größer der Abstand zwischen Laser und Probe ist. Insbesondere bei letzterem gilt es jedoch abzuwägen, denn ein größerer Abstand von der Probe sorgt für geringere Signale und somit ein schlechteres Signal-Rausch-Verhältnis. Zusätzlich wurde anhand von Simulationen abgeschätzt, welche Auswirkungen verschieden große Laser-Nachionisationsvolumina auf die gemessenen Geschwindigkeitsverteilungen haben. Dadurch konnten zum Teil auch experimentelle Artefakte, wie ein verlangsamtes Abfallen der Verteilungen hin zu hohen Geschwindigkeiten, erklärt werden.

Zuletzt wurden noch Methoden vorgestellt, um auftretende Probenänderungen und UNILAC-Stromschwankungen zu korrigieren, um verlässlichere Geschwindigkeitsverteilungen aus den Laser-Delay-Messreihen ableiten zu können. Weiterhin wurden Glättungen und Baseline-Korrekturen vorgestellt, um Schwankungen in den Laser-Delay-Messreihen vor der Ableitung des Laser-Delay-Verlaufes zur Geschwindigkeitsbestimmung effektiv zu verringern.

6.2 Geschwindigkeitsverteilungen

In Kapitel 5 wurden die Geschwindigkeitsverteilungen für vier verschiedene Probensysteme betrachtet. Indium wurde als Beispiel für ein Metall gewählt, Bismut für ein Halbmetall, Natriumchlorid für ein Salz und Coronen für ein organisches Probensystem.

Für die Indium-Messungen konnte eine klare Verschiebung der MeV-induzierten Geschwindigkeitsverteilung hin zu kleineren Emissionsgeschwindigkeiten festgestellt werden. Dabei zeigte sich eine relativ gute Übereinstimmung der keV-induzierten Geschwindigkeitsverteilung mit derselben Thompson-Verteilung, die auch für die Bewertung der Extraction-Delay- und Laser-Delay-Methode bei

dem Beschuss von Indium zum direkten Vergleich verwendet wurde. Die gemessenen Verteilungen zeigten zudem eine gute Übereinstimmung mit mittels Computersimulationen bestimmten Geschwindigkeitsverteilungen für den Beschuss eines anderen Metalls (Silber) mit keV- und MeV-Projektilen. Sowohl Simulation als auch Experiment zeigen dabei eine sehr ähnliche Verschiebung der keV- und MeV-Verteilungen zueinander. Weiterhin wurde der Effekt von Probenverunreinigungen vor dem Hintergrund diskutiert, dass ein reines, gut leitendes Metall typischerweise keine starke elektronische Anregung verzeichnet. Mögliche Auswirkungen von Oxidzentren und Probenverunreinigungen auf die Geschwindigkeitsverteilungen könnten dabei Gegenstand weiterer Untersuchungen sein, da der Messzeitpunkt beziehungsweise der Reinigungszustand der Probe von entscheidender Bedeutung für das bestimmte Zerstäubungsverhältnis zwischen MeV- und keV-Beschuss ist.

Auch für die Bismut-Messungen war eine klare Verschiebung der MeV-induzierten Verteilung hin zu kleineren Emissionsgeschwindigkeiten im Vergleich zur keV-Verteilung zu beobachten. Dabei wurden in der MeV-induzierten Geschwindigkeitsverteilung zwei Anteile identifiziert, ein thermischer Anteil, welcher gut zu einer Maxwell-Boltzmann-Verteilung passt, und ein kleinerer, höherenergetischer Anteil.

Für die Messungen an Natriumchlorid-Proben konnte ebenfalls eine klare Verschiebung der MeV-induzierten Verteilungen hin zu kleineren Geschwindigkeiten im Vergleich zu den keV-induzierten Verteilungen beobachtet werden. Die gemessenen keV-induzierten Geschwindigkeitsverteilungen passen dabei zu einer Thompson-Verteilung für eine Oberflächenbindungsenergie im nach vorangegangenen Experimenten zu erwartenden Bereich. Unterschiedliche MeV-Projektile (Ca und Au) führen zu leicht unterschiedlichen Verteilungen, wobei die Abweichungen zum Teil durch die unterschiedlich hohen Nuclear-Stopping- zu Electronic-Stopping-Verhältnisse der Projektile erklärt werden könnten.

Die Geschwindigkeitsverteilungen zerstäubter Coronen-Moleküle zeigen für den keV-Bereich deutliche Unterschiede zwischen C_{60} - und GCIB-Beschuss. Die durch C_{60} -Beschuss zerstäubten Teilchen sind im Mittel deutlich langsamer, wodurch in SNMS-Experimenten die Zerstäubungsausbeute unter GCIB-Beschuss im direkten Vergleich unterschätzt wird. Weiterhin zeigt sich, dass die Geschwindigkeitsverteilungen unter C_{60} - und MeV-Beschuss sehr ähnlich sind. Das deutet darauf hin, dass auch die Atom- bzw. Molekülbewegungen kurz vor der Zerstäubung ähnlich sind. Hier scheinen sowohl keV- als auch MeV-Spike-Phänomene in dieser Hinsicht Ähnlichkeiten aufzuweisen. Zuletzt wurde beobachtet, dass sich die Coronen-Geschwindigkeitsverteilungen im MeV-Messverlauf aufgrund der Probenveränderungen durch den Beschuss ändern. Mögliche Gründe und Auswirkungen wurden diskutiert. Um die möglichen Erklärungsansätze besser bewerten zu können, wären Computersimulationen für den Beschuss von Coronen mit keV/MeV-Projektilen ein vielversprechender Ansatz.

Mit Ausnahme von Coronen zeigte sich also für alle gemessene Geschwindigkeitsverteilungen eine klare Verschiebung der MeV-Verteilung hin zu kleineren Geschwindigkeiten im Vergleich zur keV-Verteilung. Dieses Verhalten wurde so im direkten Vergleich und besonders für Sekundärneutralteilchen noch nicht beobachtet.

6.3 Auswirkungen auf mit SNMS bestimmte partielle Zerstäubungsausbeuten

Für jedes der vier Probensysteme wurden die mittleren inversen Geschwindigkeiten bestimmt, um die Auswirkung der Geschwindigkeitsverteilung auf den direkten Vergleich der Zerstäubungsausbeuten unter keV und MeV-Beschuss abzuschätzen. Dabei zeigte sich für keines der untersuchten Probensysteme ein Einfluss, der größer als ein Faktor 3 war. Das bedeutet, dass zumindest die Größenordnung der aus den SNMS-Signalen bestimmten Zerstäubungsausbeuten weiterhin korrekt

ist. Dennoch war es wichtig und notwendig, sicherzustellen, dass die Unterschiede nicht größer sind. Außerdem tragen die hier gemessenen Verteilungen einen Anteil dazu bei, die Genauigkeit der gemessenen Ausbeuten zu verbessern.

Bei den Geschwindigkeitsverteilungen zerstäubter neutraler Indiumatome liegt die mittlere inverse Geschwindigkeit bei 0.36 s/km unter 5 keV Ar-Beschuss, während die unter MeV-Au-Beschuss bei 0.55 s/km liegt. Dementsprechend wird die mittels SNMS-Signalen bestimmte MeV-Ausbeute um einen Faktor 1.5 überschätzt.

Für die Geschwindigkeitsverteilungen zerstäubter neutraler Bismutatome zeigte sich ein Faktor von 1.75 für den direkten MeV- zu keV-Vergleich der mittleren inversen Geschwindigkeiten. Auch hier wird die MeV-Ausbeute also im Vergleich zur keV-Ausbeute um diesen Faktor überschätzt.

Bei den Geschwindigkeitsverteilungen zerstäubter neutraler Na-Atome liegen die mittleren inversen Geschwindigkeiten bei 0.46-0.47 s/m für 5 keV Ar-Beschuss. Im Vergleich dazu liegt sie bei MeV-Ca-Beschuss bei 0.75 s/m und bei MeV-Au-Beschuss bei 0.57 s/m. Somit wird das MeV-SNMS-Signal im direkten Vergleich zum keV-Signal um den Faktor 1.6 bzw. 1.2 überschätzt.

Aufgrund der Verschiebung der Geschwindigkeitsverteilung zerstäubter Coronen-Moleküle unter MeV-Beschuss im Messverlauf verändert sich auch die mittlere inverse Geschwindigkeit. Sie steigt im Messverlauf von 1.99 s/km auf 2.85 s/km, Coronen-Moleküle werden also in SNMS-Messungen am Ende im Vergleich zum Anfang überschätzt. Die mittlere inverse Geschwindigkeit unter C₆₀-Beschuss liegt in demselben Bereich, bei 2.40-2.93 s/m, je nach verwendeter Methode zur Geschwindigkeitsbestimmung. Wesentlich schneller sind hingegen die durch GCIB-Beschuss zerstäubten Moleküle mit einer mittleren inversen Geschwindigkeit von 1.35 s/m. GCIB-Zerstäubungsausbeuten werden also im direkten Vergleich zu C₆₀- und MeV-Ausbeuten unterschätzt.

6.4 Mögliche weitergehende Untersuchungen

Die hier bestimmten Geschwindigkeitsverteilungen tragen einen weiteren Baustein zum Verständnis der Zerstäubungsprozesse unter MeV-Beschuss bei. Zusätzlich konnte mit der Laser-Delay-Methode ein Vorgehen gezeigt werden, Zerstäubungsausbeuten zukünftig genauer bestimmen zu können.

Weitergehend müssten nun verschiedenste weitere Probensysteme systematisch untersucht werden, um Zusammenhänge zwischen Probeneigenschaften und Geschwindigkeitsverteilungen eindeutig charakterisieren zu können. Insbesondere in Kombination mit Computersimulationen könnte so das Verständnis der Zerstäubungsprozesse weiter verbessert werden.

Um die Bestimmung der Zerstäubungsausbeuten noch genauer zu gestalten, müssten zusätzlich Laser Scans gemacht werden, wie die, die in Kapitel 4.2.1 vorgestellt wurden. Denn die Dichteverteilung zerstäubter Teilchen ist im Allgemeinen nicht identisch für MeV- und keV-Beschuss und dies gilt es zu berücksichtigen. In dem Zusammenhang würde sich auch eine weitergehende Untersuchung der Winkelverteilung der zerstäubten Teilchen anbieten, insbesondere auch die Untersuchung der Geschwindigkeitsverteilungen auf mögliche Winkel-Abhängigkeiten hin.

7 Literaturverzeichnis

1. Vickerman, J.C. and Briggs, D., *ToF-SIMS: Surface Analysis By Mass Spectrometry*. 2001, IMPublications and SurfaceSpectra Limited.
2. Oechsner, H. and Wucher, A., *Quantitative analysis of thin oxide layers on tantalum by sputtered neutral mass spectrometry (SNMS)*. *Applications of Surface Science*, 1982. **10**(3): p. 342-348.
3. Oechsner, H., *Electron Gas SNMS*, in *Secondary Ion Mass Spectrometry SIMS V*. 1986, Springer. p. 70-74.
4. Oechsner, H., *Secondary neutral mass spectrometry (SNMS)-recent methodical progress and applications to fundamental studies in particle/surface interaction*. *International journal of mass spectrometry and ion processes*, 1995. **143**: p. 271-282.
5. Wucher, A., *Calculation of postionization probabilities as a function of plasma parameters in electron gas secondary neutral mass spectrometry*. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 1988. **6**(4): p. 2287-2292.
6. Wucher, A., *Microanalysis of solid surfaces by secondary neutral mass spectrometry*. *Fresenius' journal of analytical chemistry*, 1993. **346**(1): p. 3-10.
7. Wucher, A., *Laser Post-Ionisation: Fundamentals*, in *ToF-SIMS: Surface Analysis By Mass Spectrometry*, J.C. Vickerman and D. Briggs, Editors. 2001: IMPublications and SurfaceSpectra Limited. p. 347-374.
8. Kucher, A., Jackson, L.M., Lerach, J.O., Bloom, A., Popczun, N., Wucher, A. and Winograd, N., *Near infrared (NIR) strong field ionization and imaging of C60 sputtered molecules: overcoming matrix effects and improving sensitivity*. *Analytical chemistry*, 2014. **86**(17): p. 8613-8620.
9. Wucher, A., Breuer, L. and Winograd, N., *Ionization probability of sputtered indium under irradiation with 20-keV fullerene and argon gas cluster projectiles*. *International Journal of Mass Spectrometry*, 2019. **438**: p. 13-21.
10. Urbassek, H.M., *Status of cascade theory*, in *ToF-SIMS: Surface Analysis By Mass Spectrometry*, J.C. Vickerman and D. Briggs, Editors. 2001: IMPublications and SurfaceSpectra Limited. p. 139-160.
11. Lüth, H., *Solid surfaces, interfaces and thin films*. Vol. 4. 2001: Springer.
12. Sigmund, P., *Sputtering by ion bombardment: Theoretical concepts*. *Sputtering by Particle Bombardment I: Physical Sputtering of Single-Element Solids*, 1981.
13. Winograd, N., *The magic of cluster SIMS*. 2005, ACS Publications.
14. Winograd, N., *Gas cluster ion beams for secondary ion mass spectrometry*. *Annu. Rev. Anal. Chem*, 2018. **11**(1): p. 29-48.
15. Fletcher, J.S., Vickerman, J.C. and Winograd, N., *Label free biochemical 2D and 3D imaging using secondary ion mass spectrometry*. *Current opinion in chemical biology*, 2011. **15**(5): p. 733-740.
16. Rabbani, S., Barber, A.M., Fletcher, J.S., Lockyer, N.P. and Vickerman, J.C., *TOF-SIMS with argon gas cluster ion beams: a comparison with C60+*. *Analytical chemistry*, 2011. **83**(10): p. 3793-3800.
17. Matsuo, J., Ninomiya, S., Nakata, Y., Honda, Y., Ichiki, K., Seki, T. and Aoki, T., *What size of cluster is most appropriate for SIMS?* *Applied Surface Science*, 2008. **255**(4): p. 1235-1238.
18. Breuer, L., *Untersuchungen zur Zerstäubung von Festkörperoberflächen durch keV- und GeV-Ionenbeschuss mit Hilfe von lasergestützter Flugzeit-Massenspektrometrie*. 2015, Universität Duisburg-Essen.
19. Herder, M., *Untersuchungen zur elektronischen und potentiellen Zerstäubung von Metallen und Metalloxiden mittels Sekundärneutralteilchen-Massenspektrometrie*. 2019, Universität Duisburg-Essen.
20. Ernst, P.J., *Zerstäubungs-Charakteristika zweidimensionaler Materialien nach Interaktion mit extrem langsamen hochgeladenen Ionen*. 2020, Universität Duisburg-Essen.

21. Skopinski, L., Ernst, P., Herder, M., Kozubek, R., Madauß, L., Sleziona, S., Maas, A., Königstein, N., Lebius, H., Wucher, A. and Schleberger, M., *Time-of-flight mass spectrometry of particle emission during irradiation with slow, highly charged ions*. Review of Scientific Instruments, 2021. **92**: p. 023909.
22. Thomaz, R.S., Ernst, P., Grande, P.L., Schleberger, M. and Papaléo, R.M., *Cratering Induced by Slow Highly Charged Ions on Ultrathin PMMA Films*. Atoms, 2022. **10**(4): p. 96.
23. Breuer, L., Ernst, P., Herder, M., Meinerzhagen, F., Bender, M., Severin, D. and Wucher, A., *Mass spectrometric investigation of material sputtered under swift heavy ion bombardment*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 2018. **435**: p. 101-110.
24. Breuer, L., Ernst, P., Herder, M., Meinerzhagen, F., Bender, M., Severin, D. and Wucher, A., *Secondary ion formation during electronic and nuclear sputtering of germanium*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 2018. **424**: p. 1-9.
25. Li, P., Zhang, H., Wei, L., Niu, B., Yuan, H., Cheng, Z., Zhang, H., Yang, Z., Guo, Y. and Ma, Y., *Surface nanostructures formation induced by highly charged ions: Kinetic and potential energy dependence*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 2022. **513**: p. 14-20.
26. Lederer, M., Vogel, T., Kämpfe, T., Kaiser, N., Piros, E., Olivo, R., Ali, T., Petzold, S., Lehninger, D. and Trautmann, C., *Heavy ion irradiation induced phase transitions and their impact on the switching behavior of ferroelectric hafnia*. Journal of Applied Physics, 2022. **132**(6): p. 064102.
27. Assmann, W., Toulemonde, M. and Trautmann, C., *Electronic Sputtering with Swift Heavy Ions*, in *Sputtering by Particle Bombardment*, R. Behrisch and W. Eckstein, Editors. 2007: Springer. p. 401-449.
28. Papaléo, R.M., Brinkmalm, G., Fenyő, D., Eriksson, J., Kammer, H.F., Demirev, P., Håkansson, P. and Sundqvist, B.U.R., *MeV ion sputtering of polymers: correlation between secondary ion radial velocity distributions and heavy ion track structure*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 1994. **91**(1): p. 667-671.
29. Zubarev, R.A., Abeywarnna, U., Håkansson, P., Demirev, P. and Sundqvist, B., *Kinetic Energies of Secondary Ions in MeV and keV Particle-induced Desorption*. Rapid communications in mass spectrometry, 1996. **10**(15): p. 1966-1974.
30. Imanishi, N., Ohta, H., Ninomiya, S. and Itoh, A., *Emission energy distribution of secondary ions produced through the electronic sputtering process under heavy ion bombardment*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 2000. **164-165**: p. 803-808.
31. Martinez, R., Langlinay, T., Ponciano, C., da Silveira, E., Palumbo, M.E., Strazzulla, G., Brucato, J.R., Hijazi, H., Agnihotri, A. and Boduch, P., *Sputtering of sodium and potassium from nepheline: Secondary ion yields and velocity spectra*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 2017. **406**: p. 523-528.
32. Pereira, J.A.M., Bitensky, I.S. and da Silveira, E.F., *Nonlinear effects in ion emission from LiF induced by N+ and N2+ MeV ion impact*. International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes, 1998. **174**(1): p. 179-191.
33. Vickerman, J.C., *ToF-SIMS-An Overview*, in *ToF-SIMS: Surface Analysis By Mass Spectrometry*, J.C. Vickerman and D. Briggs, Editors. 2001: IMPublications and SurfaceSpectra Limited. p. 1-40.
34. Husinsky, W., *The application of Doppler shift laser fluorescence spectroscopy for the detection and energy analysis of particles evolving from surfaces*. Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics Processing and Phenomena, 1985. **3**(5): p. 1546-1559.
35. Sigmund, P., *Introduction to sputtering*. Mat. Fys. Med. Dan. Vid. Selsk, 1993. **43**: p. 7-26.

36. Colla, T.J., Urbassek, H., Wucher, A., Staudt, C., Heinrich, R., Garrison, B., Dandachi, C. and Betz, G., *Experiment and simulation of cluster emission from 5 keV Ar→ Cu*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 1998. **143**(3): p. 284-297.
37. Mousel, T., Eckstein, W. and Gnaser, H., *Energy spectra of sputtered species under sub-keV ion bombardment: experiments and computer simulations*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 1999. **152**(1): p. 36-48.
38. Postawa, Z., Czerwinski, B., Szewczyk, M., Smiley, E.J., Winograd, N. and Garrison, B.J., *Microscopic insights into the sputtering of Ag {111} induced by C60 and Ga bombardment*. The Journal of Physical Chemistry B, 2004. **108**(23): p. 7831-7838.
39. Herder, M., Ernst, P., Breuer, L., Bender, M., Severin, D. and Wucher, A., *Secondary ion formation on indium under nuclear and electronic sputtering conditions*. Journal of Vacuum Science & Technology B, 2018. **36**(3).
40. Meinerzhagen, F., Breuer, L., Bukowska, H., Bender, M., Severin, D., Herder, M., Lebius, H., Schleberger, M. and Wucher, A., *A new setup for the investigation of swift heavy ion induced particle emission and surface modifications*. Review of Scientific Instruments, 2016. **87**(1): p. 013903.
41. Toulemonde, M., Assmann, W., Ban-d'Etat, B., Bender, M., Bergmaier, A., Boduch, P., Della Negra, S., Duan, J., El-Said, A.S. and Grüner, F., *Sputtering of LiF and other halide crystals in the electronic energy loss regime*. The European Physical Journal D, 2020. **74**(7): p. 1-17.
42. Toulemonde, M., Assmann, W., Trautmann, C. and Grüner, F., *Jetlike component in sputtering of LiF induced by swift heavy ions*. Physical review letters, 2002. **88**(5): p. 057602.
43. Toulemonde, M., Assmann, W., Trautmann, C., Grüner, F., Mieskes, H., Kucal, H. and Wang, Z., *Electronic sputtering of metals and insulators by swift heavy ions*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 2003. **212**: p. 346-357.
44. Breuer, L., Meinerzhagen, F., Herder, M., Bender, M., Severin, D., Lerach, J.O. and Wucher, A., *Secondary ion and neutral mass spectrometry with swift heavy ions: Organic molecules*. Journal of Vacuum Science & Technology B, Nanotechnology and Microelectronics: Materials, Processing, Measurement, and Phenomena, 2016. **34**(3): p. 03H130.
45. Ziegler, J.F., Ziegler, M.D. and Biersack, J.P., *SRIM—The stopping and range of ions in matter (2010)*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 2010. **268**(11-12): p. 1818-1823.
46. Lindhard, J., *Influence of crystal lattice on motion of energetic charged particles*. Vol. 34. 1965: Munksgaard Copenhagen.
47. Garrison, B.J., *Molekular Dynamics Simulations, the Theoretical Partner to Static SIMS*, in *ToF-SIMS: Surface Analysis By Mass Spectrometry*, J.C. Vickerman and D. Briggs, Editors. 2001: IMPublications and SurfaceSpectra Limited. p. 223-260.
48. Lindhard, J., Nielsen, V. and Scharff, M., *Approximation method in classical scattering by screened coulomb fields*. Mat.-Fys. Medd. K. Dan. Vidensk. Selsk, 1968. **36**(10).
49. Sigmund, P. and Claussen, C., *Sputtering from elastic-collision spikes in heavy-ion-bombarded metals*. Journal of Applied Physics, 1981. **52**(2): p. 990-993.
50. Aumayr, F., Facsko, S., El-Said, A.S., Trautmann, C. and Schleberger, M., *Single ion induced surface nanostructures: a comparison between slow highly charged and swift heavy ions*. Journal of Physics: Condensed Matter, 2011. **23**(39): p. 393001.
51. Lindhard, J. and Scharff, M., *Energy dissipation by ions in the keV region*. Physical Review, 1961. **124**(1): p. 128.
52. Bethe, H., *Zur Theorie des Durchgangs schneller Korpuskularstrahlen durch Materie*. Annalen der Physik, 1930. **397**(3): p. 325-400.
53. Schiwietz, G. and Grande, P.L., *Introducing electron capture into the unitary-convolution-approximation energy-loss theory at low velocities*. Physical Review A, 2011. **84**(5): p. 052703.

54. Kittel, C., *Introduction to solid state physics*. 2018, Wiley.
55. Grüner, F. and Bell, F., *Heavy-ion stopping in solids: Energy transfer to the target or the dragging force due to the induced potential wake*. *Physical Review A*, 2005. **72**(2): p. 024902.
56. Paul, H., *Comparing experimental stopping power data for positive ions with stopping tables, using statistical analysis*. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 2012. **273**: p. 15-17.
57. Thompson, M.W., II. *The energy spectrum of ejected atoms during the high energy sputtering of gold*. *The Philosophical Magazine: A Journal of Theoretical Experimental and Applied Physics*, 1968. **18**(152): p. 377-414.
58. Oechsner, H., *Energieverteilungen bei der Festkörperzerstäubung durch Ionenbeschuß*. *Zeitschrift für Physik*, 1970. **238**(5): p. 433-451.
59. Wucher, A., *Sputtering: Experiment*, in *Ion Beam Science: Solved and Unsolved Problems*, P. Sigmund, Editor. 2006, The Royal Danish Academy of Sciences and Letters: Matematisk-fysiske Meddelelser 52. p. 405-432.
60. Sigmund, P., *Energy density and time constant of heavy-ion-induced elastic-collision spikes in solids*. *Applied Physics Letters*, 1974. **25**(3): p. 169-171.
61. Samartsev, A., Duvenbeck, A. and Wucher, A., *Sputtering of indium using Au m projectiles: Transition from linear cascade to spike regime*. *Physical Review B*, 2005. **72**(11): p. 115417.
62. Urbassek, H.M. and Michl, J., *A gas-flow model for the sputtering of condensed gases*. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 1987. **22**(4): p. 480-490.
63. Kucharczyk, P., Füngrlings, A., Weidtmann, B. and Wucher, A., *Computer simulation of sputtering induced by swift heavy ions*. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 2018. **426**: p. 5-12.
64. Toulemonde, M., Trautmann, C., Balanzat, E., Hjort, K. and Weidinger, A., *Track formation and fabrication of nanostructures with MeV-ion beams*. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 2004. **216**: p. 1-8.
65. Medvedev, N., Volkov, A., Rethfeld, B. and Shcheblanov, N., *Effect of inter-atomic Auger processes on relaxation of electronic vacancies at deep levels of highly ionized atoms in swift heavy ion tracks*. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 2010. **268**(19): p. 2870-2873.
66. Toulemonde, M., Paumier, E. and Dufour, C., *Thermal spike model in the electronic stopping power regime*. *Radiation Effects and Defects in Solids*, 1993. **126**(1-4): p. 201-206.
67. Lesueur, D. and Dunlop, A., *Damage creation via electronic excitations in metallic targets part II : A theoretical model*. *Radiation Effects and Defects in Solids*, 1993. **126**(1-4): p. 163-172.
68. Fleischer, R., Price, P. and Walker, R., *Ion explosion spike mechanism for formation of charged-particle tracks in solids*. *Journal of applied Physics*, 1965. **36**(11): p. 3645-3652.
69. Bringa, E. and Johnson, R., *Coulomb explosion and thermal spikes*. *Physical review letters*, 2002. **88**(16): p. 165501.
70. Bringa, E., Johnson, R. and Jakas, M., *Molecular-dynamics simulations of electronic sputtering*. *Physical Review B*, 1999. **60**(22): p. 15107.
71. Duffy, D. and Rutherford, A., *Including the effects of electronic stopping and electron-ion interactions in radiation damage simulations*. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2006. **19**(1): p. 016207.
72. Lang, M., Djurabekova, F., Medvedev, N., Toulemonde, M. and Trautmann, C., *Fundamental phenomena and applications of swift heavy ion irradiations*. arXiv:2001.03711 [cond-mat.mtrl-sci], 2020.
73. Medvedev, N., Rymzhanov, R. and Volkov, A., *Time-resolved electron kinetics in swift heavy ion irradiated solids*. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2015. **48**(35): p. 355303.
74. Khara, G.S., Murphy, S.T., Daraszewicz, S.L. and Duffy, D.M., *The influence of the electronic specific heat on swift heavy ion irradiation simulations of silicon*. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2016. **28**(39): p. 395201.

75. Bringa, E.M., Jakas, M. and Johnson, R.E., *Spike models for sputtering: Effect of the surface and the material stiffness*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 2000. **164-165**: p. 762-771.
76. Urbassek, H.M., Kafemann, H. and Johnson, R.E., *Atom ejection from a fast-ion track: A molecular-dynamics study*. Physical Review B, 1994. **49(2)**: p. 786-795.
77. Keldysh, L., *Ionization in the field of a strong electromagnetic wave*. Sov. Phys. JETP, 1965. **20(5)**: p. 1307-1314.
78. Freeman, R., Bucksbaum, P. and McIlrath, T., *The ponderomotive potential of high intensity light and its role in the multiphoton ionization of atoms*. IEEE journal of quantum electronics, 1988. **24(7)**: p. 1461-1469.
79. Demtröder, W., *Laser Spectroscopy*. 1998, Springer.
80. Schueler, B.W., *Time-of-Flight Mass Analysers*, in *ToF-SIMS: Surface Analysis By Mass Spectrometry*, J.C. Vickerman and D. Briggs, Editors. 2001: IMPublications and SurfaceSpectra Limited. p. 75-94.
81. Vickerman, J.C., *Molecular surface mass spectrometry by SIMS*. JC Vickerman, IS Gilmore), John Wiley & Sons, Chichester, 2009: p. 113-205.
82. Ireland, T.R., *SIMS measurement of stable isotopes*. Handbook of stable isotope analytical techniques, 2004: p. 652-691.
83. Hammer, D., Benes, E., Blum, P. and Husinsky, W., *Velocity spectrometer for particles in the 10-meV to 10-keV range*. Review of Scientific Instruments, 1976. **47(9)**: p. 1178-1182.
84. Husinsky, W., Bruckmüller, R., Blum, P., Viehböck, F., Hammer, D. and Benes, E., *Measurements of the velocity spectrum of sputtered Na from a NaI target by a Doppler-shift laser spectrometer*. Journal of Applied Physics, 1977. **48(11)**: p. 4734-4740.
85. Husinsky, W., Bruckmüller, R. and Blum, P., *Velocity measurements of sputtered particles using the Laser-Doppler method*. Nuclear Instruments and Methods, 1980. **170(1-3)**: p. 287-293.
86. Yu, M.L., Grischkowsky, D. and Balant, A., *Measurement of the velocity distribution of sputtered Na atoms from NaCl by Doppler shift laser fluorescence*. Applied Physics Letters, 1981. **39(9)**: p. 703-705.
87. Goehlich, A., Niemöller, N. and Döbele, H., *Determination of angle resolved velocity distributions of sputtered tungsten atoms*. Journal of nuclear materials, 1999. **266**: p. 501-506.
88. Bay, H.L., *Laser induced fluorescence as a technique for investigations of sputtering phenomena*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 1986. **18(1-6)**: p. 430-445.
89. Young, C., Calaway, W., Pellin, M. and Gruen, D., *Velocity and electronic state distributions of sputtered Fe atoms by laser-induced fluorescence spectroscopy*. Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films, 1984. **2(2)**: p. 693-697.
90. Goehlich, A., *Investigation of time-of-flight and energy distributions of atoms and molecules sputtered from oxygen-covered metal surfaces by laser-aided techniques*. Applied Physics A, 2001. **72**: p. 523-529.
91. Goehlich, A. and Döbele, H., *Angle resolved velocity distributions of sputtered aluminum atoms*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 1996. **115(1-4)**: p. 489-492.
92. Goehlich, A., Gillmann, D. and Döbele, H., *Angular resolved energy distributions of sputtered atoms at low bombarding energy*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 2000. **164**: p. 834-839.
93. Goehlich, A., Goehlich, A. and Döbele, H., *Determination of time-of-flight distributions of sputtered oxygen and carbon atoms by resonant multi-photon ionization*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 2000. **164**: p. 827-833.

94. Nikzad, S., Calaway, W., Young, C., Pellin, M., Gruen, D., Tombrello, T. and Housley, R., *Velocity distribution and yield measurements of Fe ejected from FeS₂ during ion bombardment*. Physical Review B, 1992. **45**(18): p. 10255.
95. Delcorte, A. and Poleunis, C., *Mechanistic insight into gas cluster-induced sputtering of kilodalton molecules using kinetic energy distribution measurements*. The Journal of Physical Chemistry C, 2019. **123**(32): p. 19704-19714.
96. Lenoir, J., Boduch, P., Rothard, H., Ban-d'Etat, B., Been, T., Cassimi, A., Jalowy, T., Lebius, H., Manil, B. and Ramillon, J., *Sputtering by highly charged ions: Application of the XY-TOF technique to secondary ion ejection from LiF*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 2007. **258**(1): p. 178-182.
97. Pellin, M., Young, C. and Gruen, D., *Multiphoton ionization followed by time-of-flight mass spectroscopy of sputtered neutrals*. Scanning Microscopy, 1988. **2**(3): p. 12.
98. Coon, S., Calaway, W., Pellin, M., Curlee, G. and White, J., *Kinetic energy distributions of sputtered neutral aluminum clusters: A1-A16*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 1993. **82**(2): p. 329-336.
99. Coon, S., Calaway, W., Pellin, M. and White, J., *New findings on the sputtering of neutral metal clusters*. Surface science, 1993. **298**(1): p. 161-172.
100. Ma, Z., Calaway, W., Pellin, M. and von Nagy-Felsobuki, E., *Kinetic energy distributions of sputtered indium atoms and clusters*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 1994. **94**(3): p. 197-202.
101. Hansen, C.S., Calaway, W.F., King, B.V. and Pellin, M.J., *Energy and yield distributions of calcium atoms and clusters undergoing 4 keV Ar⁺-ion bombardment*. Surface Science, 1998. **398**(1): p. 211-220.
102. He, C., Postawa, Z., Rosencrance, S., Chatterjee, R., Garrison, B. and Winograd, N., *Band structure effects in ejection of Ni atoms in fine structure states*. Physical review letters, 1995. **75**(21): p. 3950.
103. Sun, S., Szakal, C., Smiley, E., Postawa, Z., Wucher, A., Garrison, B. and Winograd, N., *Sputtering of Ag under C₆₀⁺ and Ga⁺ projectile bombardment*. Applied surface science, 2004. **231**: p. 64-67.
104. Sun, S., Szakal, C., Winograd, N. and Wucher, A., *Energetic ion bombardment of Ag surfaces by C₆₀⁺ and Ga⁺ projectiles*. Journal of the American Society for Mass Spectrometry, 2005. **16**: p. 1677-1686.
105. Wahl, M. and Wucher, A., *VUV photoionization of sputtered neutral silver clusters*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 1994. **94**(1-2): p. 36-46.
106. Staudt, C. and Wucher, A., *Generation of large indium clusters by sputtering*. Physical Review B, 2002. **66**(7): p. 075419.
107. Samartsev, A. and Wucher, A., *Kinetic energy distributions of neutral In and In₂ sputtered by polyatomic ion bombardment*. Applied surface science, 2006. **252**(19): p. 6470-6473.
108. Wucher, A., Wahl, M. and Oechsner, H., *Sputtered neutral silver clusters up to Ag₁₈*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 1993. **82**(2): p. 337-346.
109. Wucher, A. and Oechsner, H., *Energy distributions of metal atoms and monoxide molecules sputtered from oxidized Ta and Nb*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 1986. **18**(1-6): p. 458-463.
110. Wucher, A. and Oechsner, H., *Emission energy dependence of ionization probabilities in secondary ion emission from oxygen covered Ta, Nb and Cu surfaces*. Surface Science, 1988. **199**(3): p. 567-578.
111. Winograd, N., Kobrin, P., Schick, G., Singh, J., Baxter, J. and Garrison, B., *Energy-and angle-resolved detection of neutral atoms desorbed from ion bombarded single crystals. Rh {111} and p (2x 2) O/Rh {111}*. Surface Science, 1986. **176**(1-2): p. L817-L824.

112. El-Maazawi, M., Maboudian, R., Postawa, Z. and Winograd, N., *Energy and angular distributions of excited rhodium atoms ejected from the rhodium (100) surface*. Physical Review B, 1991. **43**(14): p. 12078.
113. Bernardo, D.N., El-Maazawi, M., Maboudian, R., Postawa, Z., Winograd, N. and Garrison, B.J., *Angle-resolved velocity distributions of excited Rh atoms ejected from ion-bombarded Rh {100}*. The Journal of chemical physics, 1992. **97**(5): p. 3846-3854.
114. Winograd, N., El-Maazawi, M., Maboudian, R., Postawa, Z., Bernardo, D. and Garrison, B., *Energy-and angle-resolved measurements of the Rh (4 F 9/2) and Rh (4 F 7/2) populations from ion bombarded Rh {100}*. The Journal of chemical physics, 1992. **96**(8): p. 6314-6317.
115. He, C., Rosencrance, S., Postawa, Z., Xu, C., Chatterjee, R., Riederer, D., Garrison, B. and Winograd, N., *Angular, energy, and population distributions of neutral atoms desorbed by keV ion beam bombardment of Ni {001}*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 1995. **100**(2-3): p. 209-212.
116. Postawa, Z., He, C., El-Maazawi, M., Chatterjee, R., Garrison, B., Rosencrance, S. and Winograd, N., *Ion-induced emission of excited atoms from (100) surfaces of transition metal single crystals*. Vacuum, 1995. **46**(5-6): p. 605-608.
117. Rosencrance, S., Burnham, J., Sanders, D., He, C., Garrison, B.J., Winograd, N., Postawa, Z. and DePristo, A., *Mechanistic study of atomic desorption resulting from the keV-ion bombardment of fcc {001} single-crystal metals*. Physical Review B, 1995. **52**(8): p. 6006.
118. King, B.V., Zimmermann, C., Riederer, D.E., Rosencrance, S.W., Garrison, B.J. and Winograd, N., *Angle and energy distributions of neutral atoms sputtered from Ni3Al (100)*. Rapid communications in mass spectrometry, 1998. **12**(18): p. 1236-1240.
119. Vandeweert, E., Meserole, C., Sostarec, A., Dou, Y., Winograd, N. and Postawa, Z., *State-selective energy and angular resolved detection of neutral species ejected from keV ion bombarded C6H6/Ag {1 1 1}*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 2000. **164**: p. 820-826.
120. Ishikawa, D., Ishigami, R., Dhole, S. and Morita, K., *Energy distributions of neutral species ejected from well-characterized surfaces measured by means of multiphoton resonance ionization spectroscopy*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 2000. **164**: p. 840-847.
121. Lide, D.R., *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. 2009: CRC Press.
122. Thompson, M., Farmery, B. and Newson, P., *I. A mechanical spectrometer for analysing the energy distribution of sputtered atoms of copper or gold*. Philosophical Magazine, 1968. **18**(152): p. 361-376.
123. *GSI Informationen zum UNILAC*. [cited 2022 20.12.22]; GSI Helmholtzzentrum für Schwerionenforschung GmbH]. Available from: <https://www.gsi.de/work/beschleunigerbetrieb/beschleuniger/unilac/unilac>.
124. Andre, C. *UNILAC Strahldiagnose*. 2016 [cited 2022 10.11.22]; GSI Darmstadt]. Available from: https://indico.gsi.de/event/4453/contributions/20602/attachments/15310/19354/Operateursschulung_2016_UNILAC_SD_20160127.pdf.
125. *Spezifikationen ATLEX-500-I*. 2015: ATL Lasertechnik GmbH.
126. *Datenblatt Legent Elite Duo*. 2015: Coherent, Inc.
127. Winograd, N., *Chemical Imaging with Cluster Ion Beams and Lasers*. 2018, Pennsylvania State Univ., University Park, PA (United States).
128. *MCP Assembly*. 2006, Hamamatsu: TMCP9002E01.
129. Wiza, J.L., *Microchannel plate detectors*. Nucl. Instrum. Methods, 1979. **162**(1-3): p. 587-601.
130. Braun, R.M., Blenkinsopp, P., Mullock, S.J., Corlett, C., Willey, K.F., Vickerman, J.C. and Winograd, N., *Performance characteristics of a chemical imaging time-of-flight mass spectrometer*. Rapid communications in mass spectrometry, 1998. **12**(18): p. 1246-1252.
131. Popczun, N.J., Breuer, L., Wucher, A. and Winograd, N., *On the SIMS ionization probability of organic molecules*. Journal of The American Society for Mass Spectrometry, 2017. **28**(6): p. 1182-1191.

132. Breuer, L., Tian, H., Wucher, A. and Winograd, N., *Molecular SIMS ionization probability studied with laser postionization: influence of the projectile cluster*. The Journal of Physical Chemistry C, 2018. **123**(1): p. 565-574.
133. Breuer, L., Popczun, N.J., Wucher, A. and Winograd, N., *Reducing the matrix effect in molecular secondary ion mass spectrometry by laser post-ionization*. The Journal of Physical Chemistry C, 2017. **121**(36): p. 19705-19715.
134. *IQG-C60-20 Ion Source Operating Manual, 99-018 rev.2.2*. 2008: Ionoptika Ltd.
135. *Manual ATLEX-SERIES LC300-PI-FKS-IL LC300 V7 Vers. 08-2017*. 2017: ATL Lasertechnik GmbH.
136. Kittel, C., *Einführung in die Festkörperphysik*. 1973, R. Oldenburg Verlag.
137. Kucharczyk, P., *Erzeugung ultrakurzer Ionenpulse im keV-Bereich: Eine Machbarkeitsstudie mittels numerischer Simulationen*. 2020, Universität Duisburg-Essen.
138. OriginLab Corporation. *16.9 Differentiate*. [cited 2023 29.03.23]; Available from: <https://www.originlab.com/doc/Origin-Help/Math-Differentiate>.
139. Hijazi, H., Rothard, H., Boduch, P., Alzaher, I., Cassimi, A., Ropars, F., Been, T., Ramillon, J., Lebius, H. and Ban-d'Etat, B., *Electronic sputtering: angular distributions of (LiF) nLi+ clusters emitted in collisions of Kr (10.1 MeV/u) with LiF single crystals*. The European Physical Journal D, 2012. **66**(3): p. 1-6.
140. OriginLab Corporation. *18.1.2 Algorithms (Smooth)*. [cited 2022 29.12.22]; Available from: <https://www.originlab.com/doc/Origin-Help/Smooth-Algorithm#%20The Lowess and %20Loess method>.
141. Theuner, D., *Untersuchung zur Geschwindigkeitsverteilung zerstäubter Teilchen bei keV- und GeV-Ionenbeschuss mittels Sekundärneutralteilchen-Massenspektrometrie*. 2022, Universität Duisburg-Essen.
142. Theuner, D., Heckhoff, T., Breuer, L., Böttger, C., Schleberger, M. and Wucher, A., *Velocity Distributions of secondary neutrals under swift heavy ion bombardment in Ionenstrahlworkshop*. 2021.
143. Sevim, A., *Untersuchungen zum Emissionsverhalten zerstäubter Neutralteilchen mittels Lasernachionisation: Bestimmung der Geschwindigkeitsverteilung von Neutralteilchen bei Dauerbeschuss der Probe*. 2018, Universität Duisburg-Essen.
144. Lange, S. and Bender, R., *Median oder Mittelwert?* DMW-Deutsche Medizinische Wochenschrift, 2007. **132**(S 01): p. e1-e2.
145. Fawcett, E. and Trotter, J., *The crystal and molecular structure of coronene*. Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences, 1966. **289**(1418): p. 366-376.
146. Skopinski, L., Kretschmer, S., Ernst, P., Herder, M., Madauß, L., Breuer, L., Krashennikov, A.V. and Schleberger, M., *Velocity distributions of particles sputtered from supported two-dimensional MoS₂ during highly charged ion irradiation*. Physical Review B, 2023. **107**(7): p. 075418.
147. Craig, B., Baxter, J., Singh, J., Schick, G., Kobrin, P., Garrison, B. and Winograd, N., *Deexcitation model for sputtered excited neutral atoms*. Physical review letters, 1986. **57**(11): p. 1351.
148. Wucher, A., Kucharczyk, P. and Füngrlings, A., *Datensatz aus einem Vortrag von Andreas Wucher auf der ICACS & SHIM 2022*. 2022.
149. Franzreb, K., Wucher, A. and Oechsner, H., *Electron impact ionization of small silver and copper clusters*. Zeitschrift für Physik D Atoms, Molecules and Clusters, 1990. **17**(1): p. 51-56.
150. Szymoński, M. and De Vries, A.E., *Spikes in low energy sputtering of silver and gold*. Physics Letters A, 1977. **63**(3): p. 359-360.
151. Dufour, C., Beuneu, F., Paumier, E. and Toulemonde, M., *Experimental evidence of the irradiation temperature effect in bismuth under swift heavy-ion irradiation*. Europhysics Letters, 1999. **45**(5): p. 585.

152. Wiens, R.C., Burnett, D., Calaway, W., Hansen, C., Lykke, K.R. and Pellin, M., *Sputtering products of sodium sulfate: Implications for Io's surface and for sodium-bearing molecules in the Io torus*. Icarus, 1997. **128**(2): p. 386-397.
153. Postawa, Z., Czerwinski, B., Winograd, N. and Garrison, B.J., *Microscopic insights into the sputtering of thin organic films on Ag {111} induced by C60 and Ga bombardment*. The Journal of Physical Chemistry B, 2005. **109**(24): p. 11973-11979.
154. Chatterjee, R., Riederer, D.E., Postawa, Z. and Winograd, N., *Ejection of neutral molecules from ion-bombarded organic surfaces*. Rapid communications in mass spectrometry, 1998. **12**(18): p. 1226-1231.

Literaturverzeichnis erstellt unter Zuhilfenahme von Endnote X8, Zitatvorlagen der Verlage und Google Scholar.

8 Anhang

8.1 Gas-Flow-Modell

Ergänzend zu Kapitel 2.2.3 soll hier die Energieverteilung der zerstäubten Teilchen explizit betrachtet werden. Sie ergibt sich zu [62]:

$$f(E) = \frac{Y_0}{2 \cdot \pi} \cdot \frac{1}{\sqrt{\epsilon \cdot \epsilon^* \cdot \pi \cdot \epsilon}} \cdot \left[\Gamma\left(\frac{5}{2}, \epsilon \cdot \left(1 + \frac{t_c}{t_0}\right)\right) - \Gamma\left(\frac{5}{2}, \epsilon\right) \right]. \quad (8-1)$$

Dies gilt für $\epsilon < \epsilon^* \cdot \left[1 + t_c t_0^{-1} - \sqrt{1 + t_c t_0^{-1}}\right]^{-2}$. Für sonstige ϵ gilt:

$$f(E) = \frac{Y_0}{2 \cdot \pi} \cdot \frac{1}{\sqrt{\epsilon \cdot \epsilon^* \cdot \pi \cdot \epsilon}} \cdot \left[\Gamma\left(\frac{5}{2}, \epsilon \cdot (1 + \tau^*)\right) - \Gamma\left(\frac{5}{2}, \epsilon\right) \right]. \quad (8-2)$$

Hierbei ist t_0 die „Quenching Time“, also die Abkühlzeit. Die Zeit t_c , ab der das Einfrieren des Gasflusses startet, wird über die Gleichung

$$\left(1 + \frac{t_c}{t_0}\right) = \left(\frac{T_0}{T_{con}}\right)^{\frac{1}{\nu}} \quad (8-3)$$

definiert. Hierbei gilt $\nu = 1$ für zylinderförmige Systeme. T_0 beschreibt die Starttemperatur und T_{con} die Temperatur, ab der kein Gasfluss mehr vorhanden ist. Zusätzlich verwendet wurde die sogenannte unvollständige Gammafunktion $\Gamma(x, a) = \int_0^a t^{x-1} e^{-t} dt$, die reduzierte Energie $\epsilon = E \cdot k_B^{-1} \cdot T^{-1}$ und die reduzierte kritische Energie $\epsilon^* = M \cdot (l \cdot t_0)^2 \cdot 2^{-1} \cdot k_B^{-1} \cdot T_0^{-1}$. Weiterhin ist k_B die Boltzmann-Konstante, $\nu^* = l \cdot t_0^{-1}$ die kritische Geschwindigkeit, bei der die Kaskadentiefe l in der Abkühlzeit zurückgelegt wird, und τ^* ist definiert als $\tau^* = \nu^* \cdot \nu^{-1} - 2^{-1} + \sqrt{\nu^* \cdot \nu^{-1} + 4^{-1}}$.

8.2 Spannungseinstellungen des Flugzeitmassenspektrometers

In diesem Teilkapitel sollen die verwendeten Spannungen des Flugzeitmassenspektrometers festgehalten werden. Sie sind in Tabelle 3 zu finden.

Tabelle 3: Eingestellte Spektrometerspannungen.

	IR-Laser 2021
Extraktionsspannung	1700 V
Reflektspannung	1650 V
Retardspannung	509 V
Linsenspannung	571 V
Ablenkspannungen x	-4.63 V
Ablenkspannung y	2.11 V
MCP Gain	2100 V
Gridspannung	1500 V

8.3 Verschaltung des Experiments

In diesem Teilkapitel wird die Verschaltung des Experiments beschrieben. Dafür wird eine Unterteilung vorgenommen zwischen der TTL-Verschaltung, um das Timing des Experiments zu realisieren, und der Oszilloskop-Verschaltung, um die Rahmendaten aufzuzeichnen.

8.3.1 TTL-Verschaltung

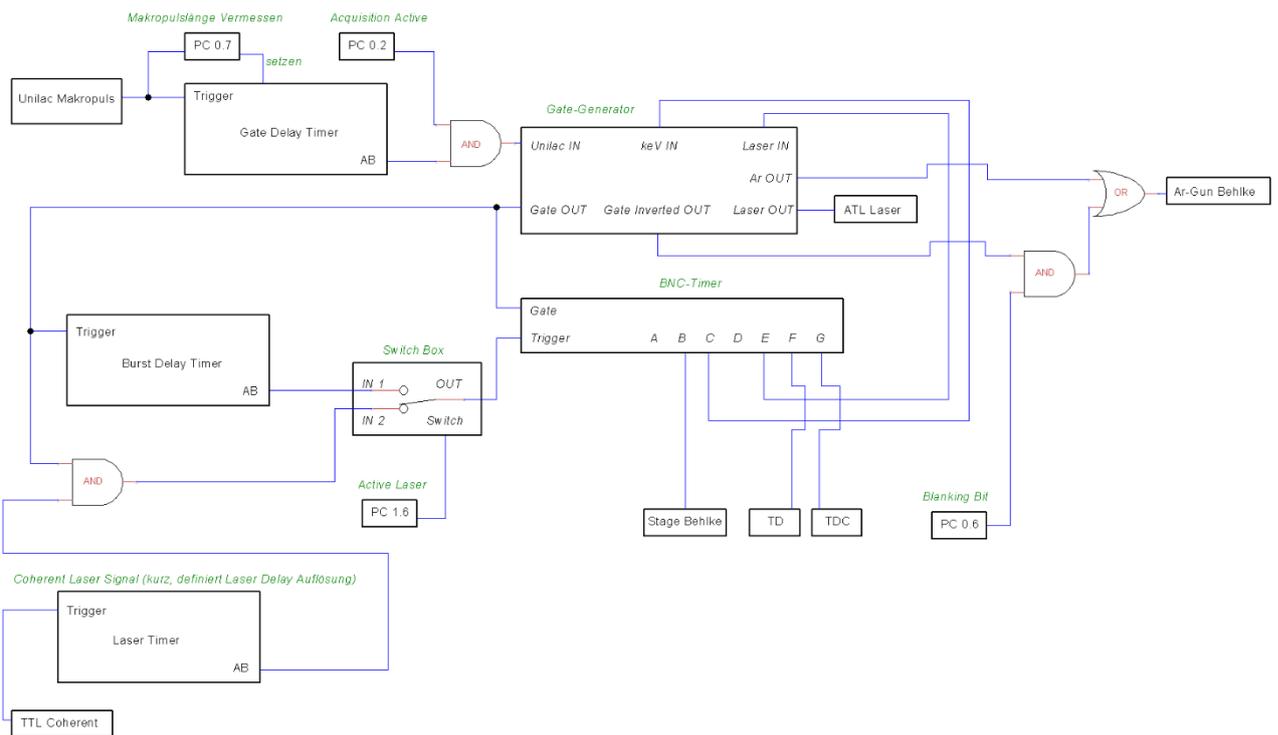


Abbildung 8-1: TTL-Timing-Schema des Experiments, erstellt mit dem Programm TinyCAD.

Abbildung 8-1 zeigt die TTL-Verschaltung des Experiments. TTL steht für Transistor-Transistor-Logik und unterscheidet zwischen LOW und HIGH. Der von der GSI zur Verfügung gestellte Makropuls wird für zwei Dinge verwendet: Einerseits wird er vom Rechner vermessen, dabei wird die Pulslänge bestimmt und registriert, ob überhaupt ein Puls kommt. Andererseits wird das Signal in den Triggereingang eines Digital Pulse Generators (Stanford DG535) gegeben. Der an der Stelle auch als „Gate Delay Timer“ bezeichnete Pulsgenerator ermöglicht es, die Gates zeitlich gegenüber dem UNILAC-Puls zu verschieben. So kann beispielsweise der Stromverlauf des UNILAC-Pulses mit dem VUV-SNMS-Signal vermessen werden.

Das so gegebenenfalls gegenüber dem Makropuls verschobene TTL-Signal wird auf ein logisches AND-Gatter geleitet, zusammen mit einem TTL-Bit des Rechners, welches hier während einer laufenden Messung gesetzt wird. Dieses „Acquisition-Active“-Bit muss gesetzt werden, um das eigentliche Experiment zu starten. Wird es gesetzt, so kann der gegebenenfalls verschobene Makropuls in den UNILAC-IN-Eingang des Gate-Generators gelangen, welcher die drei Gates („MeV“, „Blank“ und „keV“) generiert.

Am Ausgang Gate-OUT wird ein TTL-Signal ausgeleitet, welches nur während der drei Gates HIGH und ansonsten LOW gesetzt ist. Es wird auf den Gate-Eingang eines weiteren Digital Pulse Generators (BNC 588) gegeben, welcher die Pulssequenz zur Aufnahme eines Flugzeitspektrums generiert. Dort sorgt es dafür, dass dieser Generator nur getriggert werden und damit nur Steerpulse für die Ionenquelle, den Laser und die Datenacquisition erzeugt werden, wenn gerade eines der Gates aktiv ist. Zusätzlich wird das Gate-OUT-Signal in den Triggereingang des Burst-Delay-Timers geleitet. Hier kann es verzögert werden, um wie zuvor beschrieben, den Start der Messungen innerhalb eines jeden Gates nach hinten zu schieben. Der Ausgang dieses Timers geht an die sogenannte Switch-Box. Diese dient dazu, den aktiven Laser umzuschalten und wird vom Messrechner angesteuert. Zuletzt geht das Gate-OUT-Signal auf ein weiteres AND, welches später beschrieben wird.

Ab hier unterscheidet sich das Timing nun für Messungen mit den unterschiedlichen Lasern. Es wird nun zunächst auf den VUV-Laser eingegangen. Das Signal des Burst-Delay-Timers wird nach dem Passieren der Switch-Box zum Triggern des BNC-Timers verwendet. So wird bei jedem, gegebenenfalls um das Burst-Delay verschobenen, Gate-Anfang eine Burst-Reihe von Pulssequenzen des Timers ausgelöst, wobei jede einzelne dieser Sequenzen der Aufnahme eines Flugzeitspektrums entspricht. Durch die Programmierung des Timers wird über die Messsoftware sichergestellt, dass eine Burst-Reihe im Prinzip genügend Pulssequenzen zur Füllung des längsten Gates (i. d. R. das keV-Gate) enthält, welche aber über den Gate-Eingang des BNC-Timers für MeV- und Blank-Gate auf die entsprechende Länge des jeweiligen Gates gekürzt werden. Jeder einzelne Burst entspricht einer Folge von einem kompletten SNMS-Experiment, gefolgt von mehreren SIMS-Experimenten. In jedem dieser Einzelerperimente wird die Extraktionsspannung geschaltet und die Pulse zur Triggerung der Ar-Ionenquelle, des Lasers und der Aquisitionstartpunkt (TD bzw. TDC) werden erzeugt. Nicht alle diese Steuersignale werden für jede Einzelmessung benötigt, dies ist abhängig vom Gate, und ob es sich um eine SIMS- oder SNMS-Messung handelt. Daher werden die Signale zum Laser und zur Ar-Ionenquelle noch durch den Gate-Generator geleitet. Dieser sorgt dafür, dass in jedem der drei Bursts jeweils nur in der ersten Sequenz der Lasertriggerpuls passieren kann. Außerdem werden die Ar-Ansteuersignale nur im keV-Gate durchgelassen. So wird sichergestellt, dass das Timing-Schema aus Abbildung 3-5 realisiert wird. Für den DC-Ionenbeschuss wird die Ar-Ionenquelle vom Timer dauerhaft angesteuert, das Signal steuert dann aber aufgrund der Delay-Box nur im keV-Gate die Ionenquelle an.

Wird der IR-Laser verwendet, so wird die Switch-Box vom Messrechner umgeschaltet. Es triggert dann, statt des Burst-Delay-Timers, der IR-Laser den BNC-Timer, sofern der Laserpuls innerhalb eines Gates liegt. Das wird über die AND-Verknüpfung eines vom Laser generierten TTL-Pulses mit dem Gate-OUT Signal realisiert. Das Laser-TTL-Signal wird generiert, indem ein TTL-Signal des Laser-Controllers (Coherent SDG) in einem dritten Digital Pulse Generator (Stanford DG535) kontrolliert verzögert wird. Hierdurch lässt sich das Timing des Laserpulses zum Rest des Experiments verändern, indem das Delay vom Messrechner entsprechend angepasst wird, und zusätzlich wird ein sehr kurzer Ausgangs-Puls generiert (10 ns). Grund hierfür ist, dass die Länge dieses Pulses die Laser-Delay-Auflösung beschränkt, da das Signal im ungünstigen Fall schon vor dem Gate-Start HIGH sein kann, was für ein zeitlich undefiniertes Hochschalten des AND-Gatters sorgen kann. Die Tatsache, dass Laser und UNILAC nicht synchronisierbar sind, sorgt dafür, dass es in jedem Gate einen anderen Startzeitpunkt für die Burst-Reihe geben kann, und damit auch unterschiedlich viele einzelne Pulssequenzen in ein Gate passen. Des Weiteren werden nun in einem Burst nicht mehr so viele Pulssequenzen generiert, wie in das keV-Gate passen, sondern immer diejenige Anzahl, welche aufgrund der in der Messsoftware eingestellten Repetitionsfrequenz aufeinander folgender Flugzeitspektren zwischen zwei aufeinander folgenden Laserpulsen fallen. Für die hier meist verwendete maximale Repetitionsrate von 10 kHz und eine Laser-Repetitionsfrequenz von 1 kHz bedeutet dies, dass in jedem Burst 10 Spektren aufgenommen werden. Hiervon ist dann jeweils das erste ein SNMS-Spektrum mit Laser und die 9 folgenden SIMS-Spektren ohne Laser. Sofern nach diesen 10 Bursts das Gate noch nicht zu Ende ist, wird der Timer erneut getriggert und generiert weitere 10 Bursts. So werden die Gates so weit wie möglich gefüllt. Effektiv hat man, aufgrund mangelnder Synchronisierung, eine Schwebung der Anfangszeitpunkte in den Gates und scannt bei genügend Repetitionen letztendlich den gesamten UNILAC-Puls mit den SNMS und SIMS-Messungen. Angemerkt sei an dieser Stelle noch, dass aus technischen Gründen die stabile Wiederholrate des IR-Lasers ausgenutzt wird, um den Messablauf letztendlich immer mit dem vorherigen Laserpuls auszulösen.

8.3.2 Oszilloskop-Verschaltung

Zur Aufzeichnung der Rahmendaten wurde ein 4-Kanal-Oszilloskop des Typs LeCroy Waverunner benutzt, welches im Messcontainer außerhalb der Experimentierhalle untergebracht war. Auf diese Weise kann das Timing des Experiments, während einer in der aus Strahlenschutzgründen abgesperrten Experimentierhalle ablaufende Messung, kontrolliert und aufgezeichnet werden. Zusätzlich ist die Aufzeichnung des Beschussstromverlaufes innerhalb des UNILAC-Pulses möglich, was insbesondere deshalb wichtig ist, weil SNMS- und SIMS-Spektren zu unterschiedlichen Zeiten im Puls gemessen werden. Abbildung 8-2 zeigt die Verkabelung des Oszilloskops. Auf den ersten Eingang geht der Spannungsverlauf der Photodiode des IR-Lasers. Der zweite Eingang ist mit dem Drahtnetzdetektor belegt, der dritte mit dem Makropuls und der vierte mit dem Trafopuls des Beschleunigers. Zuletzt überwacht der externe Trigger, ob der Messrechner das Acquisition-Active-Bit gesetzt hat, also ob das Experiment aktiv ist.

Zum Start der Aufnahme wird die Smart-Trigger Funktion des Oszilloskops genutzt. Bei Messungen mit dem VUV-Laser wird die Aufnahme getriggert, sobald der Makropuls ansteigt. Dies allerdings nur, wenn die Messung aktiv ist, also das Acquisition-Active-Bit am externen Triggereingang gesetzt ist. Das Timing des Oszilloskops orientiert sich somit, genau wie das der Spektrenaufnahme auch, am UNILAC-Puls.

Wird mit dem IR-Laser gemessen, so wird das Oszilloskop durch das Photodiodensignal des Laserpulses getriggert, dies allerdings ebenfalls nur, wenn zusätzlich das Acquisition-Active-Bit gesetzt und der Makropuls HIGH ist. Die Zeitachse des Oszilloskops orientiert sich somit nicht mehr am UNILAC-Puls selbst, sondern am ersten IR-Laserpuls innerhalb eines UNILAC-Pulses. Dies bedeutet, dass der Start der Aufzeichnung irgendwann während der ersten Millisekunde des UNILAC-Pulses erfolgt. Wäre die Repetitionsfrequenz des Lasers ein exaktes ganzzahliges Vielfaches der UNILAC-Folgefrequenz, so würde der Start jeweils zum gleichen Zeitpunkt innerhalb des UNILAC-Pulses erfolgen. Da dies aber im Experiment nicht sichergestellt werden kann, durchläuft der Startzeitpunkt ähnlich einer Schwebung bei aufeinander folgenden UNILAC-Pulsen die erste Millisekunde und startet danach wieder am Pulsbeginn. Auf diese Weise wird eine in Wahrheit rechteckige UNILAC-Pulsform bei der Summation über viele Pulse mit linear über 1 ms aufsteigende bzw. absteigende Flanken aufgezeichnet.

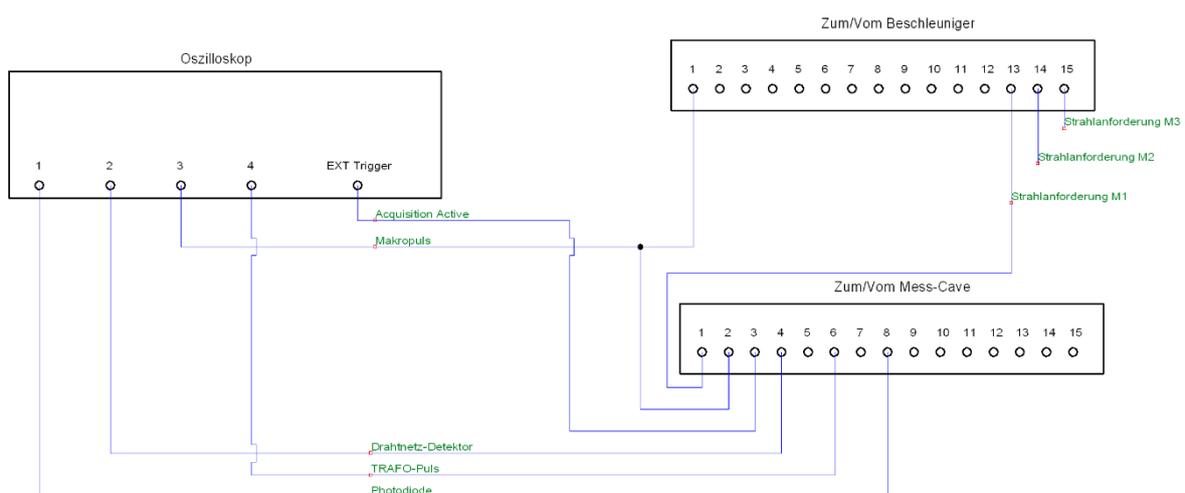


Abbildung 8-2: Verkabelung des Oszilloskops zur Überwachung des Experiments. Links ist das Oszilloskop dargestellt, rechts oben die Verkabelung der GSI zum Beschleuniger hin und rechts unten die in die Messhalle. In der Anschlussbox „Zum/Vom Mess-Cave“ ist der 1. Durchgang mit dem PC1.0 Ausgang des Messrechners verbunden, der 2. mit dem PC0.7 und der 3. mit dem PC0.2. Die anderen Verbindungen sind in grün an den jeweiligen blauen Verbindungslinien benannt. Erstellt mit dem Programm TinyCAD.

8.4 Sensitives Volumen

Während in Kapitel 4.2.1 lediglich Plume-Scans für keV-Beschuss diskutiert wurden, um die Funktion des Grids zu untersuchen, sind hier in Abbildung 8-3 auch Plume-Scans für MeV- und Restgassignale dargestellt. Dabei zeigt sich, dass das Sensitive Volumen breiter ist als aus Abbildung 4-3 ersichtlich, da die Restgassignale weiter zu großen x -Werten reichen als die Beschuss-induzierten Signale. Dementsprechend scheint der Ionenbeschuss in diesem Fall im Vergleich zum Sensitiven Volumen eher zu kleineren x -Werten verschoben zu sein.

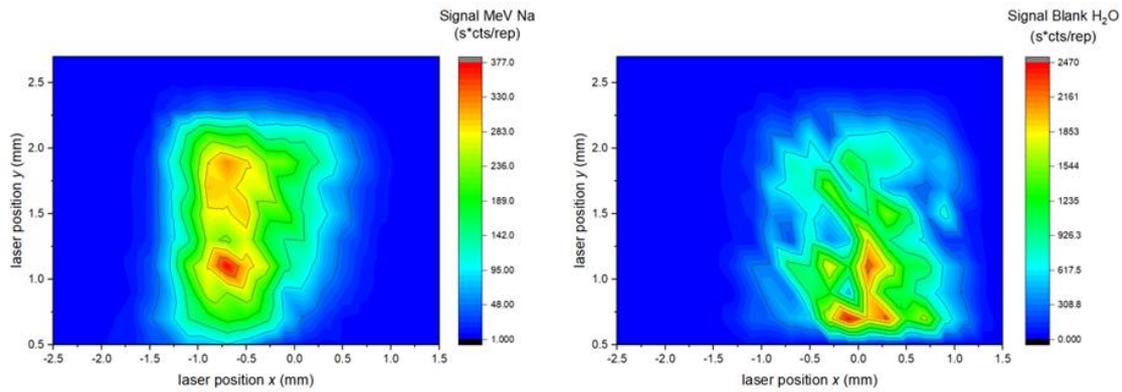


Abbildung 8-3: Plume-Scans zur Abschätzung des Sensitiven Volumens. Links dargestellt ist das Signal neutraler zerstäubter Na-Atome unter 4.8 MeV/u $^{48}\text{Ca}^{10+}$ -Beschuss, während rechts ein neutrales H₂O-Restgassignal gezeigt wird. Dies ist Messung 10 vom 05.04.2021.

8.5 Weitere Geschwindigkeitsverteilungen

In diesem Teilkapitel sollen zusätzliche Geschwindigkeitsverteilungen zu denen aus Kapitel 5 gezeigt werden. An den Verteilungen soll unter anderem die Reproduzierbarkeit der Messungen gezeigt bzw. diskutiert werden, ohne den Lesefluss in Kapitel 5 zu stören.

8.5.1 Vergleich verschiedener Ladungszustände

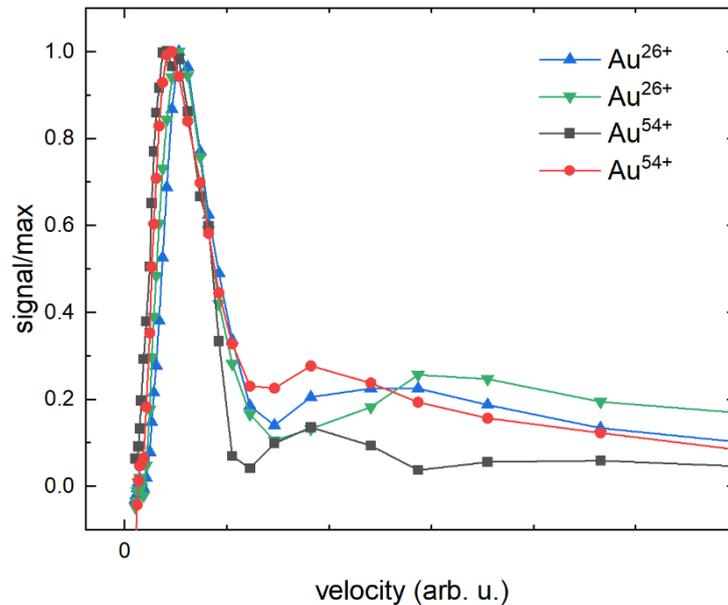


Abbildung 8-4: Geschwindigkeitsverteilung zerstäubter Coronen-Moleküle unter 4.8 MeV/u-¹⁹⁷Au-Beschuss. Diese Abbildung dient dazu, die Reproduzierbarkeit der in Abbildung 5-6 vorgestellten Messungen zu zeigen. Zwei Messreihen wurden mit einem Ladungszustand von 26+ aufgezeichnet (blau und grün), zwei weitere mit einem Ladungszustand von 54+ (rot und schwarz). Die Nachionisation der Neutralteilchen wurde mit dem VUV-Laser vorgenommen. Die Laser-Delay-Scans sowie die verwendete Glättung, aus denen die hier gezeigten Geschwindigkeitsverteilungen bestimmt wurden, sind in Abbildung 8-28 zu finden.

8.5.2 Indium

In diesem Kapitel sollen zusätzliche Geschwindigkeitsverteilungen zu denen in Kapitel 5.3.1 gezeigt werden. Zusätzlich soll die Reproduzierbarkeit der Messungen diskutiert werden. Abbildung 8-5 zeigt gemessenen Indium-Neutralteilchen-Geschwindigkeitsverteilungen unter 5 keV Ar-Beschuss. Für die Geschwindigkeitsverteilungen zeigt sich ein sehr ähnlicher Verlauf für die drei betrachteten Messreihen. Im direkten Vergleich zur Thompson-Verteilung für eine Bindungsgeschwindigkeit von $v_B = 2100$ m/s ergibt sich eine relativ gute Übereinstimmung, lediglich bei sehr kleinen und sehr großen Geschwindigkeiten liefern die gemessenen Verteilungen erhöhte Anteile. Den höheren Anteil schneller Teilchen kann die geringer werdende Zeitauflösung in diesem Bereich zumindest zum Teil erklären, dies wurde bereits in Kapitel 4.4 diskutiert.

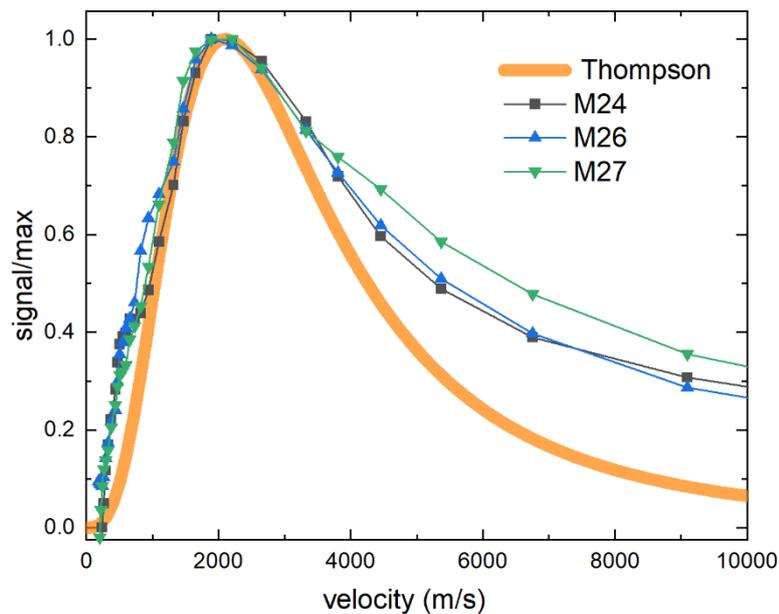


Abbildung 8-5: Geschwindigkeitsverteilung zerstäubter In^0 -Neutralteilchen unter 5 keV Ar-Beschuss für verschiedene Messreihen mit identischen experimentellen Einstellungen. Verwendet wurde der IR-Laser. Orange eingezeichnet ist die bereits bekannte Thompson-Verteilung für eine Bindungsgeschwindigkeit von $v_B = 2100$ m/s.

Abbildung 8-6 zeigt die Geschwindigkeitsverteilung zerstäubter In^0 -Neutralteilchen unter 4.8 MeV/u Au^{26+} -Beschuss für dieselben Messreihen wie zuvor unter keV-Beschuss, die experimentellen Parameter sind bis auf das Projektil identisch. Die Messungen zeigen zwar einen ähnlichen Geschwindigkeitsbereich, aber insbesondere die Messreihe M26 weist eine Struktur auf, die den beiden anderen Messreihen nicht anhaftet. Mögliche Gründe hierfür werden im Folgenden diskutiert.

Während die Messreihen M24 und M27 einen sehr ähnlichen Verlauf zeigen, weicht die Messreihe 26 von diesem durch eine zusätzliche Struktur ab. Grund hierfür sind vermutlich zu einem guten Teil statistisches Rauschen und vor allem Schwankungen im UNILAC-Strom, welche für diese Messreihe nicht korrigiert werden konnten. Der Laser-Delay-Verlauf zeigt einen eindeutigen Signaleinbruch in der Messreihe in den relevanten Laser-Delay-Bereichen, welcher für den Einbruch der Geschwindigkeitsverteilung im Bereich des zu erwartenden Maximums sorgen dürfte.

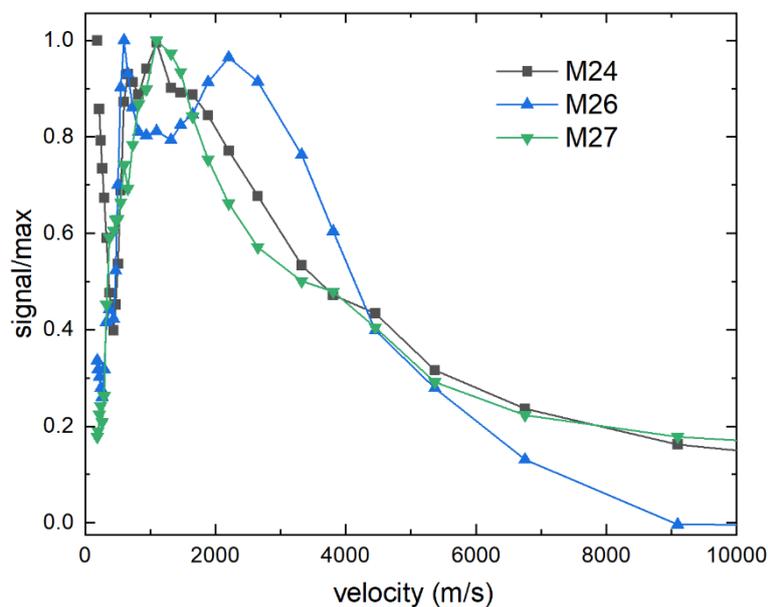


Abbildung 8-6: Geschwindigkeitsverteilung zerstäubter In^0 -Neutralteilchen unter 4.8 MeV/u $^{197}\text{Au}^{26+}$ -Beschuss für verschiedene Messreihen. Verwendet wurde der IR-Laser zur Nachionisation.

8.5.3 Bismut

Die gute Übereinstimmung der Messkurven in Abbildung 8-7 für den keV-Bereich deuten auf eine gute Reproduzierbarkeit der Messungen hin. Grund hierfür sind vergleichsweise große Signale der Bismut-Probe unter keV-Beschuss, was für ein gutes Signal-Rausch-Verhältnis bei den Laser-Delay-Verläufen sorgt. Die Verteilungen zeigen eine gute Übereinstimmung mit einer Thompson-Verteilung, mit der angenommenen Oberflächenbindungsenergie von 1.8 eV.

Im MeV-Bereich zeigen die Kurven beider Messreihen einen eindeutigen Peak im Bereich von 350 m/s. Zusätzlich zeigt sich ein weiterer, kleinerer Peak im Bereich von 1000 m/s. Letzterer ist bei beiden Kurven unterschiedlich stark ausgeprägt. Die Verteilung der Messreihe M17 fällt zudem nicht komplett ab hin zu höheren Geschwindigkeiten. Grund für die Unterschiede im Verlauf der beiden Kurven sind vermutlich statistisches Rauschen im Laser-Delay-Verlauf, welches durch die Glättung nicht komplett beseitigt wurde. Zudem sind die Abweichungen bei höheren Geschwindigkeiten zu finden, wo die Geschwindigkeitsauflösung generell geringer ist und die Kurve größere Fehler (-Balken) aufweisen würde.

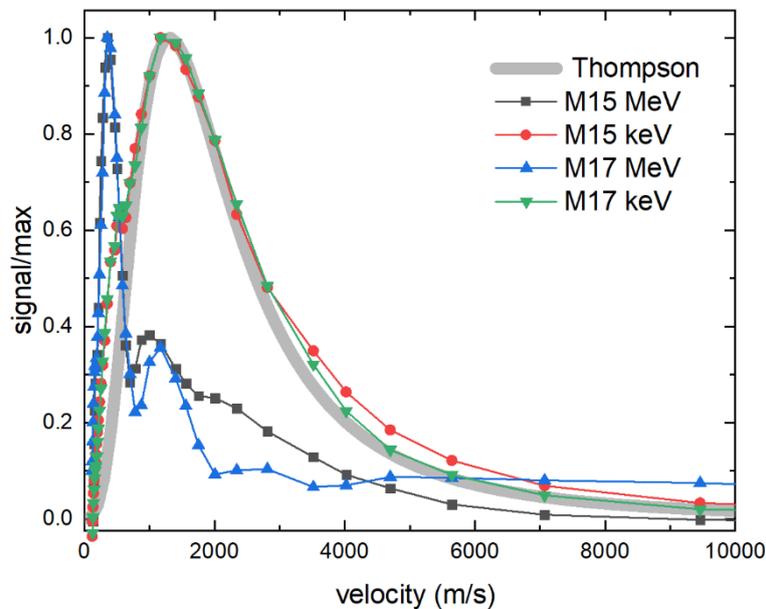


Abbildung 8-7: Geschwindigkeitsverteilung zerstäubter Bi^0 -Neutralteilchen unter 5 keV Ar-Beschuss (rot bzw. grün dargestellt) und 4.8 MeV/u $^{197}\text{Au}^{26+}$ -Beschuss (schwarz bzw. blau dargestellt). Hellgrau ist zum Vergleich eine Thompson-Verteilung für eine Bindungsgeschwindigkeit von $v_B = 1300$ m/s eingezeichnet. Die Nachionisation fand mit dem IR-Laser statt. Hier ist im Gegensatz zu Abbildung 5-11 eine weitere Messreihe zu sehen, welche eine sehr ähnliche Struktur aufweist, was die Reproduzierbarkeit der Messung zeigt.

8.5.4 NaCl

Abbildung 8-8 zeigt die Geschwindigkeitsverteilungen von zerstäubten neutralen Natriumatomen einer Natriumchlorid-Probe unter 5 keV Ar-Beschuss. Die Verteilungen wurden, wie zuvor in Kapitel 4.4, bei verschiedenen Laserpositionen y des IR-Lasers über der Probe aufgenommen. Sie zeigen eine weitestgehende Übereinstimmung, wobei die höheren Positionen mehr und mehr abweichen. Als Referenz für den keV-Bereich wurde zudem eine Thompson-Verteilung für eine Bindungsgeschwindigkeit von $v_B = 1600$ m/s eingezeichnet. Sie zeigt eine gute Übereinstimmung mit den Messdaten bei kleinen und mittleren Geschwindigkeiten, unterschätzt die Messdaten aber bei höheren Geschwindigkeiten. Die Messreihen zeigen zwar eine annehmbare Übereinstimmung, sie

weichen aber mehr voneinander ab, als die Messreihen in Kapitel 4.4. Hierfür kann es mehrere Gründe geben. Zum einen handelt es sich hier nicht um eine Metallprobe, sondern um eine Salzprobe. Das bedeutet, es kann zu Aufladungen der Probe kommen, welche auch die Gridkante, und damit die Geschwindigkeitsbestimmung beeinflussen können. Der Effekt dieser Aufladung ist schwer einzuschätzen, da mehrere Faktoren in ihrem zeitlichen Verlauf zusammenspielen. Sie wird durch den Ionenbeschuss erzeugt, kann aber theoretisch zum Teil durch Elektronen ausgeglichen werden, welche vom Laser erzeugt werden können. Dabei kann für den Ladungsausgleich eine systematische Abhängigkeit von der Laserhöhe nicht ausgeschlossen werden, was dann auch die Signale und Geschwindigkeitsverteilungen beeinflussen könnte. Hinzu kommt die experimentelle Beobachtung, dass auch der im Rahmen eines Messzyklus auftretende MeV-Beschuss die Aufladungseffekte verringern kann. So konnten bei Salzen oft wesentlich geringere Auswirkungen der Aufladung beobachtet werden, wenn MeV- und keV-Ionenbeschuss im Wechsel genutzt wurden. Auch der Grad der Sauberkeit der Probenoberfläche kann eine Rolle spielen, von Messreihe zu Messreihe wurde die Probenoberfläche mehr gereinigt. Weiterhin könnte die Emission von Clustern eine Rolle spielen, wenn diese zerfallen und so einen Beitrag an langsamen Geschwindigkeiten liefern. Dieser Beitrag kann, wie in Kapitel 4.5.4 beschrieben, höhenabhängig sein. Dagegen spricht allerdings, dass bei keiner Höhe eindeutige Na-Cluster-Signale zu beobachten sind. Letztendlich sind die Abweichungen allerdings nicht sonderlich gravierend, sondern einfach nur etwas größer als bei dem zuvor vorgestellten Experiment. Es zeigt sich vor allem eine Abweichung hin zu höheren Positionen, besonders bei den beiden höchsten Laserpositionen $y = 0.9$ mm und $y = 1.0$ mm. Diese ist zumindest zu einem guten Teil auf die geringere Signalhöhe und dem damit verbundenen stärkeren Rauschen der Messsignale bei höheren Laserpositionen zurückzuführen. Zusätzlich ist die generelle Abweichung größer hin zu höheren Geschwindigkeiten, was zumindest zu einem Teil auf die verringerte Geschwindigkeitsauflösung der Messmethode in diesem Bereich zurückzuführen ist.

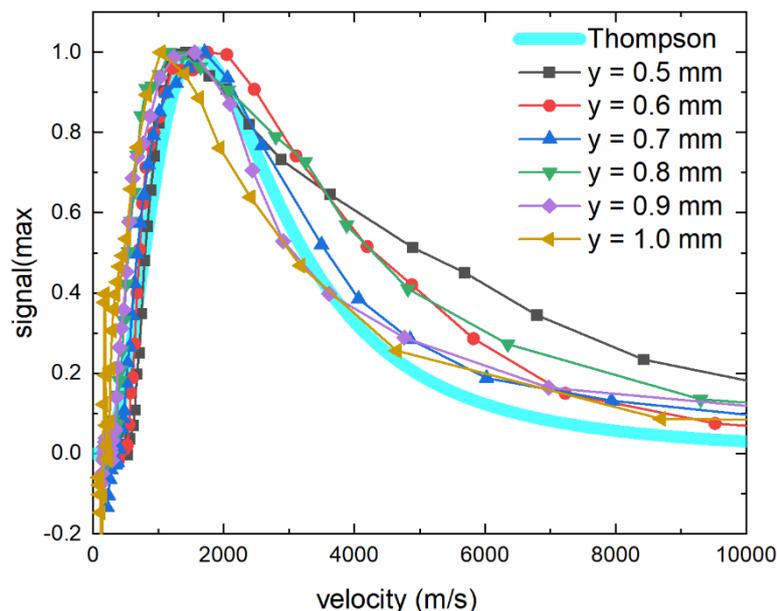


Abbildung 8-8: Geschwindigkeitsverteilung zerstäubter Na^0 -Neutralteilchen unter 5 keV Ar^+ -Beschuss. Die Kurven wurden bei verschiedenen Laserhöhen y aufgenommen. Sie zeigen einen vergleichbaren Verlauf. Hellblau eingezeichnet ist die Thompson-Verteilung für eine Bindungsgeschwindigkeit von $v_B = 1600$ m/s. Die Nachionisation erfolgte mit dem IR-Laser bei einer Wellenlänge von 800 nm.

8.6 Rohdaten zu den Geschwindigkeitsverteilungen

In diesem Kapitel finden sich die Rohdaten zu den Geschwindigkeitsverteilungen, welche in den Kapiteln 5 und 8.5 gezeigt werden. Dargestellt sind die Datenpunkte des jeweils integrierten Flugzeitpeaks im SNMS-Spektrum als Symbole. Die Datenpunkte wurden dabei – sofern es aufgrund von Kontrollmessungen vor und nach der Aufnahme der jeweiligen Messreihe notwendig erschien – bereits mit der in Kapitel 4.6.1 beschriebenen Korrektur hinsichtlich der Signalveränderung während der Messung unterzogen. Die durchgezogenen Linien zeigen jeweils die geglätteten Laser-Delay-Kurven, welche dann zur Bestimmung der Geschwindigkeitsverteilung differenziert wurden. Für die Glättung wurde die Software OriginPro 2020 benutzt und die verwendeten Glättungsfunktionen sowie deren Parameter sind jeweils in der Bildunterschrift angegeben.

8.6.1 Vergleich verschiedener Ladungszustände

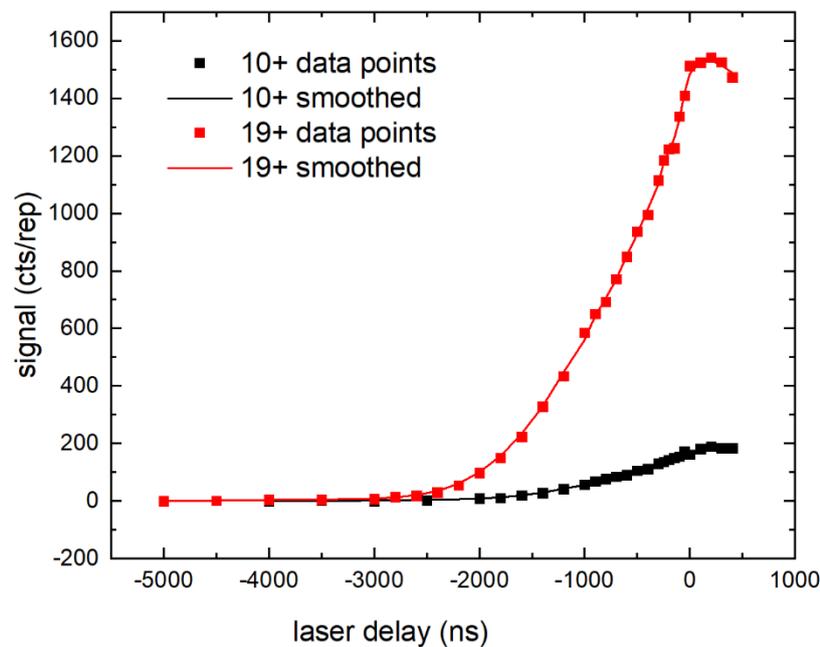
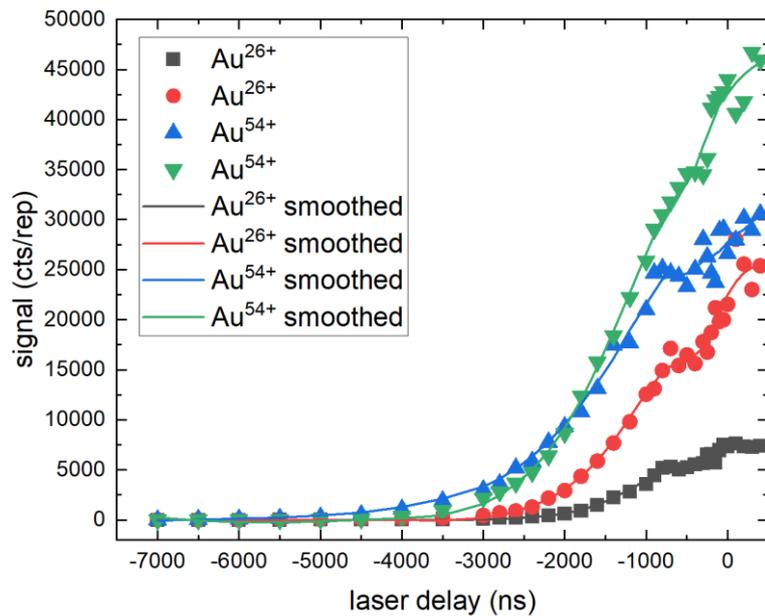
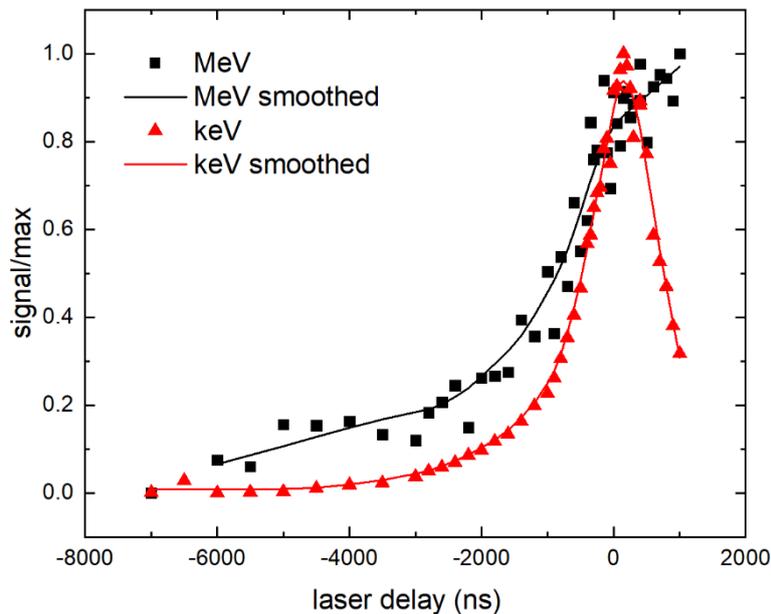


Abbildung 8-9: Korrigierte Rohdaten und für die Auswertung verwendete geglättete Messkurve zu Abbildung 5-5. Die Daten wurden am 04.03.19 an der GSI in Darmstadt aufgenommen. Verwendet wurde der VUV-Laser zur Nachionisation. Für die Glättung wurde ein gewichteter gleitender Durchschnitt über drei Punkte in der Software OriginPro 2020 benutzt. Speicherort: „Indium 2019.opju“.



8.6.2 Indium



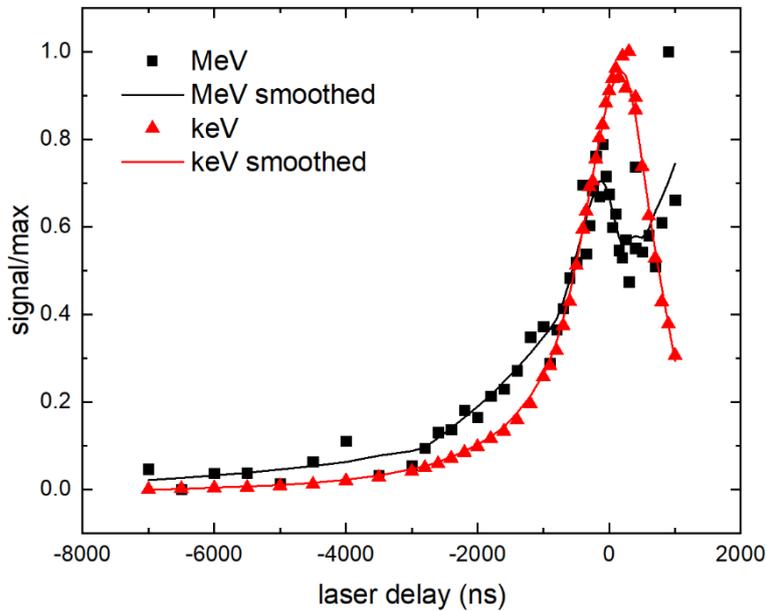


Abbildung 8-12: Korrigierte Rohdaten und für die Auswertung verwendete geglättete Messkurven für die in Kapitel 5.3.1 und 8.5.2 gezeigten Abbildungen. Die Daten wurden am 10.03.21 an der GSI in Darmstadt aufgenommen. Verwendet wurde der IR-Laser zur Nachionisation. Dies ist die Messung Nummer 26. Für die Glättung wurde die Funktion LOESS der Software OriginPro 2020 mit den Parametern 0.2 bzw. 0.3 benutzt. Speicherort: „Indium 2021.opju“.

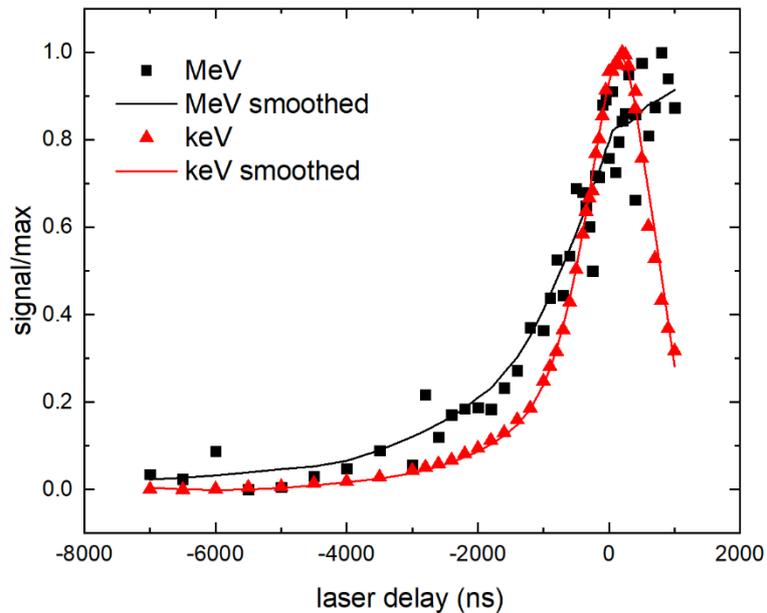


Abbildung 8-13: Korrigierte Rohdaten und für die Auswertung verwendete geglättete Messkurven für die in Kapitel 5.3.1 und 8.5.2 gezeigten Abbildungen. Die Daten wurden am 10.03.21 an der GSI in Darmstadt aufgenommen. Verwendet wurde der IR-Laser zur Nachionisation. Dies ist die Messung Nummer 27. Für die Glättung wurde die Funktionen LOWESS bzw. LOESS der Software OriginPro 2020 mit dem Parameter 0.3 benutzt. Speicherort: „Indium 2021.opju“.

8.6.3 Bismut

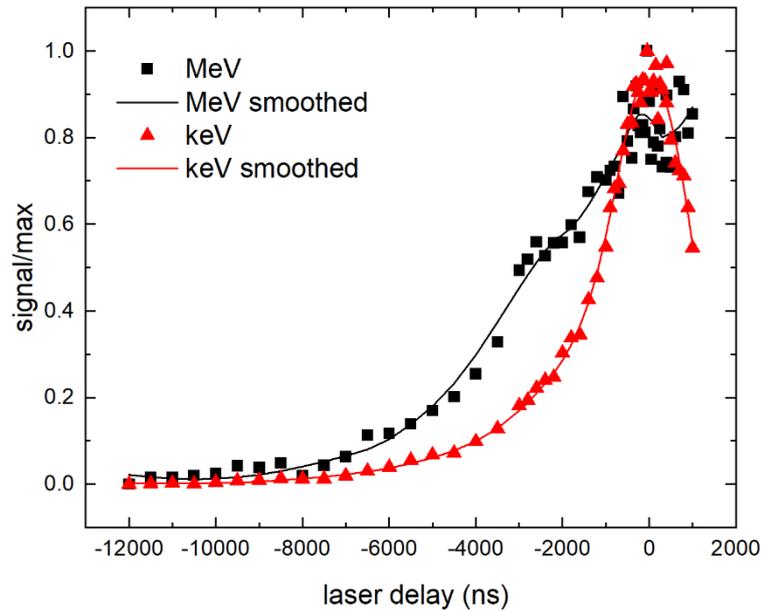


Abbildung 8-14: Korrigierte Rohdaten und für die Auswertung verwendete geglättete Messkurve zu Abbildung 5-11 und Abbildung 8-7. Dies ist die Messung M15. Die Daten wurden am 11.03.21 an der GSI in Darmstadt aufgenommen. Verwendet wurde der IR-Laser zur Nachionisation. Für die Glättung wurde die Funktion LOESS der Software OriginPro 2020 mit den Parametern 0.4 bzw. 0.3 benutzt. Speicherort: „Bi 2021.opju“.

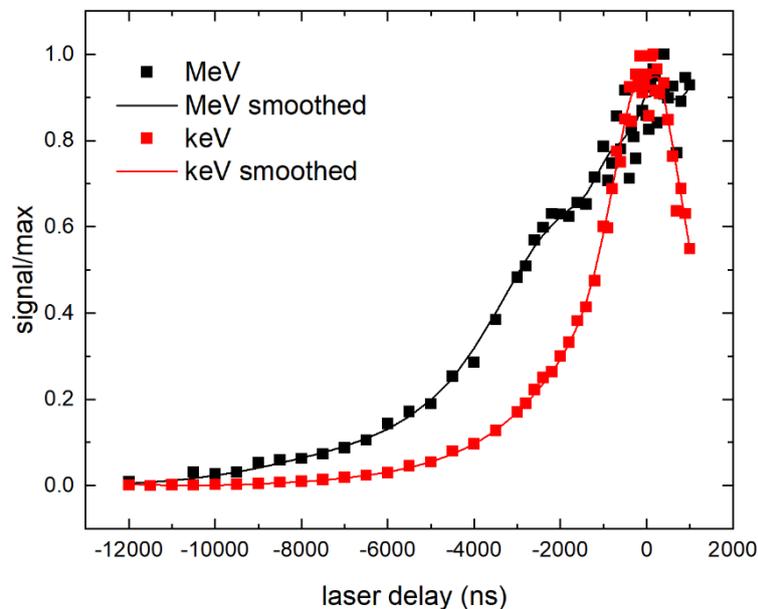


Abbildung 8-15: Korrigierte Rohdaten und für die Auswertung verwendete geglättete Messkurve zu Abbildung 8-7. Dies ist die Messung M17. Die Daten wurden am 11.03.21 an der GSI in Darmstadt aufgenommen. Verwendet wurde der IR-Laser zur Nachionisation. Für die Glättung wurde die Funktion LOESS der Software OriginPro 2020 mit dem Parameter 0.3 benutzt. Speicherort: „Bi 2021.opju“.

8.6.4 NaCl

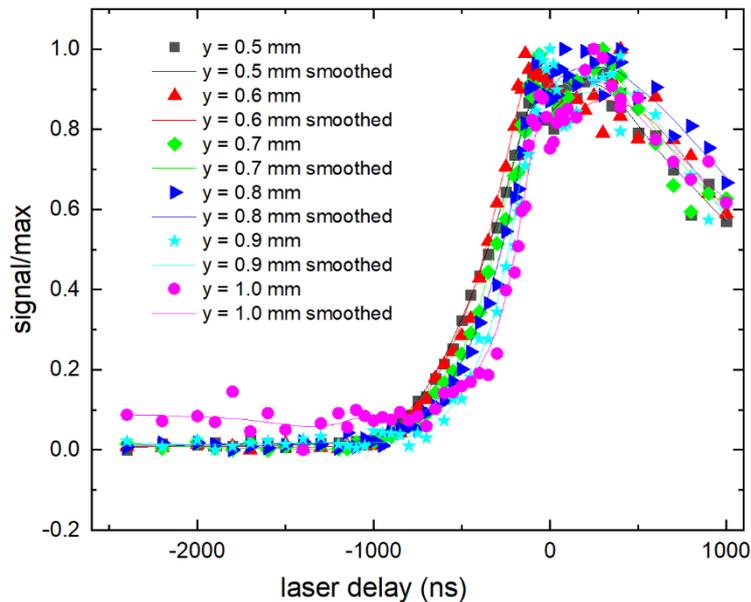


Abbildung 8-16: Korrigierte Rohdaten und für die Auswertung verwendete geglättete Messkurve zu Abbildung 8-8. Die Daten wurden am 04.06.21 an der GSI in Darmstadt aufgenommen. Verwendet wurde der IR-Laser mit 800 nm zur Nachionisation. Dies ist die Messung Nummer 15. Für die Glättung wurde die Funktion LOESS der Software OriginPro 2020 mit den Parametern 0.4 benutzt. Speicherort: „NaCl 2021.opju“.

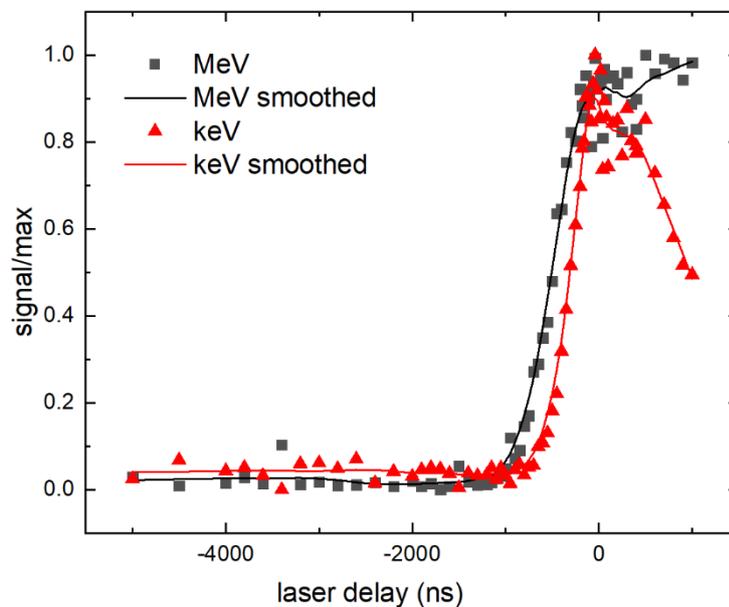


Abbildung 8-17: Korrigierte Rohdaten und für die Auswertung verwendete geglättete Messkurve zu Abbildung 5-12. Die Daten wurden am 05.04.21 an der GSI in Darmstadt aufgenommen. Verwendet wurde der IR-Laser mit 1300 nm zur Nachionisation. Dies ist die Messung Nummer 16. Für die Glättung wurde die Funktion LOWESS der Software OriginPro 2020 mit den Parametern 0.2 benutzt. Speicherort: „NaCl 2021.opju“.

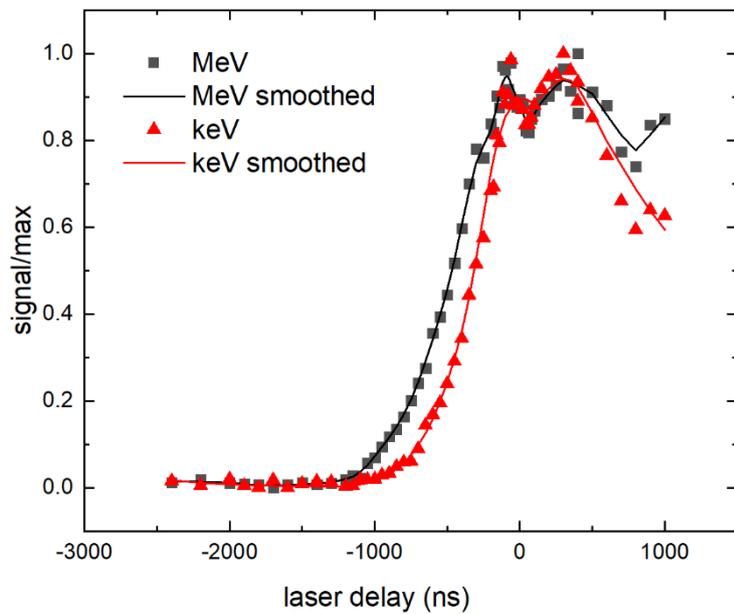


Abbildung 8-18: Korrigierte Rohdaten und für die Auswertung verwendete geglättete Messkurve zu Abbildung 5-12. Die Daten wurden am 04.06.21 an der GSI in Darmstadt aufgenommen. Verwendet wurde der IR-Laser mit 800 nm zur Nachionisation. Dies ist die Messung Nummer 15.3. Für die Glättung wurde die Funktion LOWESS bzw. LOESS der Software OriginPro 2020 mit den Parametern 0.1 bzw. 0.4 benutzt. Speicherort: „NaCl 2021.opju“.

8.6.5 Coronen

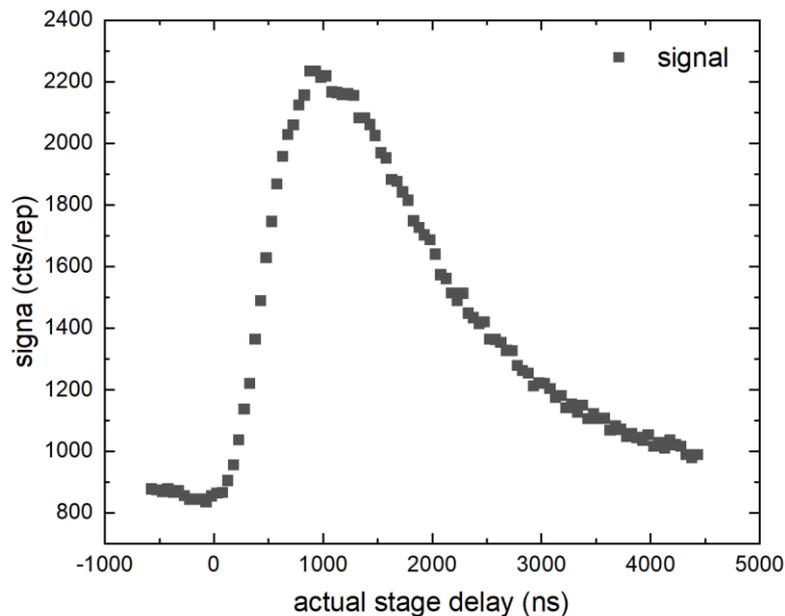


Abbildung 8-19: Extraction-Delay-Rohdaten zu Abbildung 5-14. Die Daten wurden am 06.08.19 in den USA von Andreas Wucher und Lars Breuer aufgenommen. Verwendet wurde der IR-Laser zur Nachionisation. Speicherort: „Coronen Methodenvergleich C60 und GCIB.opju“.

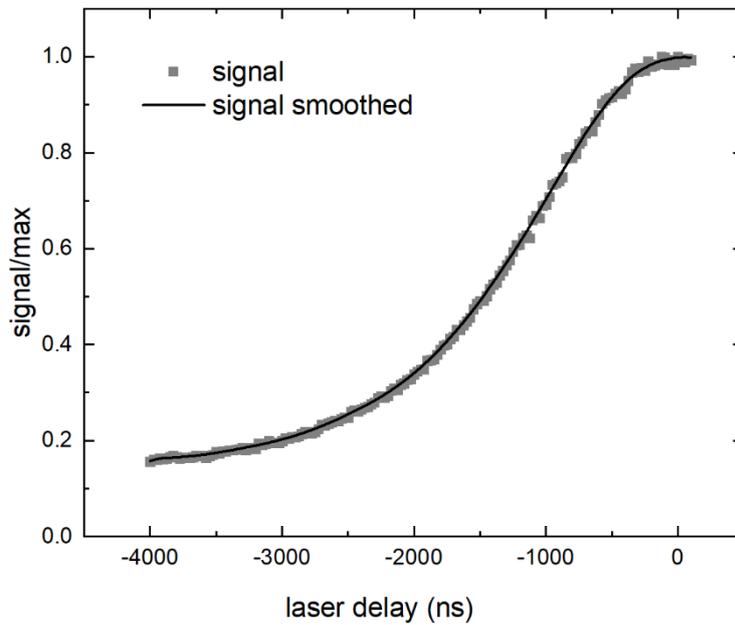


Abbildung 8-20: Korrigierte Rohdaten und für die Auswertung verwendete geglättete Messkurve zu Abbildung 5-14. Die Daten wurden am 06.08.19 in den USA von Andreas Wucher und Lars Breuer aufgenommen. Verwendet wurde der IR-Laser zur Nachionisation. Dies ist die Messung Nummer 38. Für die Glättung wurde ein „Gewichteter Gleitender Durchschnitt“ über 20 Punkte in der Software OriginPro 2020 benutzt. Speicherort: „Coronen Methodenvergleich C60 und GCIB.opju“.

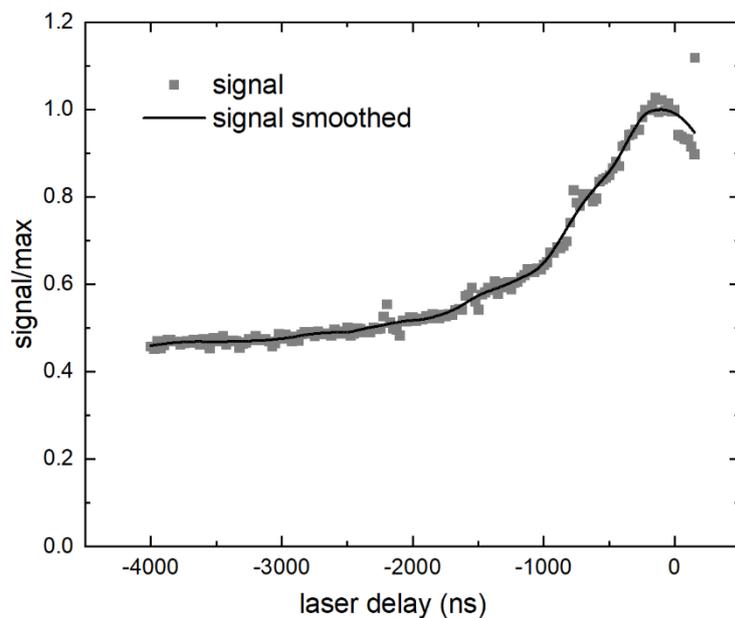


Abbildung 8-21: Korrigierte Rohdaten und für die Auswertung verwendete geglättete Messkurve zu Abbildung 5-15. Die Daten wurden am 06.08.19 in den USA von Andreas Wucher und Lars Breuer aufgenommen. Verwendet wurde der IR-Laser zur Nachionisation. Dies ist die Messung Nummer 18. Für die Glättung wurde die Funktion LOESS der Software OriginPro 2020 mit dem Parameter 0.2 benutzt. Speicherort: „Coronen Methodenvergleich C60 und GCIB.opju“.

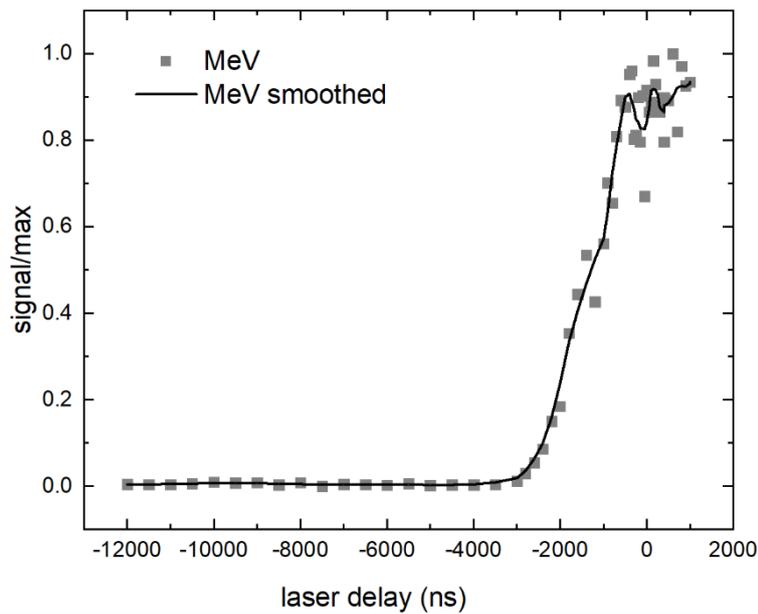


Abbildung 8-22: Korrigierte Rohdaten und für die Auswertung verwendete geglättete Messkurve zu Abbildung 5-16. Die Daten wurden am 07.04.21 an der GSI in Darmstadt aufgenommen. Verwendet wurde der IR-Laser zur Nachionisation. Dies ist die Messung Nummer 07. Für die Glättung wurde die Funktion „Gewichteter Gleitender Durchschnitt“ der Software OriginPro 2020 mit dem Parameter 5 benutzt. Speicherort: „Coronen 2021.opju“.

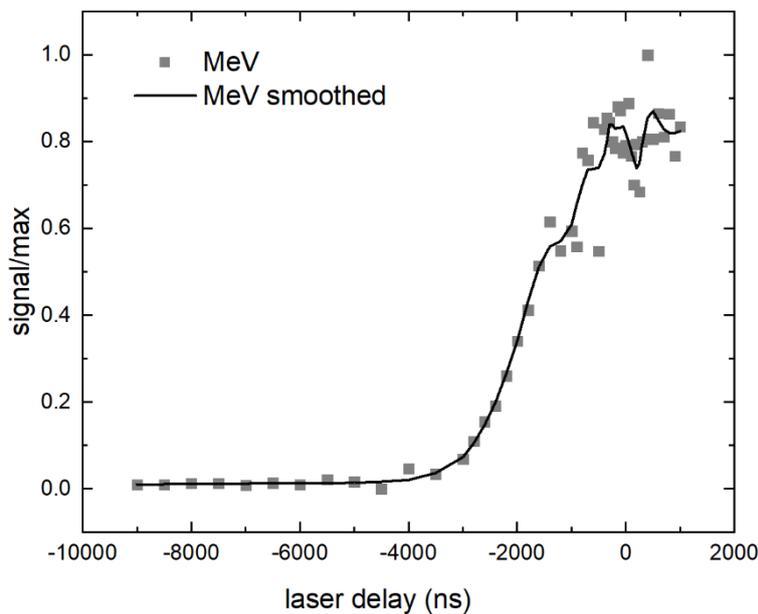


Abbildung 8-23: Korrigierte Rohdaten und für die Auswertung verwendete geglättete Messkurve zu Abbildung 5-16. Die Daten wurden am 07.04.21 an der GSI in Darmstadt aufgenommen. Verwendet wurde der IR-Laser zur Nachionisation. Dies ist die Messung Nummer 08. Für die Glättung wurde die Funktion LOESS der Software OriginPro 2020 mit dem Parameter 0.2 benutzt. Speicherort: „Coronen 2021.opju“.

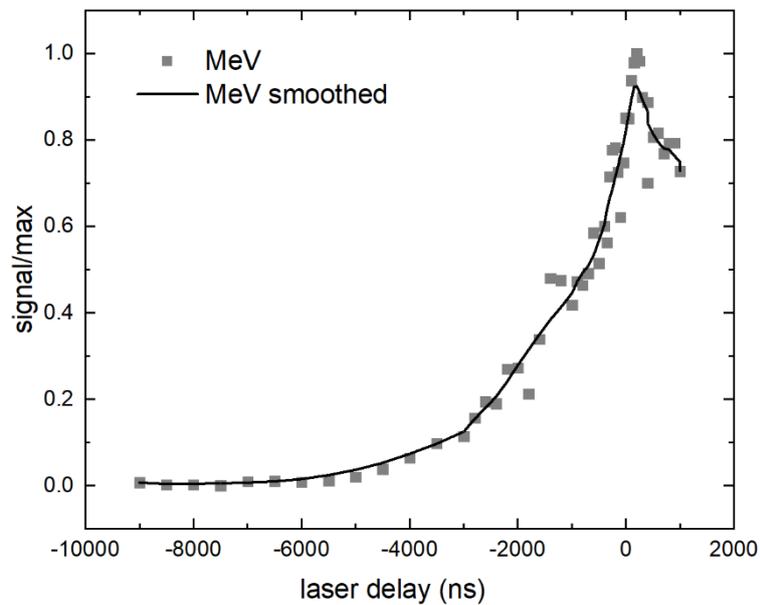


Abbildung 8-24: Korrigierte Rohdaten und für die Auswertung verwendete geglättete Messkurve zu Abbildung 5-16. Die Daten wurden am 07.04.21 an der GSI in Darmstadt aufgenommen. Verwendet wurde der IR-Laser zur Nachionisation. Dies ist die Messung Nummer 10. Für die Glättung wurde die Funktion „Gewichteter Gleitender Durchschnitt“ der Software OriginPro 2020 mit dem Parameter 9 benutzt. Speicherort: „Coronen 2021.opju“.

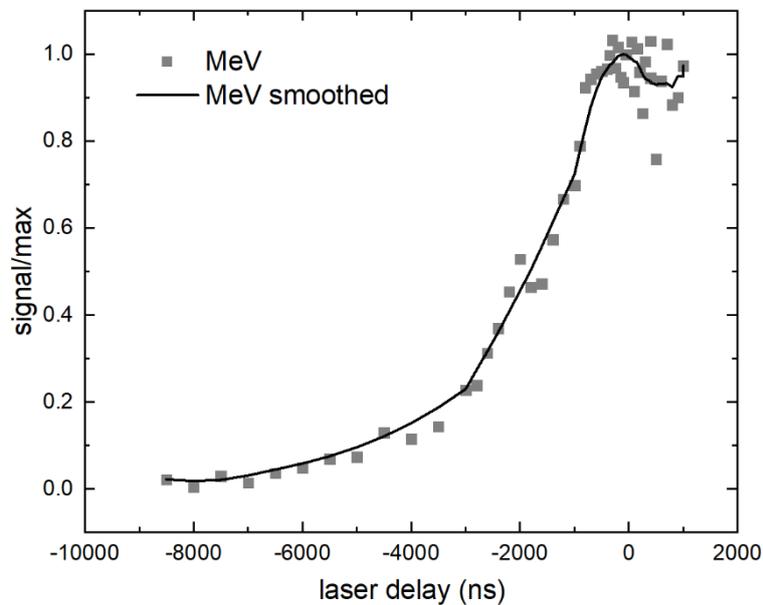


Abbildung 8-25: Korrigierte Rohdaten und für die Auswertung verwendete geglättete Messkurve zu Abbildung 5-16. Die Daten wurden am 07.04.21 an der GSI in Darmstadt aufgenommen. Verwendet wurde der IR-Laser zur Nachionisation. Dies ist die Messung Nummer 12. Für die Glättung wurde die Funktion „Gewichteter Gleitender Durchschnitt“ der Software OriginPro 2020 mit dem Parameter 12 benutzt. Speicherort: „Coronen 2021.opju“.

9 Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen bedanken, die mich während meines Studiums und in den letzten Jahren bei der Promotion unterstützt haben.

Mein Dank gilt zunächst einmal Prof. Dr. Andreas Wucher für die Aufnahme in seine Arbeitsgruppe und die Betreuung dieser Arbeit. Die zahlreichen Gespräche, die immer vorhandene Möglichkeit für Fragen und Diskussionen, sowie die Bereitschaft zu Strahlzeiten und Umbauten mit nach Darmstadt zu fahren, haben diese Arbeit erst ermöglicht. Die gesamte Zeit in der Arbeitsgruppe hat mir sehr viel Spaß gemacht und es war immer ein sehr angenehmes Arbeitsklima.

Dank gilt auch W. Saure und Christoph Böttger, ohne sie und ihre Hilfe wäre die Umsetzung und Instandhaltung vieler technischer Bauteile an dem Experiment nicht möglich gewesen. Dabei sollen auch die Nachtschichten an der GSI mit Christoph nicht unerwähnt bleiben, die trotz der späten Stunde doch immer mit guter Laune einhergingen.

Vielen Dank auch Prof. Dr. Marika Schleberger und ihrer Arbeitsgruppe, die mich alle für die letzte Zeit des Zusammenschreibens sehr herzlich aufgenommen haben. Hervorgehoben sei dort besonders Dr. Lars Breuer, mit dem die vielen Bastelstunden in Darmstadt und auch die Fahrten dorthin immer kurzweilig waren. Ohne seine Erfahrung mit und seinen Einsatz für das IR-Lasersystem wären viele Experimente nicht möglich gewesen.

Dank gilt auch Prof. Dr. Christina Trautmann und der gesamten Gruppe der Materialforschung an der GSI in Darmstadt. Ohne die Hilfe vor und während der Strahlzeiten, und vor allem auch ohne die Akzeptanz für das neue IR-Lasersystem, wäre diese Arbeit in der Form nicht möglich gewesen. Dabei möchte ich mich auch noch einmal explizit für die Bereitschaft von Prof. Dr. Christina Trautmann bedanken, diese Arbeit zu begutachten.

Vielen Dank an dieser Stelle auch noch an Dr. Alexander Golombek, der, obwohl selbst schon im Berufsleben außerhalb der Universität tätig, bereit war, diese Arbeit zu lesen und wertvolle Kommentare und Vorschläge beigetragen hat.

Zuletzt möchte ich mich noch bei meiner Familie und meinen Freunden für die Ermutigung, hilfreiche Unterstützung und das Verständnis bei der Anfertigung dieser Arbeit bedanken.

Erklärung

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig verfasst und ohne unzulässige Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe. Die verwendeten Hilfsmittel und alle wörtlich oder inhaltlich übernommenen Stellen sind unter Angabe der entsprechenden Quellen gekennzeichnet.

Die Arbeit wurde bisher weder im Inland noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form einer anderen Prüfungsbehörde vorgelegt.

Der Doktorgrad eines Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.) wird gemäß §1 Satz 2 der Promotionsordnung angestrebt.

Duisburg, 26.04.2023

DuEPublico

Duisburg-Essen Publications online

UNIVERSITÄT
DUISBURG
ESSEN

Offen im Denken

ub

universitäts
bibliothek

Diese Dissertation wird via DuEPublico, dem Dokumenten- und Publikationsserver der Universität Duisburg-Essen, zur Verfügung gestellt und liegt auch als Print-Version vor.

DOI: 10.17185/duepublico/81324

URN: urn:nbn:de:hbz:465-20240111-091816-5

Alle Rechte vorbehalten.