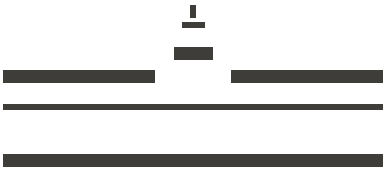


Westfälische
Wilhelms-Universität
Münster

Einfluss der chemischen Zusammensetzung von Sekundärionen auf die Nachweiseffizienz in der Flugzeit-Sekundärionenmassenspektrometrie

Thomas Rietmann | Dissertation | August 2011

Experimentelle Physik

Einfluss der chemischen Zusammensetzung von Sekundärionen auf die Nachweiseffizienz in der Flugzeit-Sekundärionenmassenspektrometrie

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaften im Fachbereich Physik
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Westfälischen Wilhelms-Universität Münster

vorgelegt von
Thomas Rietmann
aus Münster
August 2011

Dekan:	Prof. Dr. T. Kuhn
Erster Gutachter:	Prof. Dr. H. F. Arlinghaus
Zweiter Gutachter:	Prof. Dr. H. Kohl
Tag der mündlichen Prüfung:	12.12.2011
Tag der Promotion:	12.12.2011

Inhalt

I Einleitung **6**

II Grundlagen **10**

1 Physikalische Grundlagen 11
- 1.1 Zerstäubung . . . 11
- 1.2 Ionisierung . . . 16
- 1.3 Quantitative Beschreibung der Sekundärionenemission . . . 17
- 1.4 Kinetisch ioneninduzierte Elektronenemission . . . 20

2 Experimentelle Grundlagen 27
- 2.1 Grundlagen der Flugzeit-Sekundärionenmassenspektrometrie . . . 27
- 2.2 Experimenteller Aufbau . . . 29
- 2.3 Detektion von Sekundärionen . . . 31
- 2.4 Normierung . . . 36

3 Probensysteme und Präparation 39
- 3.1 Substrate . . . 40
- 3.2 Thiol-Schichten . . . 42
- 3.3 Homogenitätsüberprüfung . . . 44

III Ergebnisse und Diskussion **46**

4 Identifizierung und Klassifizierung der charakteristischen Sekundärionensignale 47

5 Nachweiseffizienzen 58
- 5.1 Bestimmung von Nachweiseffizienzen . . . 58
- 5.2 Approximierung . . . 63

6 Grenzgeschwindigkeit 67

7 Elektronenemissionskoeffizient 70
7.1 Homomere und homomer-ähnliche Systeme 70
7.2 Einfluss des Schwefels 82
7.3 Substrat-Thiolat-*Cluster* 89

IV Zusammenfassung und Ausblick 100

V Summary in English 104

VI Anhang 107

A Zur Darstellungsweise der Sekundärionenmassenspektren 108

B Klassifizierung von Messartefakten 110

C Literatur 116

D Abbildungen 127

E Tabellen 129

F Lebenslauf 130

Danksagung 131

Teil I Einleitung

„Nach den anerkannten flugmechanischen Gesetzen
kann die Hummel aufgrund ihrer Gestalt
im Vergleich zur Flügelfläche nicht fliegen.
Aber die Hummel weiß es nicht und fliegt trotzdem."
- Rolf Schneider

„jmzff ghg 5c6666666666f
okE11jmz1nzj1nn
hry5ahm79i
jzhucghh6rtdg gvbhm"
- Laura Rietmann, 7 Monate alt,
fasziniert von der Tastatur

Die oberflächenanalytische Methode der Flugzeit-Sekundärionenmassenspektrometrie (*Time-of-Flight Secondary Ion Mass Spectrometry*, ToF-SIMS) liefert bereits seit einigen Jahrzehnten wichtige Beiträge in aktuellen Fragestellungen der Naturwissenschaften. Anfänglich als Verfahren von rein akademischem Interesse entwickelt, hat die ToF-SIMS ihren Durchbruch als Methode zur Identifizierung von Kontaminationen in der Mikrochip-Produktion erlebt. Diese industrielle Anwendung des Verfahrens und die hohe Nachfrage nach ToF-SIMS-Geräten hat zur Verfügbarkeit von leistungsfähigen, komfortabel zu bedienenden Geräten geführt, die durch stetige Verbesserung und Weiterentwicklung der Komponenten schließlich auch Anwendungen in der Biologie, der Chemie oder der medizinischen Forschung („*Life Sciences*") ermöglichten.

Für die letztgenannten Anwendungen wird es immer mehr von Bedeutung, dass die Technik sich an die geänderten Anforderungen anpasst. Waren anfangs lediglich Fragestellungen aktuell, bei denen es um die Analyse von Elementen und kleinen Molekülen (etwa Metalloxiden) ging, so gewinnt die Analyse hochmolekularer Sekundärionen in jüngster Zeit immer mehr an Bedeutung. Eine deutliche Effizienzsteigerung in der Generierung dieser für die Analyse notwendigen Sekundärionen konnte unter anderem durch den Wechsel von monoatomaren Edelgasionen (Ar^+, Kr^+, Ne^+, Xe^+) oder monoatomaren Metallen (Ga^+, Cs^+) zu polyatomaren Gold-, Bismut- oder C_{60}-Ionen als Beschussteilchen erreicht werden (Kersting 2002, Stapel 2000). Für die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten dünn präparierten Moleküle auf Metall-Substraten allerdings liefern gerade polyatomare Beschussteilchen insbesindere für das negativ geladene Molekülsignal weniger Ausbeute (Diehnelt et al. 2001, Hagenhoff et al. 2004, Schröder 2006). Die Analyse hochmolekularer Sekundärionen wird aber, sofern man

beispielsweise monoatomares Bismut (Bi^+) als Primärion verwendet, trotzdem begünstigt, da die Effizienz durch die gegenüber anderen Beschussteilchen erhöhte Masse steigt.

Die Erzeugung von hochmolekularen Sekundärionen allein reicht allerdings für eine sinnvolle Analyse dieser Teilchen nicht aus. Auch das Detektionssystem muss an die geänderten Anforderungen eines solchen Experiments angepasst werden. In Übereinstimmung mit Deimel 1989, Niehuis 1988 hat sich von verschiedenen in Rietmann 2005 vorgeschlagenen apparativen Veränderungen insbesondere eine Erhöhung der Nachbeschleunigungsspannung von $U_A = 10\,\mathrm{kV}$ auf $U_A = 20\,\mathrm{kV}$ als nützlich erwiesen. Während zuvor lediglich Sekundärionen mit Massen $m \lesssim 500\,\mathrm{u}$ mit einer Nachweiseffizienz von 1 analysiert werden konnten, konnte der Bereich mit optimaler Nachweiseffizienz durch Implementierung der verbesserten Nachbeschleunigung auf den Bereich $m \lesssim 2500\,\mathrm{u}$ vergrößert werden.

Darüber hinaus wurde allerdings (Rietmann et al. 2006) nach Voraussagen von Fraser 2002, Gilmore und Seah 2000 eine Abhängigkeit der Nachweiseffizienz von der chemischen Zusammensetzung des zu analysierenden Teilchens festgestellt. Die Bestimmung und die hierdurch mögliche Korrektur dieser Nachweiseffizienzen ist für die Analyse hochmolekularer Sekundärionen also essentiell, da quantitative Aussagen so erst möglich werden.

Ziel der vorliegenden Arbeit ist es daher, den Einfluss der chemischen Zusammensetzung des Analyseteilchens auf die Nachweiseffizienz anhand einer systematischen Untersuchung an Modellsubstanzen zu ermitteln. Dazu wird die Substanzklasse der Thiole verwendet, die sich einerseits durch ihre homogene und reproduzierbare Präparation auszeichnet, sowie weiterhin unter Primärionenbeschuss genügend hochmolekulare Sekundärionen liefert. Präpariert werden diese Thiole auf drei verschiedenen Substraten, mit denen sie jeweils eine chemische Bindung eingehen. So ist es möglich, *Cluster*[1] aus dem entsprechenden Substratmaterial, Substrat-Schwefel-*Cluster* sowie Substrat-Thiolat-*Cluster*[2] gleichzeitig zu untersuchen.

In Kapitel 1 werden zunächst die Mechanismen der Sekundärionenemission und -detektion dargestellt, die für das Verständnis der beteiligten physikalischen Prozesse relevant sind. Anschließend wird in Kapitel 2 das Prinzip des Messverfahrens, der Flugzeit-Sekundärionenmassenspektrometrie, sowie der experimentelle Aufbau und die Methodik der Auswertung beschrieben. Eine genaue Darstellung der verwendeten Probensysteme und deren Präparation liefert Kapitel 3. Die Ergebnisse dieser Arbeit werden in vier Kapitel unterteilt. In Kapitel 4 werden zunächst die für die weitere Auswertung benötigten charakteristischen Signale identifiziert, und, da sie einer definierten Systematik folgen, klassifiziert. Anschließend werden in Kapitel 5 die Messkurven zu den Nachweiseffizienzen vorgestellt und diskutiert, anhand derer die Approximierung mittels der in den Kapiteln 1 und 2 eingeführten

[1] Als *Cluster* wird im Folgenden eine Ansammlung aus mindestens zwei Atomen oder Molekülen verstanden.

[2] Beim Anbinden eines Thiols (M) an ein Substrat gehen die reaktive Thiol-Kopfgruppe (SH) und das Substrat eine chemische Bindung ein und es wird ein Wasserstoff-Atom (H) abgespalten. Es verbleibt das Thiolat (M-H). Siehe Kapitel 3.2

Funktion für die Nachweiseffizienz erfolgt. Die Ergebnisse der Approximierung werden in Kapitel 6 und 7 diskutiert. In Kapitel 6 wird die erste der beiden physikalisch relevanten Größen, die Grenzgeschwindigkeit v_0, messreihenübergreifend behandelt. Abschließend wird die zweite Größe, der Elektronenemissionskoeffizient a, in Kapitel 7 für die verschiedenen Klassen der zur Verfügung stehenden Sekundärionen diskutiert.

Teil II Grundlagen

1 Physikalische Grundlagen

Nahezu jedes oberflächen- oder festkörperphysikalische Verfahren bedient sich geeigneter Probeteilchen (Primärteilchen), um bestimmte Eigenschaften eines Festkörpers oder einer Festkörperoberfläche zu untersuchen. Aus der Wechselwirkung dieser Primärteilchen mit dem zu untersuchenden Material lassen sich dann entweder durch Untersuchungen am Primärteilchen selbst oder durch Untersuchungen an sogenannten Sekundärteilchen, die durch die Wechselwirkung entstehen können, Aussagen über den Festkörper oder die Festkörperoberfläche treffen.

In der Flugzeit-Sekundärionenmassenspektrometrie ToF-SIMS werden im Allgemeinen keV-Ionen als Primärteilchen eingesetzt (Primärionen). Als Folge der Primärion-Probe-Wechselwirkung werden unter anderem Atome und Moleküle als Sekundärteilchen[1], von der Probe zerstäubt. Dieser Prozess wird im folgenden Kapitel 1.1 beschrieben. Generelle Voraussetzung für eine Untersuchung der Sekundärteilchen mit einem Flugzeitmassenspektrometer ist, dass diese Teilchen geladen sind, da die Funktionsweise eines Flugzeitmassenspektrometers auf Einwirkungen elektrischer Felder basiert. Mögliche Mechanismen einer intrinsichen, also schon bei der Zerstäubung stattfindenden Ionisierung werden daher in Kapitel 1.2 vorgestellt. Abschließend erfolgt in Kapitel 1.3 eine zusammenfassende quantitative Beschreibung der dargestellten Prozesse, um die im Experiment erhältliche Messgröße Signalintensität funktional mit proben- und gerätespezifischen Größen zu verknüpfen.

Des Weiteren ist die sekundärioneninduzierte Elektronenemission für die untersuchten Nachweiseffizienzen von Bedeutung, die hauptsächlich im Rahmen der kinetisch ioneninduzierten Elektronenemission beschrieben werden kann. Eine Übersicht über diesen Prozess gibt Kapitel 1.4.

1.1 Zerstäubung

Die Grundlage des Zerstäubungsprozesses bildet ein Energietransfer des in den Festkörper eintretenden Primärions an die Atome und Moleküle dieses Festkörpers. Der aus diesem Energietransfer

[1] Weiterhin entstehen Photonen und Elektronen beim keV-Primärionenbeschuss.

resultierende Energieverlust $\mathrm{d}E$ des Primärions pro zurückgelegter Strecke $\mathrm{d}x$ wird dabei als Bremsvermögen (*Stopping power*) $P_S = -\mathrm{d}E/\mathrm{d}x$ bezeichnet. Je nach kinetischer Energie E_{kin} des Primärions existieren verschiedene Wechselwirkungsmechanismen.

Für $E_{kin}/M \gtrsim 1\,\mathrm{MeV/u}$ dominiert die inelastische Wechselwirkung. Hierbei wechselwirkt das Primärion mit dem Elektronensystem der Festkörperteilchen. Das zugehörige Bremsvermögen bezeichnet man entsprechend als *Electronic stopping power* P_{S_e}. In den sekundärionenmassenspektrometrisch relevanten Energiebereichen $E_{kin} \lesssim 100\,\mathrm{keV}$ wird die elastische COULOMB-Wechselwirkung als primärer Mechanismus angesehen. Dabei wechselwirken die abgeschirmten Kernladungen des Primärions mit denen der Festkörperteilchen (Townsend et al. 1976). Das entsprechende Bremsvermögen wird hier als *Nuclear stopping power* P_{S_n} bezeichnet.

Als Folge der Primärion-Probe-Wechselwirkung verlassen Probenteilchen den Festkörperverbund, wenn ein Impulsübertrag parallel zur Oberflächennormalen existiert und der entsprechende Energieübertrag ausreicht, um die Oberflächenbindungsenergie E_B zu überwinden. Dies kann einerseits als direkte Folge eines Stoßes mit dem Primärion erfolgen (*Direct-knock-on*).[2] Weitaus relevanter für die Emission von Sekundärteilchen ist jedoch die Ausbildung einer Stoßkaskade, bei der das Primärion seine Energie durch eine Vielzahl von Stößen an mehrere Probenteilchen überträgt. Eine theoretische Beschreibung der Wechselwirkungsprozesse ist im Rahmen des Modells der linearen Stoßkaskade (Sigmund 1969a, Sigmund 1969b, Sigmund 1981) gelungen, jedoch lediglich auf einelementige, polykristalline und amorphe Festkörper beschränkt. Es ist daher nur bedingt auf organische Materialien und molekulare Dünnschichten übertragbar, beschreibt für diese aber zumindest qualitativ die beteiligten Prozesse.

In Abbildung 1.1 ist der Einschlag eines Primärions in eine Festkörperoberfläche schematisch dargestellt. Nach dem Modell der linearen Stoßkaskade überträgt das Primärion seine Energie durch binäre, elastische Stöße an ruhende Teilchen des Festkörpers (*Primary recoils*). Diese wiederum vollführen Stöße mit weiteren Teilchen (*Secondary* und *Higher order recoils*). Zunächst breitet sich so eine Stoßkaskade in Richtung der projizierten Bahn des Primärteilchens aus. Nach einigen Stößen jedoch erfolgt die Ausbreitung isotrop, sodass Ausläufer der Stoßkaskade zur Oberfläche zurückgelangen können und eine Zerstäubung von Teilchen ermöglicht wird.

Die Zerstäubungsausbeute Y_Z, definiert als Quotient zwischen der Anzahl der von der Festkörperoberfläche emittierten Atome N und der Anzahl der zugeführten Primärionen N_{PI}, ergibt sich nach Sigmund 1981 zu:

$$Y_Z = \frac{3}{4\pi^2} \cdot \frac{1}{C_0 E_B} \cdot \alpha\, S_n(E) \tag{1.1}$$

[2] Eine aktuelle Übersicht über diesen und andere Prozesse liefert Baragiola 2004, darüber hinaus die Reihe „*Sputtering by Particle bombardment*“ (Behrisch 1981, Behrisch 1983, Behrisch und Wittmaack 1991, ...).

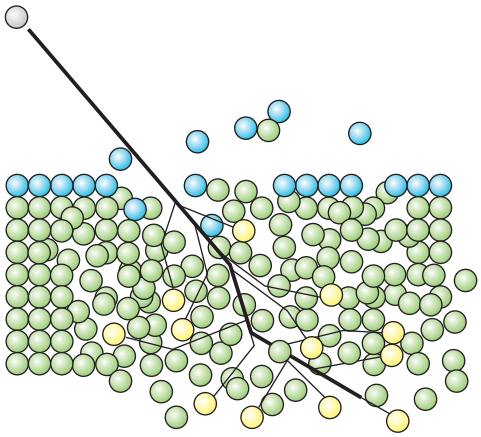


Abbildung 1.1: Schematische Darstellung einer linearen Stoßkaskade. Die dicke Linie beschreibt den Weg des in Grau dargestellten Primärions. Dünne Linien markieren die Wege der in Gelb dargestellten *Primary recoils*. Oberflächenteilchen sind in Blau eingezeichnet, *Bulk*-Teilchen in Grün.

Dabei ist C_0 eine Konstante mit der Dimension einer Fläche ($C_0 = \pi/2 \cdot \lambda_0 a_{\mathrm{BM}}^2$ mit $\lambda_0 \cong 24$, $a_{\mathrm{BM}} = 0{,}0219\,\mathrm{nm}$ für Primärionenenergien von einigen keV) und α eine dimensionslose Konstante, die im Allgemeinen vom Primärioneneintrittswinkel θ zur Oberflächennormalen, vom Massenverhältnis zwischen Probenatom und Primärion M_2/M_1, sowie von der Primärionenenergie E_{PI} abhängt. $S_{\mathrm{n}}(E)$ schließlich ist der Kernbremsquerschnitt (*Nuclear stopping cross section*). Eine gute Näherung für α wird beispielsweise von Zalm 1983 für senkrechten Primärionenbeschuss ($\theta = 0°$) angegeben:

$$\alpha = 0{,}15 + 0{,}13 \cdot \frac{M_2}{M_1} \tag{1.2}$$

Bei einem von $\theta = 0°$ abweichenden Primärionenbeschusswinkel können Berechnungen der Sekundärionenausbeute anhand teilweise einfacher empirischer Formeln erfolgen.[3] Bei großem Massenverhältnis M_2/M_1 und Primärionenenergien im keV-Bereich etwa gilt nach Goldman und Simon 1958 für die Zerstäubungsausbeute bei vorgegebenem Winkel θ:

$$Y_{\mathrm{Z}}(\theta) = \frac{1}{\cos\theta} \cdot Y_{\mathrm{Z}}(0°) \tag{1.3}$$

Ausgehend vom Modell der linearen Stoßkaskade gelang es z.B. Whitlow und Hautula 1987, die räumliche Verteilung der in einer Festkörperoberfläche deponierten Energie als Folge eines senkrechten $^{129}Xe^+$-Primärionenbeschusses mit $E_{\mathrm{PI}} = 10\,\mathrm{keV}$ zu ermitteln. Dabei wurde der Festkörper

[3] Verschiedene theoretische Ansätze und eine Reihe von experimentellen Ergebnissen fassen Anderson und Bay 1981 zusammen.

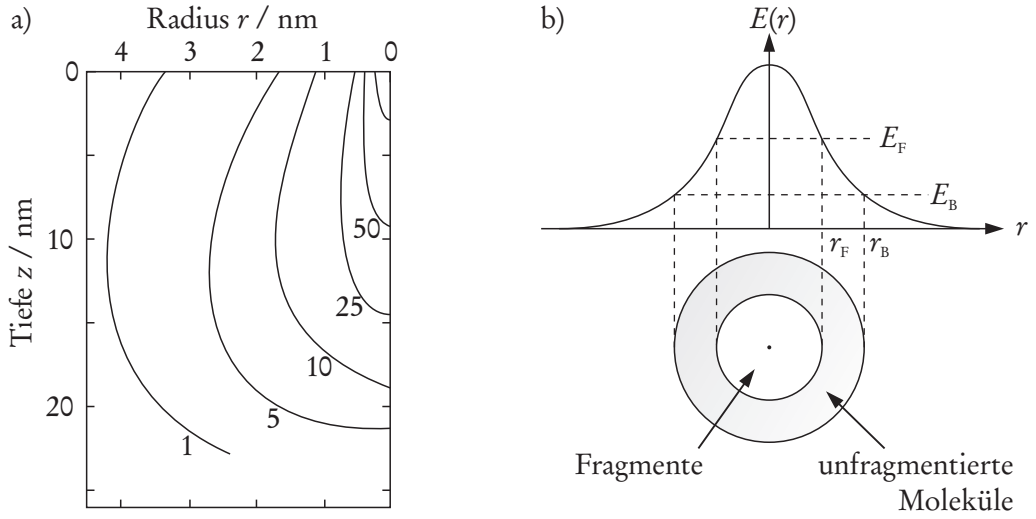


Abbildung 1.2: (a) Deponierte Energiedichte (Linien) in eV/nm^3 nach Whitlow und Hautula 1987 als Funktion von Abstand r und Tiefe z vom Primärioneneinschlagsort, hervorgerufen durch senkrechten 10 keV Primärionenbeschuss ($^{129}Xe^+$) in einem aus C_3H_5NO bestehenden Festkörper. (b) Durch einen Primärioneneinschlag in einer Oberfläche deponierte mittlere Energie E in Abhängigkeit vom Abstand r zum Einschlagsort des Primärions nach Benninghoven 1983.

beispielhaft als organische Matrix (C_3H_5NO) modelliert.[4] Abbildung 1.2a stellt die unter den angegebenen Bedingungen deponierte Energie als Funktion der Entfernung vom Primärioneneinschlagsort r sowie als Funktion der Tiefe z dar. Demnach werden im Oberflächenbereich in einem Radius von $r = 0{,}5$ nm etwa 25 eV/nm^3 deponiert, während sich dieser Wert bei einem Abstand von $r = 1{,}5$ nm auf etwa 5 eV/nm^3 verringert. Unter diesen Bedingungen beträgt die mittlere Eindringtiefe des $^{129}Xe^+$-Primärions etwa 20 nm.

Im Rahmen des *Precursor*-Modells hat Benninghoven 1981 einen Erklärungsansatz geliefert, der nicht nur auf die Emission von atomaren Teilchen beschränkt ist, sondern darüber hinaus auch die Zerstäubung von molekularen Teilchen und deren mögliche, als Folge des inhomogenen Energieübertrags resultierende Fragmentierung beschreibt. In Abbildung 1.2b ist die durch einen Primärioneneinschlag in einer Oberfläche deponierte mittlere Energie E als Funktion vom Abstand r zum Primärioneneinschlagsort schematisch dargestellt. Damit ein Teilchen den Festkörperverbund verlassen kann, muss wie schon beschrieben die auf dieses Teilchen übertragene Energie die Bindungsenergie E_B übersteigen und der Impuls in Richtung der Oberflächennormalen zeigen. Dies ist in einem kreisförmigen Bereich um den Primärioneneinschlagsort möglich ($r < r_B$), dessen Radius bei monoatomaren Primärionen im Allgemeinen einige nm beträgt und bei polyatomaren Primärionen oder Makromolekülen durchaus 10 nm oder mehr betragen kann (Delcorte und Garrison 2007, Delcorte et al. 2009, Postawa 2004, Postawa et al. 2005). Wird zusätzlich eine für ein molekulares Teilchen kritische Energie, die soge-

[4] Die chemische Struktur wurde hier zwar komplett vernachlässigt, indem vereinfachend ein ausschließlich aus Atomen der mittleren Masse $\overline{m} = 7{,}1$ u bestehender Festkörper angenommen wurde. Für eine qualitative Abschätzung der räumlichen Verteilung der deponierten Energie reicht diese Vereinfachung aber aus.

nannte Fragmentierungsenergie E_F überschritten, zerfällt dieses Teilchen ($r < r_F$). Zusammenfassend werden also molekulare Teilchen bevorzugt intakt aus dem Bereich $r_F < r < r_B$ emittiert, während der Ursprung von zerstäubten Fragmenten weitestgehend im Bereich $r < r_F$ zu erwarten ist.

Die initiale kinetische Energie $E_{kin,initial}$, mit der die Sekundärteilchen die Probe verlassen, ergibt sich näherungsweise aus der Energiebilanz des Zerstäubungsprozesses mit $E = E_B + E_{kin,initial} + E_{innere}$. Dabei ist E die Gesamtenergie, die auf das Sekundärteilchen übertragen wird. Diese wird zum Teil zur Überwindung der Bindungsenergie E_B genutzt und weiter in einen Anteil innere Energie E_{innere} und einen Anteil kinetische Energie $E_{kin,initial}$ umgesetzt. Je nach Teilchenart kann die Verteilung der kinetischen Energie durch eine geeignete Verteilungsfunktion beschrieben werden:

$$\frac{dY_Z}{dE_{kin,at}} = Y_Z \cdot \frac{2 \cdot E_{kin,at} \cdot E_0}{(E_{kin,at} + E_0)^3}; \qquad \frac{dY_Z}{dE_{kin,mol}} = Y_Z \cdot \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sqrt{\frac{E_{kin,mol}}{E_0^3}} e^{-\frac{E_{kin,mol}}{E_0}} \tag{1.4}$$

Hierbei ist E_0 jeweils ein Verteilungsparameter für die entsprechende Energieverteilung. Die Energieverteilung der atomaren Sekundärteilchen $dY_Z/dE_{kin,at}$ kann durch eine THOMPSON-Verteilung (Thompson 1968) beschrieben werden, der Verteilungparameter $E_0 = E_B$ ist hier die Oberflächenbindungsenergie. Zur Beschreibung der Energieverteilung molekularer Teilchen $dY_Z/dE_{kin,mol}$ hat sich eine MAXWELL-BOLTZMANN-Verteilung (Möllers 1996) als geeignet erwiesen. Der Verteilungsparameter E_0 hat auch hier die Dimension einer Energie und liegt typischerweise in der Größenordnung 1 eV.

Die räumliche Verteilung der zerstäubten Sekundärteilchen kann nach Sigmund 1981, weiterhin Betz et al. 1971 bei senkrechtem Primärionenbeschuss als eine zur Oberflächennormalen rotationssymmetrische Kosinusverteilung beschrieben werden:[5]

$$\frac{d^2Y_Z}{d\Omega^2} = Y_Z \frac{1}{\pi} \cos\phi \tag{1.5}$$

Ist der Primärionenstrahl um einen Winkel $> 0°$ von der Oberflächennormalen geneigt, so erfolgt die Ausbreitung der Sekundärteilchenwolke insbesondere für niedrige Primärionenenergien nach Nagatomi et al. 1994 von der Einfallsrichtung des Primärionenstrahls weg gekippt.

[5] Darüber hinaus werden theoretische Modelle, experimentelle Ergebnisse sowie Computersimulationen unter anderem zur Winkelverteilung der zerstäubten Sekundärteilchen von Andersen 1988 zusammengefasst.

1.2 Ionisierung

Als Folge des Energieübertrages auf ein zerstäubtes Sekundärteilchen kann es zur direkten Ionisierung des Teilchens kommen. Der Anteil dieser instrinischen Sekundärionen am Sekundärteilchenfluss beträgt jedoch typischerweise lediglich 10^{-2} bis 10^{-1} (Benninghoven et al. 1987). Um diesen Effekt zu umgehen, kann zwar die zerstäubte Neutralteilchenwolke beispielsweise durch Laserstrahlung nachionisiert werden (Arlinghaus 2002, Vering 2008), der experimentelle Aufwand steigt jedoch enorm. Zusätzlich erschwert die bei den für eine Ionisierung der Teilchen benötigten hohen Laserleistungsdichten auftretende Photofragmentierung den Nachweis hochmolekularer Teilchen. Da die Anzahl der intrinsischen Sekundärionen aber bei den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Analysen ausreicht, beschränkt sich die weitere Beschreibung auf diesen Prozess. Der Vorgang ist bislang nicht durch eine einheitliche Theorie beschrieben worden, es existieren jedoch Modelle, die die der Ionisierung zugrundeliegenden Mechanismen für einige spezielle Probenkonfigurationen zu beschreiben vermögen. Einige dieser Modelle sollen hier vorgestellt werden.

Prinzipiell kommen verschiedene Entstehungsorte für Sekundärionen in Frage, sodass die Ionisierungsmodelle je nach Entstehungsort der Teilchen kategorisiert werden können.

1. Bildung präformierter Ionen (*Precursor*) auf der Festkörperoberfläche
2. Ionisierung im oberflächennahen Bereich (*Selvedge phase*)
3. Fragmentierung oder Rekombination von Sekundärteilchen in der Gasphase

Das von Benninghoven 1981 entwickelte *Precursor*-Modell geht davon aus, dass die Sekundärteilchen bereits bei der Desorption von der Oberfläche ionisiert vorliegen und ihren Ladungszustand während des zeitlich kurzen ($< 10^{-12}$ s) Zerstäubungsprozesses beibehalten. Dabei hängt die Ionisierungswahrscheinlichkeit für ein Teilchen empfindlich von der chemischen Umgebung auf der Festkörperoberfläche ab (Benninghoven 1975, Deline et al. 1978, Krohn Jr. 1962, Wittmaack 1981). Dieses als Matrixeffekt bekannte Phänomen, das die Quantifizierung im Allgemeinen erheblich erschwert, lässt sich aber auch gezielt zur Steigerung der Sekundärionenausbeute einsetzen. Beispielsweise lassen sich Metalle von sauerstoffreichen Oberflächen mit einer stark erhöhten Ausbeute gegenüber der sauerstofffreien Oberfläche als Kation detektieren (Benninghoven und Müller 1972). Dieser Effekt kann durch gezielte Sauerstoffzufuhr ausgenutzt werden (Jiang und Alkemade 1998, Yu 1986). Eine weitere Möglichkeit, den Matrixeffekt analytisch nutzbar zu machen, besteht darin, bereits bei der Präparation Mischungen der organischen Analytsubstanz mit zum Beispiel Metallsalzen herzustellen und diese auf ein geeignetes Substrat aufgetropften oder mit der Methode des *Spin coating* aufgebrachten Mischungen zu analysieren. Dabei kann eine Erhöhung der Sekundärionenausbeute des Moleküls und insbesondere das Auftreten eines kationisierten Molekülsignals beobachtet werden,

dessen Ausbeute die Ausbeute des Molekülsignals um Größenordnungen übersteigt (Delcorte und Bertrand 2005).

Für die Ionisierung von Sekundärteilchen im oberflächennahen Bereich (*Selvedge phase*) sowie in der Gasphase existiert eine Vielzahl von Modellen. Der Grund hierfür liegt darin, dass sowohl die elektronische Struktur des Probensystems als auch die Wechselwirkungen zwischen Primärion und Probenoberfläche nur jeweils speziell für das zu betrachtende System und somit nicht allgemeingültig modelliert werden können, sowie verschiedene physikalische Prozesse für die Bildung von Sekundärionen in Frage kommen, die teilweise in Kombination auftreten können.

Thermodynamische Modelle (Andersen und Hinthorne 1972, Andersen und Hinthorne 1973, Jurela 1970) gehen davon aus, dass die Probe lokal erhitzt wird und als Folge Teilchen aus der Probenoberfläche verdampft werden, die teilweise bereits ionisiert vorliegen.

Andere Modelle beschreiben die Emission von Sekundärionen mittels des Übergangs von Elektronen (Schroeer et al. 1973), wie zum Beispiel durch AUGER-Prozesse und anschließender Resonanzneutralisation (Joyes 1973), durch die Aufspaltung von Molekülorbitalen (Sroubek 1974) oder durch Tunnelprozesse (Yu 1978, Yu und Lang 1983). Eine umfassendere Übersicht über diese Prozesse ist in Düsterhöft et al. 1999 oder Pachuta und Cooks 1987 zu finden.

Für die Ionisierung von Molekülen kommen Modelle wie das *Cluster emission model* (Christiansen et al. 1987, Lancaster et al. 1979) in Betracht, das davon ausgeht, dass die Sekundärionen intakt aus dem Molekülverband emittiert werden. Weiter können emittierte *Cluster* zerfallen, wie molekulardynamische Simulationen vermuten lassen (Henriksson et al. 2005). Experimentelle Hinweise auf ein solches Verhalten finden sich beispielsweise bei Delcorte 1999, Delcorte et al. 1997a, Delcorte et al. 1997b.

Dieser Art des Bildungsmechanismus entgegengesetzt, existieren einige Modelle, die als Ursache der molekularen Sekundärionenemission eine Rekombination von neutralen und geladenen Teilchen maßgeblich annehmen (Williams 1979, Yu 1982). Zu diesen Modellen existieren auch hier die Theorie unterstützende molekulardynamische Simulationen (Liu et al. 1999) und ebenso experimentelle Hinweise, die die Rekombination für die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Metall-Molekül-*Cluster* als relevanten Prozess vorschlagen (Wong et al. 2005).

1.3 Quantitative Beschreibung der Sekundärionenemission

Obwohl die physikalischen Mechanismen der Zerstäubung und Ionisierung nicht allgemeingültig quantitativ erfassbar sind, kann eine quantitative Beschreibung der Sekundärionenemission erfolgen, die es ermöglicht, einige grundlegende Relationen abzuleiten, die für das Verständnis und die Anwendung nötig sind.

Ausgangspunkt der Betrachtungen ist die Annahme, dass ein Festkörper mit einer monomolekularen Schicht eines Moleküls M bedeckt ist. Die Oberflächenbedeckung dieses Moleküls M wird mit $\Theta(\mathrm{M}) = \vartheta(\mathrm{M}) \cdot {\vartheta_0}^{-1}$ bezeichnet. Dabei ist $\vartheta(\mathrm{M})$ die Oberflächendichte in Teilchen pro cm^2 und ϑ_0 gibt die korrespondierende Oberflächendichte einer geschlossenen Monolage dieser Teilchenspezies an. Somit entspricht $\Theta = 1$ einer vollständigen Bedeckung.

Eine für die quantitative Beschreibung des Prozesses zentrale Größe ist die Abbauausbeute $Y_\mathrm{D}(\mathrm{M})$, die die Anzahl der entfernten Moleküle M pro einfallendem Primärion angibt. Teilt man diese Größe durch die Oberflächendichte $\vartheta(\mathrm{M})$ der Moleküle M, so erhält man die mittlere Fläche, die durch ein Primärion geschädigt wird. Diese Größe wird als Abbauwirkungsquerschnitt $\sigma(\mathrm{M}) = Y_\mathrm{D}(\mathrm{M})\, \vartheta(\mathrm{M})^{-1}$ bezeichnet und ist dem Experiment als indirekt bestimmbare Messgröße zugänglich, wie später in diesem Kapitel diskutiert werden wird. Somit kann die Abbauausbeute wie folgt dargestellt werden:

$$Y_\mathrm{D}(\mathrm{M}) = \sigma(\mathrm{M}) \cdot \vartheta(\mathrm{M}) \tag{1.6}$$

Da im Experiment nicht die der Abbauausbeute zugrundeliegenden, von der Probe entfernten Moleküle, sondern die als Folge des Zerstäubungs- und Ionisierungsprozesses geladenen Sekundärionen nachgewiesen werden können, wird eine Transformationswahrscheinlichkeit definiert, $P(\mathrm{M} \rightarrow \mathrm{X})$, die die Wahrscheinlichkeit angibt, dass das Molekül M in das Sekundärion X übergeht[6] und damit die in den Kapiteln 1.1 und 1.2 diskutierten Prozesse zusammenfassend quantitativ erfasst. Dieses Sekundärion ist entweder positiv oder negativ geladen, wobei je nach eingestellter Polarität in der Messapparatur nur jeweils Teilchen einer der beiden möglichen Polaritäten transmittiert werden können. Beim Teilchen X kann es sich sowohl um ein Fragment des Moleküls, als auch um das Molekülsignal selbst handeln.

Weiterhin wird eine Transmissionswahrscheinlichkeit $T(\mathrm{X})$ definiert, die beschreibt, welcher Anteil der generierten Sekundärteilchen von der Messapparatur zum Detektorsystem transmittiert wird, sowie eine Detektionswahrscheinlichkeit $D(\mathrm{X})$, die beschreibt, welcher Anteil der am Detektor eintreffenden Teilchen in ein messbares Signal überführt wird. Mit diesen Größen lässt sich die im Experiment bestimmbare Sekundärionenausbeute $Y_\mathrm{SI}(\mathrm{X})$, die sich dann auf das Sekundärion X bezieht, wie folgt ausdrücken (siehe Benninghoven et al. 1987):

$$\begin{aligned} Y_\mathrm{SI}(\mathrm{X}) = N(\mathrm{X}) \cdot {N_\mathrm{PI}}^{-1} &= Y_\mathrm{D}(\mathrm{M}) \cdot P(\mathrm{M} \rightarrow \mathrm{X}) \cdot T(\mathrm{X}) \cdot D(\mathrm{X}) \\ &= \sigma(\mathrm{M}) \cdot \vartheta(\mathrm{M}) \cdot P(\mathrm{M} \rightarrow \mathrm{X}) \cdot T(\mathrm{X}) \cdot D(\mathrm{X}) \end{aligned} \tag{1.7}$$

[6] Im Allgemeinen wird die Notation X_i^q verwendet, die den Index q als den Ladungszustand des Teilchens und den Index i als Laufindex über die aus dem Molekül M generierbaren Sekundärteilchenspezies enthält. Aus Gründen der Einfachheit wird hier auf die Indizes verzichtet, da sie keinen zusätzlichen Erkenntnisgewinn liefern.

Die Sekundärionenausbeute $Y_{SI}(X) = N(X) \cdot {N_{PI}}^{-1}$ ist im Rahmen einer Messung direkt aus der einem Sekundärionensignal zuweisbaren Signalintensität $N(X)$ und der Anzahl zugeführter Primärionen N_{PI} ermittelbar, wobei bei einfach geladenen Primärionen die Anzahl zugeführter Primärionen $N_{PI} = I \cdot t \cdot e_0^{-1}$ aus den experimentell bestimmbaren Parametern Primärionenstrom I und Messzeit t, sowie der Elementarladung e_0 folgt.

Als Folge der durch den Primärionenbeschuss stattfindenden Zerstäubung ändert sich die Oberflächendichte mit der Zeit t. Nach Benninghoven et al. 1987 gilt:

$$\mathrm{d}\vartheta(M,t) = -\vartheta(M,t=0) \cdot \nu \cdot \sigma(M)\,\mathrm{d}t \tag{1.8}$$

Dabei bezeichnet bei einfach geladenen Primärionen $\nu = I \cdot (A\, e_0)^{-1}$ die Primärionenflussdichte, also die Anzahl der pro Zeit- und Oberflächeneinheit zugeführter Primärionen. A ist die beschossene Probenfläche. Für einen als zeitlich konstant anzunehmenden Primärionenstrom I kann auch die Primärionenflussdichte ν als zeitlich konstant angenommen werden. Nach Integration der Gleichung 1.8 folgt:

$$\vartheta(M,t) = \vartheta(M,t=0) \cdot e^{-\sigma(M)\cdot\nu\cdot t} \tag{1.9}$$

Diese Gleichung lässt sich näherungsweise in eine Form überführen, mit der sich der Abbauwirkungsquerschnitt experimentell ermitteln lässt:

$$N(X,t) = N(X,t=0) \cdot e^{-\sigma(X)\cdot\nu\cdot t} \tag{1.10}$$

Dabei muss gefordert werden, dass zu Beginn der Messung eine geschlossene Schicht $\Theta = 1$ vorliegt, und weiterhin, dass die Größen Transformationswahrscheinlichkeit, Transmissionswahrscheinlichkeit und Detektionswahrscheinlichkeit sich nicht signifikant in Abhängigkeit von der Oberflächenbedeckung ändern. Weiterhin ist anzumerken, dass aufgrund der durchgeführten Näherungen im Prinzip Abbauwirkungsquerschnitte für jede aus dem Molekül M generierte Sekundärionenspezies X erhalten werden können, aber rein formal der Abbauwirkungsquerschnitt nur sinnvoll für das Molekülsignal $X = M^{+/-}$ definiert ist. Im Experiment werden Abbauwirkungsquerschnitte bestimmt, indem die Signalintensität $N(X,t)$ messzeitabhängig ermittelt, logarithmisch gegen die Primärionendosisdichte $F_{PI} = \nu \cdot t$ aufgetragen und schließlich der Abbauwirkungsquerschnitt $\sigma(X)$ als Steigung der Ausgleichsgerade ermittelt wird.

Eine anwendungsseitige Relevanz erhält der Abbauwirkungsquerschnitt insofern, dass für eine sekundärionenmassenspektrometrische Analyse im Allgemeinen gefordert wird, dass stets unverfälschte Informationen aus einer Messung vorliegen und keine Signale erfasst werden, die von einer Oberfläche

stammen, die durch den bereits vorangegangenen Primärionenbeschuss verändert wurde. Deshalb muss die Wahrscheinlichkeit minimiert werden, dass eine bereits zerstörte Fläche zum wiederholten Mal beschossen wird. Rein praktisch wird dazu die Primärionendosisdichte F_{PI} so weit reduziert, dass die folgende, als statisches Limit bekannte Relation gilt (Benninghoven 1971):

$$\sigma(\mathrm{M}) \cdot F_{\mathrm{PI}} << 1 \tag{1.11}$$

1.4 Kinetisch ioneninduzierte Elektronenemission

Für die Detektion von Sekundärionen und die im Rahmen dieser Arbeit zu untersuchenden Nachweiseffizienzen ist der Prozess der ioneninduzierten Elektronenemission (IEE) relevant, da als grundlegender Schritt im Detektionssystem eine Konversion der eintreffenden Sekundärionen in Elektronen stattfindet. Deshalb soll die ioneninduzierte Elektronenemission, die die Nachweiseffizienz maßgeblich prägt, im Folgenden näher betrachtet werden.

Grundsätzlich können Ionen Elektronen aus einem Festkörper entweder durch einen Übertrag ihrer potentiellen Energie oder ihrer kinetischen Energie freisetzen. Dabei dominiert die Potentialemission lediglich im Energiebereich unter 1 keV (Carter und Colligon 1968), der für die hier durchgeführten Messungen nicht relevant ist.

Den weitaus größeren Anteil an der Elektronenemission trägt die kinetisch ioneninduzierte Elektronenemission (KIEE) bei, bei der dem Namen nach die Freisetzung von Elektronen aus dem Festkörper rein durch die eingebrachte Bewegungsenergie der atomaren oder molekularen Projektile möglich wird. Eine gute Übersicht über diesen Prozess gibt der Artikel Baragiola 1993, an dem sich auch die folgenden Ausführungen grob orientieren. Weitere Details zu jüngeren Erkenntnissen bezüglich molekularer Projektile, insbesondere die Dynamik der beteiligten Prozesse, kann man zum Beispiel im *Review*-Artikel Nahler und Wodtke 2008 nachlesen, da dieser Teilaspekt bei Baragiola 1993 noch weitestgehend unverstanden war.

Ähnlich der Erkenntnisse der Sekundärionenemission, die auf der Zerstäubung (Kapitel 1.1) und Ionisierung (Kapitel 1.2) durch Primärionenbeschuss basiert, basiert auch die Elektronenemission durch Ionenbeschuss auf einer Vielzahl von in Frage kommenden, teilweise konkurrierenden Prozessen, sodass eine allgemeine theoretische Beschreibung nicht möglich ist, oder nur für spezielle Kombinationen aus Projektil und dem beschossenen Material, dem hier als *Target* bezeichneten Festkörper, formulierbar ist.

Formal wird der Prozess der Elektronenemission unterteilt in die Anregung eines Elektrons im *Target*, den Transport dieses Elektrons zur Oberfläche und den Durchtritt des Elektrons durch die Festkörperoberfläche ins Vakuum. Diese drei Schritte können damit getrennt voneinander betrachtet

werden. Im Spezialfall, dass die Anregung direkt an der Festkörperoberfläche stattfindet, sind die drei Schritte allerdings miteinander gekoppelt.

Der erste Schritt der Elektronenanregung kann weiter unterteilt werden in direkte Prozesse, die unmittelbar als Folge des Ioneneinschlags erfolgen und zeitverzögerte Prozesse, bei denen die zunächst durch einen Ioneneinschlag deponierte Energie durch Relaxationsprozesse wieder freigesetzt wird und zur Emission von Elektronen führen kann, zum Beispiel durch Plasmonenzerfälle, Auger-Prozesse oder durch die neuerdings insbesondere für molekulare Projektile wieder diskutierte Exo-Emission (Nahler und Wodtke 2008). Im Folgenden sollen lediglich die direkten Prozesse diskutiert werden, die vornehmlich für die im Rahmen dieser Arbeit beobachtbaren Elektronenausbeuten relevant sind. Die zeitverzögerte Elektronenanregung, sowie der Elektronentransport und der Durchtritt durch die Oberfläche werden, wie bereits beschrieben, sehr umfassend bei Baragiola 1993 diskutiert. Es werden zunächst die bei atomaren Projektilen auftretenden Prozesse betrachtet und nachfolgend auf molekulare Projektile erweitert.

Atomare Projektile

Für die direkten Prozesse ist es ganz allgemein zunächst notwendig, dass die kinetische Energie, die das Projektil mitführt, ausreicht, um überhaupt ein Elektron aus einem Festkörper freizusetzen. Diese Grenzenergie E_0 setzt sich als Energiedifferenz zwischen dem Vakuumniveau und der höchstmöglichen Energie im Valenzband für Metalle, der Austrittsarbeit ϕ und der Elektronenaffinität χ zuzüglich der Bandlücke E_G für Isolatoren und Halbleiter zusammen. Aufgrund des Vorhandenseins dieser Grenzenergie ergibt sich für das Projektil eine Grenzgeschwindigkeit v_0. Diese kann sich aufgrund zahlreicher Effekte verringern. So sind beispielsweise für Temperaturen $> 0\,\mathrm{K}$ besetzte Zustände möglich, deren Energie das Valenzbandmaximum überschreitet.

Eine Klasse von direkten Mechanismen, die zur Elektronenemission beitragen, basiert auf der Anregung von Elektronen des *Targets*, während das Projektil lediglich einen Teil seiner kinetischen Energie verliert. Je nachdem, in welcher Entfernung ein Projektil ein *Target*-Atom passiert, kommt es entweder für kurze Entfernungen zu einem Streuvorgang, der mittels eines RUTHERFORD-Streuquerschnitts beschreibbar ist oder für große Entfernungen zur Induktion eines Dipol-Moments aufgrund des elektrischen Feldes des Projektils. In diesem Fall kann der Prozess durch photoabsorptionsähnliche Wirkungsquerschnitte quantitativ erfasst werden.

Insbesondere für Metalle lässt sich die Elektronenemission grob vereinfacht auf Basis eines freie-Elektronen-Modells, also eines idealen FERMI-Gases beschreiben, aus dem als wichtigste Schlussfolgerung die Grenzgeschwindigkeit v_0 folgt, unterhalb der keine Elektronenemission stattfinden kann. Mit der FERMI-Energie E_F, der FERMI-Geschwindigkeit v_F und der Austrittsarbeit ϕ ergibt sich:

$$v_0 = \frac{1}{2} v_\mathrm{F} \left(\sqrt{1 + \frac{\phi}{E_\mathrm{F}}} - 1 \right) \tag{1.12}$$

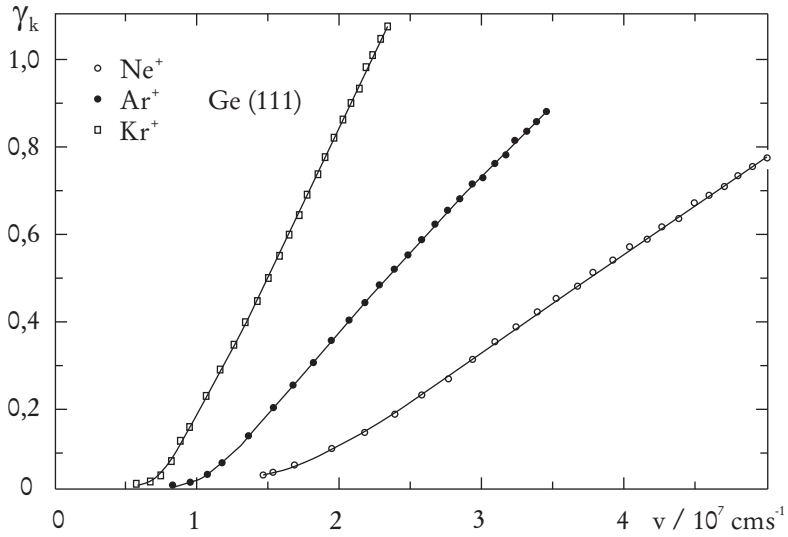
Diese Grenzgeschwindigkeit kann wiederum unterschritten werden, wenn man Phononenwechselwirkungen oder extrem kurze Entfernungen für die Kollision des Projektils mit einem *Target*-Atom berücksichtigt. Letzterer Prozess wird besonders für Projektile hoher Masse relevant, da unter Annahme von Stößen in kurzer Entfernung zusätzliche *Target*-Atome in der Betrachtung der Elektronenanregung berücksichtigt werden müssen. Bei steigender Masse des Projektils kann also ein Sinken der Grenzgeschwindigkeit erwartet werden.

Quantitativ betrachtet lässt sich die Elektronenausbeute γ, also die Anzahl der pro Projektil emittierten Elektronen, geschwindigkeitsabhängig beispielsweise durch das Modell von Parilis und Kishinevskii 1961 beschreiben. Hier wird, anstatt der bisherigen Definition folgend, die Grenzgeschwindigkeit v_0 als die Geschwindigkeit definiert, die sich durch Extrapolation des linearen Teils der geschwindigkeitsabhängigen Elektronenausbeute auf die Abszisse ergibt (zur Linearität der geschwindigkeitsabhängigen Elektronenausbeute siehe die folgenden Ausführungen, Gleichung 1.13, sowie Abbildung 1.3). Weiter werden drei relevante Geschwindigkeitsbereiche genannt, in denen die Elektronenausbeute abhängig von diesem sogenannten *Straight line threshold* verschieden verläuft. Für Geschwindigkeiten $< v_0$ ist die Elektronenausbeute proportional zur vierten Potenz der Ionengeschwindigkeit v^4, im Bereich der linear extrapolierten Grenzgeschwindigkeit steigt die Elektronenausbeute γ mit v^2, und für Geschwindigkeiten $> v_0$ geht der Verlauf schließlich in eine linear mit der Ionengeschwindigkeit v ansteigende Funktion über.

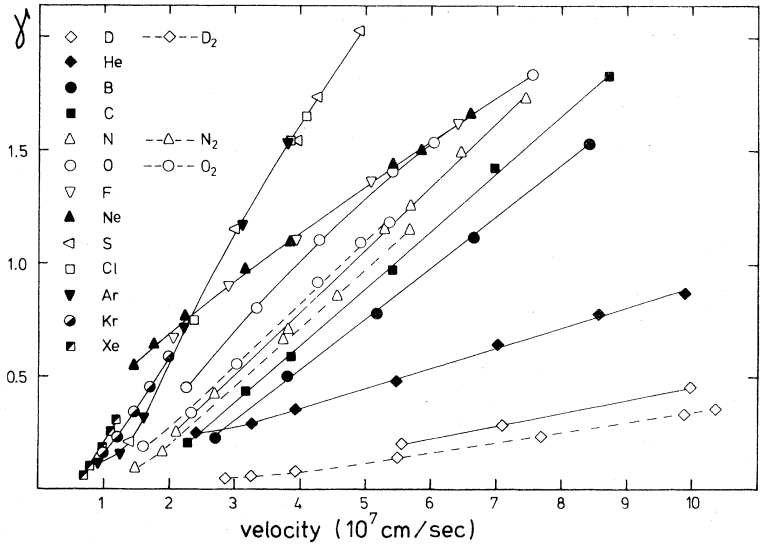
Eine weitere Möglichkeit, die Elektronenemission insbesondere für hochenergetische Projektile zu beschreiben, basiert auf Sternglass 1957 und wurde von Beuhler und Friedman 1977 für Energien $> 100\,\mathrm{keV}$ erweitert. Diese Modelle gehen ebenfalls von einem zunächst raschen Anstieg der Elektronenausbeute aus, der für hohe Geschwindigkeiten in einen linearen Verlauf übergeht. Allerdings wird darüber hinaus ein Abweichen vom linearen Zusammenhang zu niedrigeren Elektronenausbeuten für den extrem hohen Bereich $E > 100\,\mathrm{keV}$ gefordert.

Einige experimentelle Ergebnisse sind in Abbildung 1.3 dargestellt. Aufgetragen sind jeweils die Elektronenausbeuten γ verschiedener Projektile als Funktion der Ionengeschwindigkeit v. In Teil (a) ist eine Germanium-(111)-Oberfläche mit verschiedenen Edelgasen beschossen und die Theorie von Parilis und Kishinevskii 1961 verwendet worden, um die experimentellen Ergebnisse zu beschreiben. In Teil (b) wurde eine Aluminium-Oberfläche mit den verschiedensten Projektilen beschossen, um das Freie-Elektronen-Modell experimentell zu überprüfen.

Während die bereits diskutierten Modelle zwar vor dem Hintergrund physikalischer Prozesse entwickelt wurden und somit die physikalische Realität abzubilden versuchen, haben sie aber den großen



(a) nach Gaworzewski et al. 1974



(b) nach Alonso et al. 1980

Abbildung 1.3: Elektronenausbeuten γ (a) mehrerer Edelgasionen beim Beschuss von Germanium nach Gaworzewski et al. 1974 mit freundlicher Genehmigung von Elsevier (*Reprinted from Nuclear Instruments and Methods 170, 1-3, R. J. Beuhler, L. Friedman, Threshold studies of secondary electron emission induced by macro-ion impact on solid surfaces, 309-315 (1974) with permission from Elsevier.*) und (b) verschiedener Ionen beim Beschuss von Aluminium nach Alonso et al. 1980 mit freundlicher Genehmigung der American Physical Society (*Reprinted figure with permission from E. V. Alonso, R. A. Baragiola, J. Ferrón, M. M. Jakas, and A. Oliva-Florio, Phys. Rev. B 22, 80 (1980). Copyright 1980 by the American Physical Society.*), jeweils als Funktion der Ionengeschwindigkeit v.

Nachteil, dass sie zusammengesetzte Funktionen für die verschiedenen Geschwindigkeitsbereiche verwenden, und so die Elektronenausbeute nicht allgemeingültig über den gesamten Geschwindigkeitsbereich berechnet werden kann. Von Gilmore und Seah 2000 wird eine Funktion vorgeschlagen, die zwar lediglich empirisch ermittelt wurde, aber dafür für den gesamten Geschwindigkeitsbereich gilt und auf eine Definition verschiedener Funktionen für die verschiedenen Teilbereiche verzichtet. Diese Funktion benutzt die bereits eingeführte Grenzgeschwindigkeit v_0, sowie einen modelleigenen Exponenten n und ferner einen Skalierungsfaktor a, der im Folgenden als Elektronenemissionskoeffizient bezeichnet wird und in der weiteren Betrachtung insofern besonders von Interesse ist, da er die Steigung des linearen Teils der geschwindigkeitsabhängigen Elektronenausbeute angibt. Die Elektronenausbeute ergibt sich nach Gilmore und Seah 2000 zu:

$$\gamma(v) = a\,v \left(1 - \left(\frac{1}{1 + (v/v_0)^n} \right)^{\frac{1}{n}} \right) \tag{1.13}$$

Für hohe Ionengeschwindigkeiten geht diese Funktion in die nach Sternglass 1957 geforderte lineare Funktion über und beschreibt darüber hinaus ganz allgemein das Verhalten für Geschwindigkeiten $v \leq v_0$ nach Parilis und Kishinevskii 1961 recht gut. Für die Analyse der im Rahmen dieser Arbeit zu bestimmenden Nachweiseffizienzen ist es unabdingbar, dass die Elektronenausbeute in allen Geschwindigkeitsbereichen berechnet werden kann. Das wird durch diese Formel möglich.

Molekulare Projektile

Die bisherigen Betrachtungen gehen von atomaren Projektilen aus. Beschäftigt man sich mit molekularen Projektilen, so kann man unter Umständen die Elektronenausbeute eines solchen Moleküls quantitativ mit den Elektronenausbeuten der Atome koppeln, aus denen dieses Molekül zusammengesetzt ist. Ein sehr simples Konzept besteht darin, eine Additivität der Elektronenausbeute anzunehmen, das heißt, dass die Elektronenausbeute eines Moleküls als Summe der Elektronenausbeuten der einzelnen Bestandteile geschrieben werden kann. Die Gültigkeit dieses Konzepts wurde beispielsweise für Wasser-*Cluster* von Beuhler und Friedman 1980 gezeigt.

In Abbildung 1.4 ist die reduzierte Elektronenausbeute γ / n_{H_2O} als Funktion der Ionengeschwindigkeit für verschiedene Wasser-*Cluster* dargestellt. Dabei ist n_{H_2O} die Anzahl der im *Cluster* enthaltenen Wassermoleküle. Da die Elektronenausbeuten der verschiedenen Wasser-*Cluster*, wie in der Abbildung zu erkennen ist, durch denselben Verlauf darstellbar sind, gilt die Additivität.

Die Additivität der Elektronenausbeute kann auch unter Verwendung von Gleichung 1.13 und unter der Annahme, dass die Grenzgeschwindigkeit v_0 einen vernachlässigbar geringen Einfluss auf die Elektronenausbeute hat, für einen *Cluster* bestehend aus i Wiederholeinheiten K der Masse m_K allein

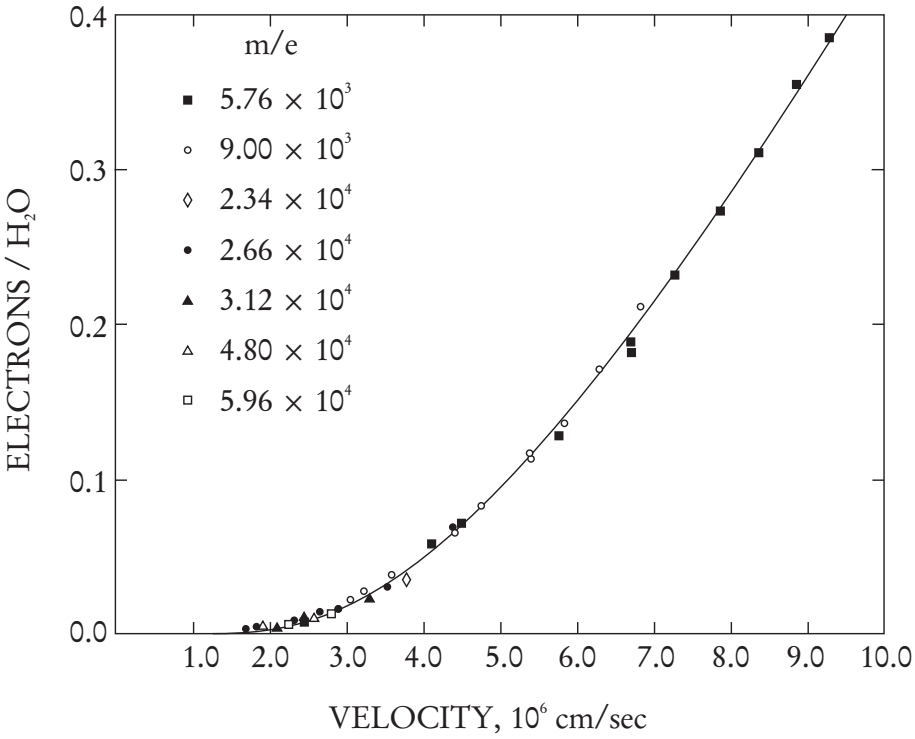


Abbildung 1.4: Reduzierte Elektronenausbeuten von Wassermolekülen γ/n_{H_2O} beim Beschuss eines Kupfer-*Targets*, als Funktion der Ionengeschwindigkeit nach Beuhler und Friedman 1980 mit freundlicher Genehmigung von Elsevier. (*Reprinted from International Journal of Mass Spectrometry and Ion Physics 13, 2, P. Gaworzewski, K. H. Krebs, M. Mai, Untersuchungen zur kinetischen Ionen-Elektronen-Emission von Halbleiteroberflächen beim Beschuss mit positiven Edelgasionen im Energiebereich 2-25 keV, 99-112 (1980) with permission from Elsevier.*) Durch Division der Elektronenausbeute γ durch die Anzahl der Wassermoleküle n_{H_2O} kann die Gültigkeit der Additivität der Elektronenausbeute überprüft werden.

durch die Betrachtung des Elektronenemissionskoeffizienten untersucht werden. Es gilt mit dieser Annahme:

$$a(i \cdot \mathrm{K}) = i \cdot a(\mathrm{K}) \quad \text{oder gleichbedeutend} \quad a \propto m_{\mathrm{K}} \tag{1.14}$$

Anders formuliert bedeutet das, dass eine massen- oder *cluster*größenabhängige Untersuchung des Elektronenemissionskoeffizienten und die graphische Darstellung dieser Abhängigkeit zu einer Ursprungsgerade führen sollte.

Abweichungen von der Additivität wurden aber zum einen beispielsweise bei Wasserstoff als Projektil gefunden (Baragiola et al. 1978, Svensson und Holmen 1982), bei dem die H_2-Molekülausbeute zunächst für kleine Ionengeschwindigkeiten die Summe der Ausbeuten der Wasserstoffatome unterschreitet, dann aber für hohe Ionengeschwindigkeiten im direkten Vergleich stärker ansteigt. So gelten die Aussagen aus Abbildung 1.4 nur für genau die Ionengeschwindigkeit, bei der das Verhältnis

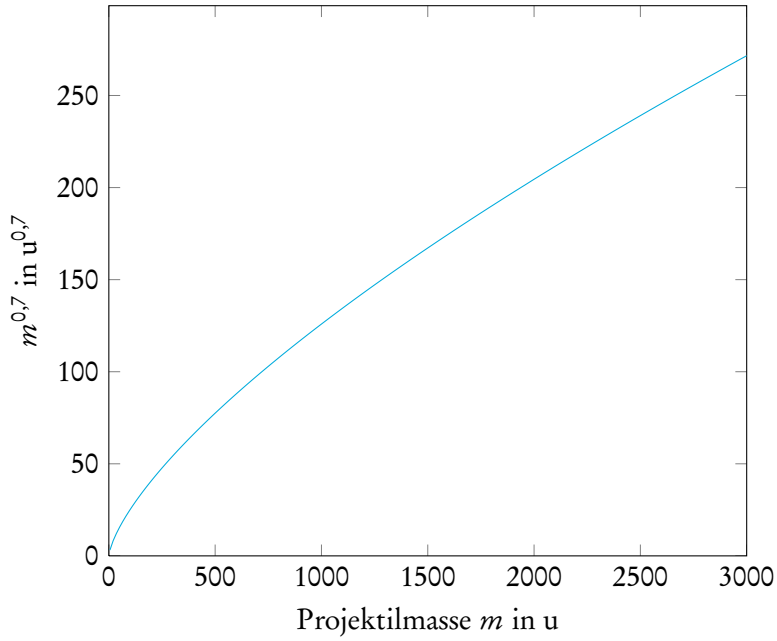


Abbildung 1.5: Verlauf der Größe $m^{0,7}$ in Abhängigkeit der Projektilmasse m zur Darstellung des erwarteten Verhaltens des Elektronenemissionskoeffizienten, wenn die Additivität der Elektronenausbeute verletzt ist und die Massenabhängigkeit des Elektronenemissionskoeffizienten als sublinear[9] beschrieben werden kann.

zwischen Molekülausbeute und Summe der Atomausbeuten 1 beträgt.

Auch die Beschaffenheit des *Targets* kann sich auf die Elektronenausbeute auswirken. Insbesondere für Isolatoren, aber auch für Metalle kann man ebenfalls Abweichungen von der Additivität finden (Nguyen und Wien 1998, Westmacott et al. 1996). Für diese *Targets* kann man aber dennoch eine Abhängigkeit der Elektronenausbeute von der Masse des Projektils feststellen, und zwar insofern, dass γ als proportional zu $m^{0,7}$ beschrieben werden kann.

Um zu demonstrieren, wie sich das zuletzt beschriebene Verhalten auf die Elektronenemissionskoeffizienten auswirkt, für die wie bereits diskutiert eine Additivität als Ursprungsgerade dargestellt werden kann, ist in Abbildung 1.5 die Größe $m^{0,7}$ als Funktion der Ionenmasse m für den im Rahmen dieser Arbeit relevanten Massenbereich von 0 u bis 3000 u aufgetragen. Der in der Abbildung gezeigte Verlauf ist insbesondere für den Bereich geringer Massen < 1000 u konkav und geht schließlich für hohe Massen in einen nahezu linearen Teil über. Für die Elektronenemissionskoeffizienten sollte also dieser Verlauf erwartet werden, sofern ein nach den angegebenen Veröffentlichungen geforderter sublinearer[9] Zusammenhang von der Ionenmasse gilt. Stehen im extrem niedrigen Massenbereich nur wenige oder keine Messwerte zur Verfügung, so kann ein möglicher positiver Ordinatenabschnitt bei Extrapolation zur fiktiven Masse 0 u als Indiz für einen sublinearen Zusammenhang angesehen werden.

[9] Eine Potenzfunktion $f(x) = a \cdot x^n$ mit $0 < n < 1$ wird, ganz im Gegensatz zur eigentlichen mathematischen Definition, die positive Homogenität und Subadditivität fordert, im Folgenden als sublinear bezeichnet.

2 Experimentelle Grundlagen

Im folgenden Kapitel werden die experimentellen Grundlagen diskutiert, die für das Verständnis der beteiligten Prozesse und insbesondere für die Nachweiseffiizienz (Kapitel 2.3) essentiell sind. Dazu werden zunächst einige allgemeine Grundlagen des zur Erzeugung der Projektile verwendeten Verfahrens beschrieben (Kapitel 2.1), sowie der allgemeine experimentelle Aufbau (Kapitel 2.2), als auch die Komponenten des Detektionssystems vorgestellt und der für die Nachweiseffizienzen relevante formale Rahmen für eine quantitative Beschreibung der Sekundärionendetektion dargestellt (Kapitel 2.3).

2.1 Grundlagen der Flugzeit-Sekundärionenmassenspektrometrie

Die Methode der Flugzeit-Sekundärionenmassenspektrometrie basiert auf der sogenannten longitudinalen Massendispersion. Das bedeutet, dass Teilchen, die sich bezüglich ihres Masse-zu-Ladung-Verhältnisses unterscheiden, den Analysator der Apparatur mit verschiedenen Laufzeiten passieren, die beschriebenen Teilchenbahnen aber massenunabhängig sind. Experimentell wird die Auftrennung nach dem Masse-zu-Ladung-Verhältnis erreicht, indem die durch den Zerstäubungs- und Ionisierungsprozess auf Erdpotential generierten Sekundärionen durch Anlegen einer Extraktionsspannung U_0 in eine lineare Driftstrecke beschleunigt werden, sofern ihre Polarität der Extraktionsspannung entgegengesetzt ist. Die Sekundärionen gleicher Polarität werden zurück in Richtung der Probe beschleunigt, weshalb prinzipbedingt in einer Messung lediglich Sekundärionen einer Polarität analysiert werden können. Die in den Analysator beschleunigten Sekundärionen erhalten dabei eine kinetische Energie E_{kin} zusätzlich zur durch den Zerstäubungsprozess begründeten initialen kinetischen Energie $E_{\mathrm{kin,initial}}$, die mit einigen eV jedoch gegenüber den typischerweise durch die angelegte Extraktionsspannung erreichten $E_{\mathrm{kin}} = 2\,\mathrm{keV}$ vernachlässigbar klein ist. Die kinetische Energie lässt sich formal wie folgt beschreiben:

$$E_{\mathrm{kin}} = q\,U_0 = \frac{1}{2} m v^2 \tag{2.1}$$

Dabei ist q die Ladung des Teilchens, m die Masse und v die Geschwindigkeit. Setzt man zusätzlich voraus, dass die Teilchen eine gleiche Flugstrecke s zurücklegen, dann folgt mit $v = s/t$ für die Flugzeit t eines Sekundärions:

$$t = s \cdot \sqrt{\frac{m}{2qU_0}} \tag{2.2}$$

Damit wird die Analyse des Masse-zu-Ladung-Verhältnisses eines Sekundärions anhand der Messung der Flugzeit t möglich. Da der Großteil der bei der Sekundärionenmassenspektrometrie erzeugten Ionen im Allgemeinen einfach geladen ist, wird $q = \pm 1$ angenommen, also lässt sich die Masse eines Sekundärions somit aus der Flugzeit ermitteln. Jedoch ist der Startzeitpunkt t_0, also der Zeitpunkt des Auftreffens der Primärionen auf der Probe nicht bekannt. Daher wird im Experiment das Flugzeitspektrum, in dem die Signalintensität $N(\mathrm{X})$ als Funktion der gemessenen Flugzeit $t + t_0$ vorliegt, durch Kalibrierung anhand von bekannten Sekundärionen in ein Massenspektrum umgerechnet.

Aufgrund der endlichen Zeitauflösungen der beteiligten Bauteile der Apparatur ist die Signalintensität $N(\mathrm{X})$ nicht ausschließlich genau bei der Sekundärionenmasse m zu finden, sondern verteilt sich im Allgemeinen GAUSS-förmig um diese Masse. Die Breite dieses *Peak* genannten Signalberges wird mit Δm bezeichnet. In der Flugzeit-Sekundärionenmassenspektrometrie ist es üblich, die *Peak*-Breite bei 50% der maximalen Signalintensität (Halbwertsbreite) anzugeben, da bei Anwendung dieses Kriteriums diejenigen Signale im Massenspektrum optisch sicher voneinander getrennt werden können, die sich in ihrer Masse um mindestens Δm unterscheiden. Ein generelles Maß für das Auflösungsvermögen der Apparatur ist die Massenauflösung R, die unter Annahme einer symmetrischen *Peak*form mit der Zeitauflösung verknüpft ist:

$$R = \frac{m}{\Delta m} = \frac{t}{2\Delta t} \tag{2.3}$$

Um also die Massenauflösung einer Apparatur mit vorgegebener Flugstrecke s und damit Flugzeit t zu optimieren, muss die Zeitgenauigkeit Δt minimiert werden. Diese setzt sich zusammen aus den Zeitgenauigkeiten der an der Messung beteiligten Komponenten. Beginnend mit der endlichen Länge der eingesetzten Primärionenpulse entsteht eine Zeitgenauigkeit Δt_{PI}. Diese beträgt typischerweise wenige ns (Niehuis 1988). Die Flugzeitdispersion aufgrund der durch den Zerstäubungsprozess begründeten initialen kinetischen Energie $E_{\mathrm{kin,initial}}$ auf der Flugstrecke s im Analysator führt zu einer Zeitgenauigkeit $\Delta t_{\mathrm{Analysator}}$. Schließlich besitzt auch das Detektionssystem eine endliche Zeitauflösung, die die Zeitgenauigkeit $\Delta t_{\mathrm{Detektor}}$ zur Folge hat. Näherungsweise lässt sich die gesamte Zeitgenauigkeit des System darstellen als:

$$\Delta t = \sqrt{{\Delta t_{\mathrm{PI}}}^2 + {\Delta t_{\mathrm{Analysator}}}^2 + {\Delta t_{\mathrm{Detektor}}}^2} \tag{2.4}$$

2.2 Experimenteller Aufbau

Wie bereits in der Einleitung beschrieben wurde, hatte von den bei Rietmann 2005 vorgeschlagenen apparativen Veränderungen eines Flugzeitmassenspektrometers die Erweiterung der Nachbeschleunigung mit einer maximal möglichen Nachbeschleunigungsspannung von $U_A = 10\,\mathrm{kV}$ auf $U_A = 20\,\mathrm{kV}$ den größten positiven Einfluss auf die Analyse hochmolekularer Sekundärionen und ist damit grundlegend für die Bestimmung der Nachweiseffizienzen dieser Teilchen. Für eine systematische Untersuchung an verschiedenen Proben ist aber aufgrund der hohen Anzahl an dafür nötigen Messungen die bei Rietmann 2005 verwendete Argon-Elektronenstoßionisierungsquelle insofern ungeeignet, da die erreichbaren Sekundärionenausbeuten für die relevanten Sekundärionensignale im Vergleich zu anderen verfügbaren Primärionenquellen relativ gering sind (Heile 2011, Hellweg 2007, Kersting 2002, Schröder 2006, Stapel 2000). Im Rahmen dieser Arbeit wurde deshalb die erweiterte Nachbeschleunigung, die im nächsten Kapitel beschrieben werden soll, in die nachfolgend beschriebene Apparatur integriert.

Diese Apparatur ist in Abbildung 2.1 schematisch dargestellt. Da eine Kollision der zu erzeugenden Primärionen als auch der auf einer Wegstrecke von $s \approx 1{,}5\,\mathrm{m}$ driftenden Sekundärionen mit anderen Teilchen vermieden werden muss, sind mittlere freie Weglängen für diese Teilchen erforderlich, die einige Meter deutlich überschreiten. Ein Arbeitsdruck von unter $p = 10^{-7}\,\mathrm{mbar}$ ist nötig, um diese Voraussetzung zu erfüllen (siehe z.B. Henzler und Göpel 1994). Deshalb ist die Messaparatur als Ultrahochvakuum-Apparatur ausgeführt, die mit einem differentiellen Pumpensystem bestehend aus einer Membran-Pumpe, sowie einer Turbo-Drag-Pumpe zur Erzeugung des Vorvakuums und weiteren Turbomolekularpumpen zur Erzeugung des Hauptvakuums einen Basisdruck von etwa $p = 10^{-9}\,\mathrm{mbar}$ in der Hauptkammer ermöglicht. Die zu analysierenden Proben können über ein separat evakuierbares Schleusensystem in diese Hauptkammer eingebracht werden.

Zur Erzeugung der für die Flugzeit-Sekundärionenmassenspektrometrie benötigten Sekundärionen wird eine Bismut-Flüssigmetallionenquelle als Primärionenquelle verwendet, die in Abbildung 2.1 an Position 1 und der generierte Primärionenstrahl in Grün schematisch dargestellt ist. Die Ionenerzeugung basiert auf dem Prinzip der Feldemission. Dabei benetzt flüssiges Bismut eine Metallspitze. Durch Anlegen einer Spannung von 10 kV wird ein sogenannter TAYLOR-Konus (Taylor 1964) mit sehr geringem Spitzenradius von einigen nm geformt. Aus diesem treten die Metallionen aufgrund der hohen lokalen Feldstärken aus (Melngailis 1987). Die für die Flugzeit-Sekundärionenmassenspektrometrie nötigen, kurzen Primärionenpulse (siehe Gleichung 2.4) und eine zusätzliche Trennung der verschiedenen aus der Metallspitze emittierten Bismut-*Cluster* erfolgt mittels einer Reihe von Ablenkkondensatoren (Pulser, *Pre-chopper*, *Chopper*), die durch Anlegen einer Rechteckspannung während einer vorgegebenen Zeit den Primärionenstrahl durch entsprechend angeordnete Blenden lenken. Der so generierte Primärionenpuls hat eine Länge von etwa $\Delta t \approx 20\,\mathrm{ns}$ und wird durch einen axialen *Buncher* weiter

1 - Primärionenquelle
Bismut-Flüssigmetallionenquelle
2 - Probenhalter mit Probe
3 - Massenspektrometer
mit Extraktion, linearer Driftstrecke
und Reflektor
4 - Detektor
mit Nachbeschleunigung,
Microchannel plate,
Szintillator und *Photomultiplier*

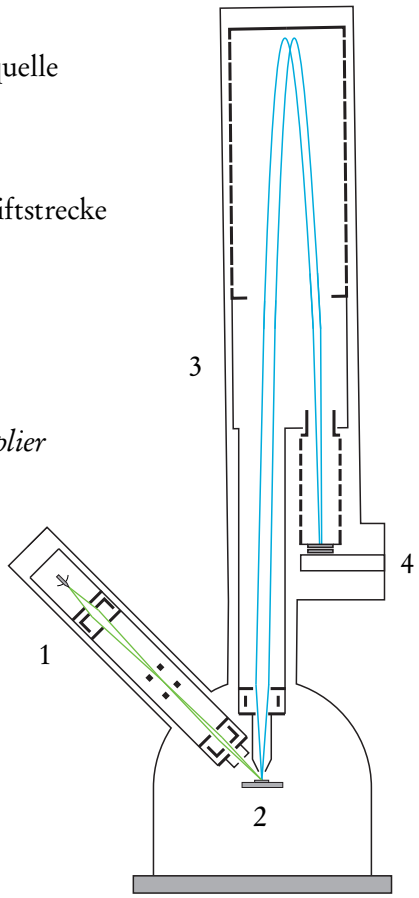


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung des verwendeten Flugzeit-Sekundärionenmassenspektrometers.

auf etwa $\Delta t \approx 1\,\mathrm{ns}$ verkürzt, um die maximal mögliche Massenauflösung zu erreichen. In diesem *High current bunched* genannten Modus der Primärionenquelle beträgt der Durchmesser des Primärionenstrahls lediglich $d \lesssim 10\,\mu\mathrm{m}$ im Gegensatz zu dem minimal möglichen Durchmesser von $d \approx 100\,\mathrm{nm}$ bei stark vergrößerter Länge des Primärionenpulses und somit für diese Arbeit wenig wünschenswerter, deutlich verschlechterter Massenauflösung. Der erreichbare Primärionenstrom der im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Bi^+-Teilchen beträgt ungefähr $I = 0{,}6\,\mathrm{pA}$.

Die Primärionenquelle ist in einem Winkel von 45° relativ zur Probennormalen installiert. Dabei weicht aufgrund des störenden Einflusses des Extraktionsfeldes des Massenspektrometers der Auftreffwinkel der Primärionen auf die mit 2 bezeichnete Probe allerdings um etwa 2,3° ab (Heile 2011). Die Probe selbst ist auf einen Probenhalter aufgebracht, der in einem 5-Achsen-Manipulator arretiert ist. Dieser Manipulator erlaubt es, jede auf dem Probenhalter aufgebrachte Probe und darüber hinaus jede gewünschte Probenstelle mikrometergenau in die Analyseposition zu fahren. Für den Ein- und Ausschleusevorgang kann der Probenhalter mit Hilfe einer Transferstange entnommen und in das Schleusensystem übergeben werden.

Die Primärionen generieren durch die in Kapitel 1.1 und 1.2 dargestellten Prozesse die für die Analyse notwendigen Sekundärionen, die als Sekundärionenstrahl in Blau schematisch dargestellt sind. Diese werden mit Hilfe einer Extraktionsspannung von $U_0 = 2\,\mathrm{kV}$ in das an Position 3 dargestellte Massenspektrometer überführt. Zur Fokussierung und Ablenkung des Sekundärionenstrahls dienen elektrostatische Ablenker und eine Linse im unteren Teil der Komponente. Nach dem Durchfliegen der ersten linearen Driftstrecke, die auf dem Potential U_0 liegt, treten die Sekundärionen in den Reflektor ein, einen elektrostatischen Spiegel, der mit insgesamt 13 Feldringen in Hohlzylinderform einen linearen Potentialverlauf beginnend mit der Extraktionsspannung U_0 und endend bei der Reflektorspannung $U_\mathrm{R} \approx 0\,\mathrm{V}$ realisiert. Dieser dient als ionenoptisches Element mit positiver Energiedispersion, wodurch die negative Energiedispersion der linearen Driftstrecke kompensiert wird. Für die optimale Dimensionierung des Verhältnisses zwischen Reflektorlänge s_R und Länge der linearen Driftstrecke s_L unter der Voraussetzung, dass der Eintritt des Reflektors und die lineare Driftstrecke auf dem gleichen Potential U_0 liegen, gilt $s_\mathrm{L} = 4 \cdot s_\mathrm{R}$ (Niehuis 1988). Damit wird eine zeitliche Energiefokussierung der initialen kinetischen Energie $E_\mathrm{kin,initial}$ in erster Ordnung erreicht und die maximale Massenauflösung eines Reflektrons[1] mit linearem Feldverlauf im Reflektor möglich, da mit dieser Konfiguration $\Delta t_\mathrm{Analysator}$ (Gleichung 2.4) für den hier diskutierten Typ Massenspektrometer minimal wird. Aufgrund der abbremsenden Wirkung des Reflektors und einer leichten Neigung der Massenspektrometerachse gegen die Probennormale (1,5°) beschreiben die Sekundärionen eine parabolische Bahn beim Durchgang durch den Reflektor. Vereinfacht ausgedrückt, treten Teilchen gleicher Masse, aber mit höherer kinetischer Energie tiefer in den Reflektor ein, als solche mit niedrigerer kinetischer Energie. Idealerweise erreichen somit alle Teilchen gleicher Masse, aber unterschiedlicher Energie den im folgenden Kapitel beschriebenen Detektor zur gleichen Flugzeit t.

2.3 Detektion von Sekundärionen

Nach dem Durchgang durch das Massenspektrometer treten einfach geladene Sekundärionen[2] mit der kinetischen Energie von $E_\mathrm{kin} \approx 2\,\mathrm{keV}$ durch eine 10 mm durchmessende Blende in die Nachbeschleunigungsoptik des Detektorsystems ein. Die Nachbeschleunigung besteht aus insgesamt 6 Ringen, die über eine Widerstandskette mit dem auf der Spannung U_0 liegenden Eintrittselement verbunden sind und genau wie im Reflektron einen linearen Feldverlauf ermöglichen. Durch Anlegen einer Spannung von $U_\mathrm{A6} \leq 20\,\mathrm{kV}$ am finalen sechsten Ring der Nachbeschleunigung lassen sich die Sekundärionen auf eine kinetische Energie von bis zu $E_\mathrm{kin} = 20\,\mathrm{keV}$ beschleunigen.

Die so beschleunigten Sekundärionen treffen auf die *Microchannel plate*, einem Bauteil bestehend aus mehreren Millionen parallel angeordneter Kanäle, die um einen Winkel von 12° gegen die Oberflä-

[1] Als Reflektron wird eine Kombination aus linearer Driftstrecke und Reflektor bezeichnet.
[2] Da im Rahmen dieser Arbeit keine mehrfach geladenen Sekundärionen untersucht werden, werden für die folgenden Betrachtungen der Einfachheit halber stets nur einfach geladene Sekundärionen berücksichtigt.

chennormale geneigt sind. Nach den Ausführungen von Kapitel 1.4 werden bei den sinnvoll wählbaren kinetischen Energien von $1\,\mathrm{keV} \leq E_{\mathrm{kin}} \leq 20\,\mathrm{keV}$ auf Basis der kinetisch ioneninduzierten Elektronenemission pro eintreffendem Ion nach Gleichung 1.13 eine Anzahl γ Elektronen freigesetzt. Diese Elektronen werden durch eine zwischen der Ausgangs- und der Eingangsseite der *Microchannel plate* angelegte Spannung in Richtung des Ausgangs beschleunigt und stoßen auf ihrem Weg mehrfach mit den Wänden des Kanals. Dabei löst jedes Elektron bei einem Stoß weitere Elektronen aus. Die aus der *Microchannel plate* austretende Elektronenwolke wird auf die 50 nm dicke Aluminiumbeschichtung eines einkristallinen Yttrium-Aluminium-Perowskit-Szintillators (YAP) beschleunigt, und regt diesen zum Leuchten an. Das vom Szintillator mit einer Wellenlänge von $\lambda = 378\,\mathrm{nm}$ emittierte Licht bewirkt einerseits eine Entkoppelbarkeit des zu analysierenden Signals vom hohen Potential, andererseits wird durch ein Glasfenster eine Auskopplung aus dem Vakuum möglich. Anschließend wird das emittierte Licht mit Hilfe eines *Photomultipliers* in Elektronen umgewandelt, die als Puls in der nachfolgenden Registrierelektronik bestehend aus einem Diskriminator und einem PC mit Akquirierungskarte zeitgenau (Zeitauflösung $\approx 200\,\mathrm{ps}$) erfasst und als ein Zählereignis im entsprechenden Zeitkanal des Flugzeitspektrums ausgegeben werden.[3]

Der gesamte Prozess lässt sich in Form einer Wahrscheinlichkeit ausdrücken, die bereits in Kapitel 1.3 eingeführte Detektionswahrscheinlichkeit $D(\mathrm{X}) = F(\mathrm{X}) \cdot W(\mathrm{X})$. Die Detektionswahrscheinlichkeit selbst besteht aus zwei Komponenten. Die Transferfunktion F(X) beschreibt die Wahrscheinlichkeit, mit der zwei oder mehr Sekundärionen innerhalb der effektiven Totzeit der *Microchannel plate* von $\approx 10\,\mathrm{ns}$ auftreffen, die nur als ein Ereignis registriert werden. Mit Hilfe eines in die Akquisitionssoftware integrierten, als POISSON-Korrektur (Stephan et al. 1994) bezeichneten Algorithmus kann der Einfluss der Transferfunktion korrigiert werden und es verbleibt die Nachweiseffizienz $W(\mathrm{X})$, die den Verstärkungsprozess quantitativ erfasst. Zur theoretischen Beschreibung der Nachweiseffizienz, die hauptsächlich vom Prozess der Elektronenvervielfachung in der *Microchannel plate* abhängt, gibt es verschiedene Ansätze, von denen zwei im Folgenden näher betrachtet werden sollen.

Nach Deimel 1989, Niehuis 1988 kann $W(\mathrm{X})$ als POISSON-Verteilung angesetzt werden mit einer Wahrscheinlichkeit P_n, dass pro Ion n Elektronen freigesetzt werden. Damit ergibt sich für $W(\mathrm{X})$:

$$W(\mathrm{X}) = 1 - \sum_{n=0}^{\infty} (1-\alpha)^n \cdot P_n \quad \text{mit} \quad P_n = e^{-\gamma} \frac{\gamma^n}{n!} \tag{2.5}$$

Ein großer Nachteil dieses Modells ist, dass ein willkürlicher Faktor α angenommen werden muss, der als Ansprechwahrscheinlichkeit der *Microchannel plate* interpretiert wird. Zudem muss man die Summierung an einem bestimmten Punkt abbrechen, wenn man das Modell verwenden will, um Nachweiseffizienzen rechnerisch zu ermitteln.

[3] Detaillierte Informationen über die einzelnen Komponenten und deren Betriebsparameter findet man beispielsweise in Niehuis 1988, Rietmann 2005.

Bei Gilmore und Seah 2000 wird zwar auch eine POISSON-Verteilung zugrunde gelegt, aber die Elektronenausbeute γ wird für jeden Verstärkungsschritt separat behandelt, sodass γ_i die Elektronenausbeute für den Verstärkungsschritt i bezeichnet. Die Wahrscheinlichkeit, dass im i-ten Schritt n Elektronen entstehen, lässt sich wie folgt angeben:

$$P_{ni}(\gamma_i) = e^{-\gamma_i} \frac{\gamma_i^n}{n!} \tag{2.6}$$

Damit lässt sich die Wahrscheinlichkeit, dass im i-ten Schritt kein Elektron ($n = 0$) entsteht, ermitteln:

$$P_{0i}(\gamma_i) = e^{-\gamma_i} \tag{2.7}$$

Da es sich insgesamt um einen Verstärkungsprozess handelt, wird die Wahrscheinlichkeit, dass die Kaskade abbricht und nicht den Ausgang der *Microchannel plate* erreicht, immer geringer, je weiter fortgeschritten die Verstärkung ist. Indem man nun die Verluste L_i für jeden der Verstärkungsschritte ermittelt und aufsummiert, kann man die gesamte Nachweiseffizienz bestimmen:

$$W(\mathrm{X}) = 1 - (L_1 + L_2 + L_3 + \ldots) \tag{2.8}$$

Die Betrachtung für den ersten Schritt ist relativ einfach, da nach Definition $L_1 = P_{01}(\gamma_1) = e^{-\gamma_1}$ Elektronen verloren gehen. Für die Verluste L_2 im zweiten Verstärkungsschritt benötigt man die Wahrscheinlichkeiten P_{11}, P_{12}, P_{13}, und so weiter. Das sind die Wahrscheinlichkeiten, dass im ersten Schritt ein, zwei, drei und mehr Elektronen generiert werden. Für jedes dieser generierten Elektronen, besteht wieder eine Wahrscheinlichkeit P_{02}, dass im Folgenden zweiten Schritt keine weiteren Elektronen entstehen, also die Kaskade an dieser Stelle abbricht. Somit folgt für die Verluste im zweiten Verstärkungsschritt:

$$L_2 = P_{11}P_{02} + P_{21}P_{02}^2 + P_{31}P_{02}^3 + \ldots \tag{2.9}$$

Setzt man hier die Wahrscheinlichkeiten P_{ni} laut Definition nach Gleichung 2.6 ein und berücksichtigt, dass die Exponentialfunktion $e^x = \sum_{n=0}^{\infty}(x^n/n!)$ durch ihre Taylorreihe dargestellt werden kann, so folgt nach einigen Umformungen:

$$L_2 = P_{01}(e^{\gamma_1 P_{02}} - 1) = P_{01}S_1 \quad \text{mit} \quad S_i = e^{\gamma_i P_{0i+1}} - 1 \tag{2.10}$$

Dabei ist S_i eine allgemein gehaltene Abkürzung, die bei der Gesamtdarstellung der Nachweiseffizienz nützlich wird. Betrachtet man Gleichung 2.10 genauer, so stellt man fest, dass nur noch Wahrscheinlichkeiten P_{0i} benötigt werden, also eine im Gegensatz zur allgemeinen Definition P_{ni} deutlich vereinfachte Form der Gleichung vorliegt. Für die dritte Verstärkungsstufe wird analog vorgegangen und es folgt für die Verluste L_3:

$$\begin{aligned} L_3 &= P_{11}\cdot(P_{12}P_{03}+P_{22}P_{03}^2+P_{32}P_{03}^3+\ldots) \\ &+ P_{21}\cdot(P_{12}P_{03}+P_{22}P_{03}^2+P_{32}P_{03}^3+\ldots)^2 \\ &+ P_{31}\cdot(P_{12}P_{03}+P_{22}P_{03}^2+P_{32}P_{03}^3+\ldots)^3 \\ &+ \ldots \end{aligned} \tag{2.11}$$

Auch diese Gleichung kann umgeformt werden, sodass nur noch Terme vom Typ P_{0i} übrig bleiben:

$$L_3 = P_{01}(e^{\gamma_1 P_{02} S_2}-1) = P_{01}T_1 \quad \text{mit} \quad T_i = e^{\gamma_i P_{0i+1} S_{i+1}}-1 \tag{2.12}$$

Es ergibt sich also schließlich für die Nachweiseffizienz $W(\mathrm{X})$:

$$\begin{aligned} W(\mathrm{X}) &= 1-P_{01}\cdot(1+S_1+T_1+U_1+V_1+\ldots) \\ \text{mit}\quad S_i &= e^{\gamma_i P_{0i+1}}-1 \\ \text{sowie}\quad T_i &= e^{\gamma_i P_{0i+1} S_{i+1}}-1 \\ &\ldots \\ \text{und}\quad P_{0i}(\gamma_i) &= e^{-\gamma_i} \end{aligned} \tag{2.13}$$

Dieses Modell vermeidet im Gegensatz zum Ansatz von Deimel 1989 zwar die Verwendung einer willkürlichen Ansprechwahrscheinlichkeit α, dafür müssen aber alle Elektronenausbeuten γ_i bekannt sein. Mit den üblicherweise verwendeten Betriebsparametern der *Microchannel plate* ergeben sich nach Gilmore und Seah 2000 im Mittel 10 Verstärkungsstufen. Weiterhin ist von *Channel electron multipliern* bekannt (Seah 1990), dass sich lediglich die Elektronenausbeute der ersten Verstärkungsstufe, bei der die Sekundärionen auf das Bauteil treffen, von denen der restlichen Verstärkungsstufen unterscheidet. Beginnend mit der zweiten Verstärkungsstufe bleibt die Elektronenausbeute γ_i deshalb gleich, weil jeweils Elektronen annähernd gleicher Energie[4] die Elektronenemission in den nachfolgenden

[4] Bei einer Betriebsspannung von $U_{\mathrm{MCP}} = 900\,\mathrm{V}$ und den im Mittel geforderten 10 Verstärkungsstufen folgt $E_{2\ldots10} \approx 90\,\mathrm{eV}$

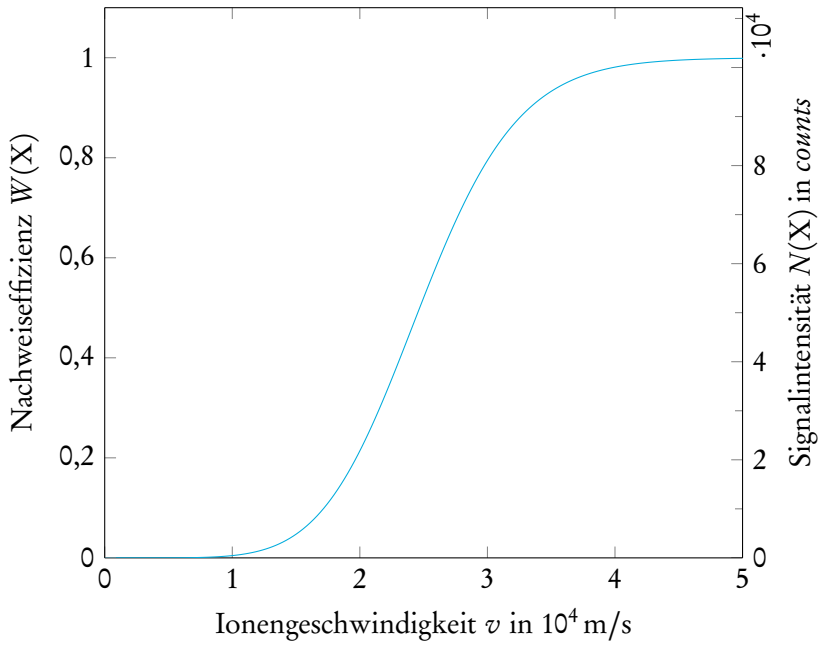


Abbildung 2.2: Schematische Darstellung der Nachweiseffizienz W als Funktion der Ionengeschwindigkeit v.

Verstärkungsstufen auslösen. Die Erkenntnis, dass sich nach Seah 1990 die Elektronenausbeute zu $\gamma_i = 2$ für $i \geq 2$ abschätzen lässt, kann auch auf dieses System übertragen werden.

Damit wird zur Bestimmung der Nachweiseffizienz $W(\mathrm{X})$ nur noch die Kenntnis der Elektronenausbeute γ_1 des ersten Verstärungsschritts benötigt. Die Gleichung 1.13 kann verwendet werden, um die Elektronenausbeute ionengeschwindigkeitsabhängig mit Hilfe der Parameter a, v_0 und n zu beschreiben. Durch Variation der Nachbeschleunigungsspannung U_{A6} kann die Ionengeschwindigkeit verändert werden. Diese ergibt sich auf Basis der Relation $E = q \cdot U_{\mathrm{A}} = \frac{1}{2} m v^2$ direkt aus der gewählten Nachbeschleunigungsspannung.

Um zu verdeutlichen, wie sich die Gleichungen 1.13 und 2.13 auf die Nachweiseffizienz auswirken, ist in Abbildung 2.2 schematisch die Nachweiseffizienz als Funktion der Ionengeschwindigkeit beispielhaft für die Werte $a = 3{,}05 \cdot 10^{-4}$, $v_0 = 2{,}69 \cdot 10^4$ m/s und $n = 4{,}9$ dargestellt, die den im Rahmen der Ausführungen von Kapitel 5.2 für das Sekundärion $\mathrm{Au_3M_4}$ ermittelten Werten entsprechen. Für die Nachweiseffizienz als Funktion der Ionengeschwindigkeit ist also ein wie in der Abbildung 2.2 zunächst quadratischer Anstieg mit der Ionengeschwindigkeit, dann ein linearer Verlauf für weiter steigende Ionengeschwindigkeiten und schließlich ein Sättigungsverhalten zu erwarten. Die ersten beiden Teile des Kurvenverlaufs ergeben sich direkt aus Gleichung 1.13, bei der nach Kapitel 1.4 ebenfalls ein zunächst quadratischer und darauf folgend ein linearer Anstieg der Elektronenausbeute beobachtet werden kann. Das Sättigungsverhalten folgt aus Gleichung 2.13, die grob vereinfachend unter Vernachlässigung aller höheren Terme in der Form $1 - e^{-\gamma_1}$ geschrieben werden kann und damit formal identisch mit der Gleichung 2.5 nach Deimel 1989 wird.

Mit $D(\mathrm{X}) = F(\mathrm{X}) \cdot W(\mathrm{X})$ und unter Zuhilfenahme der Gleichung 1.7 kann die Nachweiseffizienz $W(\mathrm{X})$ zusätzlich mit der im Rahmen einer Messreihe ionengeschwindigkeitsabhängig bestimmbaren Sekundärionenausbeute $Y(\mathrm{X})$ verknüpft werden, indem man fordert, dass die Größen $\sigma(\mathrm{M})$, $\vartheta(\mathrm{M})$, $P(\mathrm{M}\rightarrow\mathrm{X})$ und $T(\mathrm{X})$ aus Gleichung 1.7 konstant und unabhängig von der Ionengeschwindigkeit im Detektor sind. Diese Forderungen können unter Beachtung einiger Voraussetzungen (siehe Kapitel 3.3), durch die messtechnische Realisierung (Kapitel 5.1) und durch Plausibilitätsüberlegungen als erfüllt betrachtet werden. Dann gilt unter Annahme von mittels $F(\mathrm{X})^{-1}$ POISSON-korrigierter Messdaten:

$$Y(\mathrm{X}) \propto W(\mathrm{X}) \tag{2.14}$$

Ferner, falls zusätzlich der Primärionenstrom I und damit die Anzahl der aufgebrachten Primärionen N_{PI} konstant gehalten werden kann, folgt schließlich:

$$N(\mathrm{X}) = s(\mathrm{X}) \cdot W(\mathrm{X}) \tag{2.15}$$

Mit Hilfe eines für jedes Sekundärionensignal X zu bestimmenden Skalierungsfaktors $s(\mathrm{X})$ lässt sich also die Nachweiswahrscheinlichkeit in eine im Experiment messbare Signalintensität $N(\mathrm{X})$ transformieren. Deshalb ist in Abbildung 2.2 als zweite Ordinate die auf Basis des Skalierungsfaktors $s = 1{,}02 \cdot 10^5$ errechnete Signalintensität dargestellt. Dieser Skalierungsfaktor entspricht ebenfalls dem Wert, der in Kapitel 5.1 für das Sekundärionensignal $\mathrm{Au_3M_4}$ ermittelt wird.

2.4 Normierung

Für die Bestimmung der Nachweiseffizienzen müssen im Prinzip, wie im vorherigen Kapitel beschrieben, die Sekundärionenausbeuten Y als Funktion der Ionengeschwindigkeit v und daher als Funktion der Nachbeschleunigungsspannung U_{A} ermittelt werden. Die direkte Bestimmung der Sekundärionenausbeute Y setzt allerdings voraus, dass der Primärionenstrom I mit hoher Genauigkeit bestimmt werden kann. Diese Voraussetzung ist experimentell nur unter extrem hohem Aufwand realisierbar. Das Verfahren zur hochpräzisen Bestimmung des Primärionenstroms beinhaltet neben dem Anfahren einer eigens dazu eingerichteten Position auf dem Probenhalter, dass die Primärionenquelle einen definierten Punkt für einen Zeitraum $\gtrsim 5\,\mathrm{min}$ beschießt, damit eine Gleichgewichtssituation erreicht wird. Das wäre nur dann akzeptabel, wenn der Primärionenstrom jeweils nur einmal pro Messreihe bestimmt werden müsste. Da aber erfahrungsgemäß der Primärionenstrom der verwendeten Primärionenquelle während der zur Aufnahme einer Messreihe erforderlichen Messzeit ($\approx 2\,\mathrm{h}$) signifikant schwankt, müsste eine Messung des Primärionenstroms I für jeden der 39 Messpunkte einer Messreihe durchgeführt werden. Damit stünde der Zeitaufwand der Primärionenstrommessung in keiner Relation zur eigentlichen Messzeit von je 100 s.

Aus diesem Grund wird ein alternatives Verfahren vorgestellt, um eine Größe zu ermitteln, die proportional zum Primärionenstrom ist und sich mit weitaus weniger Zeitaufwand ermitteln lässt. Wie in Kapitel 1.3, Gleichung 1.7 dargestellt wurde, kann die Anzahl der detektierten Sekundärionen $N(\mathrm{X})$ als Produkt einiger proben- und gerätespezifischer Größen dargestellt werden. Ist man in der Lage, die Größen $\sigma(\mathrm{X})$, $\Theta(\mathrm{M})$, $P(\mathrm{M}\rightarrow\mathrm{X})$, $T(\mathrm{X})$, sowie $D(\mathrm{X})$ konstant zu halten, dann folgt:

$$N(\mathrm{X}) \propto N_{\mathrm{PI}} \tag{2.16}$$

Die Größen $T(\mathrm{X})$ und $D(\mathrm{X})$ sind gerätespezifische Größen, die durch die Wahl der jeweils gleichen Einstellungen der Apparatur mühelos konstant gehalten werden können. Die Größen $\sigma(\mathrm{X})$, $\Theta(\mathrm{M})$ und $P(\mathrm{M}\rightarrow\mathrm{X})$ sind probenspezifische Größen. Das bedeutet, dass diese Größen nahezu konstant sind, sofern man eine Probe verwendet, die wie in Kapitel 3.3 dargestellt wird, homogen ist und durch Wahl einer jeweils zuvor unbeschossenen Fläche auf der Probe zu Beginn der Messung nahezu gleiche Messbedingungen vorgibt. Zwar können sich die Oberflächenbedeckung $\Theta(\mathrm{M})$, sowie die Übergangswahrscheinlichkeit $P(\mathrm{M}\rightarrow\mathrm{X})$ leicht ändern, da statt der Anzahl zugeführter Primärionen N_{PI} lediglich die Messzeit vorgegeben ist. Deshalb sollte die Anzahl zugeführter Primärionen minimiert werden, also das in Gleichung 1.11 eingeführte statische Limit nicht oder nur moderat überschritten werden.

Durch die Auswahl der Probe und des Sekundärions, die zur Ermittlung der Normierungsgröße verwendet werden, lässt sich der Einfluss einer sich ändernden Oberflächenbedeckung und Transformationswahrscheinlichkeit weiter minimieren. Als Probe wurde jeweils das für die späteren Messungen verwendete Substratmaterial (also Gold für die Messungen der auf Gold präparierten Thiole, Silber für die Thiole auf Silber und Kupfer für die Thiole auf Kupfer), wie in Kapitel 3.1 beschrieben wird, auf ein Silizium-Plättchen aufgedampft. In Kapitel 3.3 wird am Beispiel von Gold gezeigt, dass sich diese Proben homogen präparieren lassen. Als Sekundärion wurde jeweils das entsprechende Substration ausgewählt, da dadurch zusätzlich von einer hohen Oberflächenbedeckung $\Theta(\mathrm{M})$ ausgegangen werden kann und sich somit Änderungen der Oberflächenbedeckung möglichst gering auswirken.

Um zu überprüfen, ob die in diesem Kapitel gemachten Annahmen korrekt sind und sich eine Proportionalität zwischen Signalintensität und Primärionenstrom ergibt, wurden unter Variation des Primärionenstroms exemplarisch Massenspektren auf einer Gold-Referenzprobe aufgenommen. In Abbildung 2.3 ist das Ergebnis für das Substratsignal Au^- und das aus dem Substratmaterial gebildete Signal Au_3^- dargestellt. Eine Proportionalität zwischen den beiden Messgrößen Signalintensität, die auf der Ordinate aufgetragen ist und Primärionenstrom, aufgetragen auf der Abszisse, ist deutlich zu erkennen. Die durchgezogene Linie stellt jeweils eine Ursprungsgerade dar, die die Messpunkte optimal approximiert. Im Folgenden wird also die Signalintensität des jeweiligen Substrations der Referenzprobe als Normierungsgröße verwendet.

Damit das aus der Normierung resultierende Ergebnis weiterhin einen Bezug zu den ursprünglichen

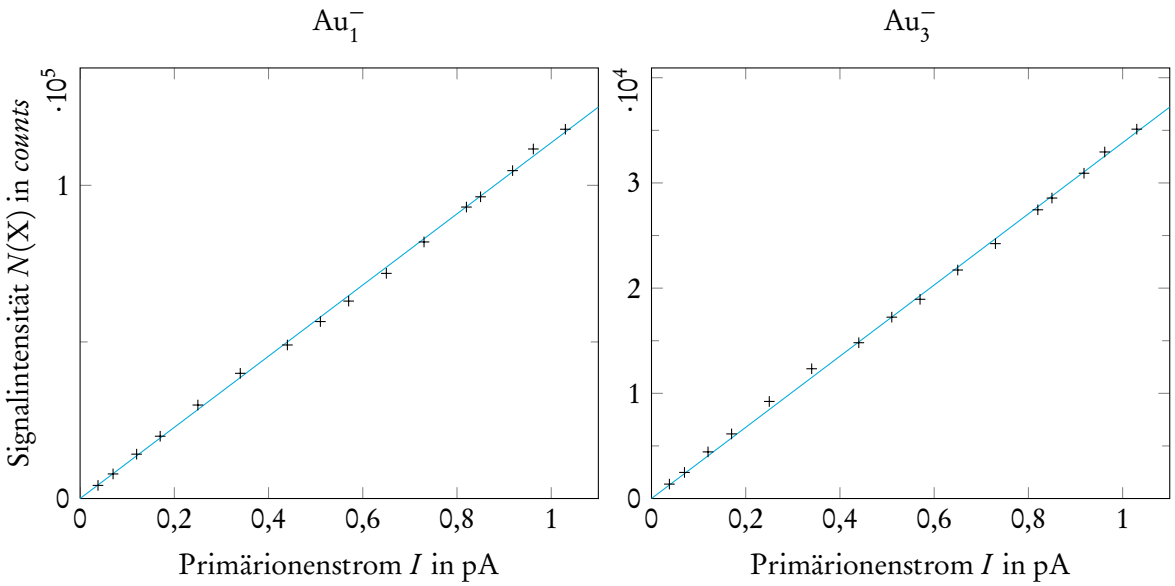


Abbildung 2.3: Signalintensitäten des Substrations Au_1^- (links), sowie des Sekundärions Au_3^- (rechts) einer Goldprobe als Funktion des Primärionenstroms I.

Signalintensitäten behält, wird die Normierungsgröße wie folgt berechnet: Sei $i = 1 \ldots 39$ definiert als die Nummer der durchgeführten Messung, $N(\mathrm{X})_i$ die Signalintensität des zu normierenden Sekundärions aus der Messung zur Nachweiseffizienz, weiterhin $N(\mathrm{Ref})_i$ die der i-ten Messung zugehörige Signalintensität des Referenzsignals. Wenn zusätzlich $\max(N(\mathrm{Ref}))$ das Maximum aller $N(\mathrm{Ref})_i$ ist, dann wird die Normierungsgröße N_i definiert als:

$$N_i := \frac{N(\mathrm{Ref})_i}{\max(N(\mathrm{Ref}))} \tag{2.17}$$

Entsprechend ist die normierte Signalintensität $||N(\mathrm{X})_i||$ wie folgt definiert:

$$||N(\mathrm{X})_i|| := \frac{N(\mathrm{X})_i}{N_i} \tag{2.18}$$

Anders ausgedrückt bleiben die Signalintensitäten desjenigen Massenspektrums, bei der der maximale Primärionenstrom vorgelegen hat, beibehalten, und die Signalintensitäten der restlichen Massenspektren werden diesem Niveau angeglichen.

3 Probensysteme und Präparation

Für die systematische Untersuchung von Nachweiseffizienzen ist es notwendig, einen Satz von Analyseteilchen zur Verfügung zu haben, der den folgenden Bedingungen genügt:

- Fragment- oder *Cluster*-Sekundärionenbildung im Massenbereich jenseits 1000 u
- homogene und reproduzierbare Präparation
- gezielte Variation der chemischen Zusammensetzung des Analyseteilchens

Die Substanzklasse der Thiole, präpariert als *Self-assembly*-Schicht auf Metallsubstraten (siehe Kapitel 3.2), erfüllt diese Bedingungen. Es stehen mit den Substrat-*Clustern*, Substrat-Schwefel-*Clustern* und Substrat-Thiolat-*Clustern* Analyseteilchen im hohen Massenbereich zur Verfügung. Insbesondere lässt sich bei den Substrat-Thiolat-*Clustern* die chemische Zusammensetzung gezielt variieren (Schröder 2006, Schröder et al. 2004, Schröder et al. 2006, Sohn 2003, Sohn et al. 2004).

Dies kann einerseits durch Variation des Substratmaterials geschehen. Im Rahmen dieser Arbeit wurden Gold ($m = 196{,}97\,\mathrm{u}$), Silber ($m = 106{,}91\,\mathrm{u}$ und $108{,}90\,\mathrm{u}$) und Kupfer ($m = 62{,}93\,\mathrm{u}$ des Hauptisotops) als Substratmaterialien verwendet. Es ist bekannt (Schreiber 2000, Schreiber 2004), dass eine Präparation der Thiole auf diesen Substraten möglich ist, weiterhin unterscheiden sich die atomaren Massen dieser drei Materialien signifikant voneinander, sodass diese drei Metalle als Substratmaterialien gewählt wurden. Die Präparation der Substrate beschreibt das folgende Kapitel 3.1. Andererseits lässt sich auch das verwendete Thiol variieren. In Kapitel 3.2 werden die verwendeten Thiole und deren Präparation vorgestellt.

Während allgemeine Eigenschaften und die Präparation der Proben in den folgenden Kapiteln dargestellt werden, erfolgt die Beschreibung der Kontrolle der Homogenität der präparierten Proben in Kapitel 3.3 mittels ToF-SIMS-Analysen.

3.1 Substrate

Die Präparation der für die Thiole verwendeten Substrate erfolgt in zwei Schritten. Zunächst werden aus Silizium-Scheiben (*Wafern*) mit einem Durchmesser von 10 cm und einer Dicke von etwa 0,5 mm Silizium-Plättchen (*Slides*) mit einer quadratischen Grundfläche und Kantenlängen von etwa 10 mm hergestellt und gereinigt, um sie als Substratträger zu verwenden. Anschließend werden diese *Slides* in einem Bedampfer mit den entsprechenden Substratmaterialien beschichtet. Diese Präparationsschritte sollen im Folgenden näher betrachtet werden.

Silizium als Trägermaterial

Als Basismaterial dienen polierte, einkristalline, Bor-dotierte Silizium-*Wafer* mit den bereits beschriebenen Abmessungen und einem spezifischen Widerstand von $\rho = 10 - 20\,\Omega$cm der Firma SI-MAT SILICON MATERIALS, Kaufering (Deutschland). Diese *Wafer* zeichnen sich durch ihre hohe Reinheit und geringe Oberflächenrauhigkeit aus. Vor dem Schneiden wird die Oberfläche mit Hilfe eines Ozonisators „*UV & Ozone Dry Stripper - Model UV1*“ der Firma SAMCO INC., Sunnyville (USA) für 10 Minuten bei Raumtemperatur oxidiert. Dadurch wird die Oberfläche hydrophil und der beim Schneiden der *Wafer* in *Slides* entstehende Siliziumstaub bleibt nicht an der Oberfläche haften. Nach dem Schneiden werden die *Slides* zunächst in einem eigens dazu hergestellten Titanständer vereinzelt, damit sie bei der anschließenden Reinigung nicht aneinander reiben und zerkratzen. Für den folgenden 10-minütigen Reinigungsschritt im Ultraschallbad wird zum Entfernen von Öl- und Fettrückständen eine 2%ige Lösung des ammoniakbasierten Spezial-Reinigers *Tickopur RW 77* der Firma DR. H. STAMM GMBH, Berlin (Deutschland) verwendet. Als Lösungsmittel dient hier deionisiertes Wasser mit einem spezifischen Widerstand von $\rho \approx 18\,\text{M}\Omega$cm, im Folgenden als Tridest bezeichnet. Anschließend werden die *Slides* mehrfach mit Tridest gespült und erneut in einem 10-minütigen Reinigungsschritt mit Tridest von verbliebenen Reinigerresten befreit. Im nächsten Schritt werden die *Slides* für 20 Minuten bei 200 °C ozonisiert, um einerseits eine definierte, homogene Oxidschicht zu erzeugen und andererseits weitere organische Kontaminierungen zu entfernen (McIntyre et al. 1991). Es schließen sich weitere 10-minütige Reinigungsschritte mit Tickopur und Tridest (Prinzip wie zuvor) im Ultraschallbad an. Abschließend werden die *Slides* einzeln in einem Strom aus Stickstoff (Reinheit 99,998%) getrocknet und zur Lagerung in ein mit Glasdeckel verschließbares Wägeschälchen mit Schliff gelegt. Das Wägeschälchen und der Deckel wurden zuvor ebenfalls mit Tickopur und Tridest gereinigt.

Material	Reinheit	Hersteller
Kupfer (Cu)	99,99%	GOODFELLOW CAMBRIDGE LTD., Huntington (UK)
Silber (Ag)	99,98%	ALFA AESAR, Karlsruhe (Deutschland)
Gold (Au)	99,99%	G-MATERIALS, Deggendorf (Deutschland)
Chrom (Cr)	99,99%	GOODFELLOW CAMBRIDGE LTD., Huntington (UK)

Tabelle 3.1: Für die Beschichtung verwendete Materialien.

Beschichtung mit Metallen

In einem zweiten Schritt werden die gereinigten Silizium-*Slides* in einem Bedampfer des Typs *Auto 306* der Firma BOC EDWARDS, Crawley (UK) mit den entsprechenden Substratmaterialien beschichtet. In der Bedampferkammer wird mit Hilfe einer Kombination aus Drehschieberpumpe, Turbomolekularpumpe und Kryofalle ein Vakuum erzeugt ($p = 1 \cdot 10^{-6}$ mbar), damit beim Schichtaufbau durch thermische Verdampfung des Substratmaterials möglichst wenig Teilchen aus dem Restgas eingebaut werden. Die Silizium-*Slides* werden im Vorfeld sowie während des Beschichtungsvorgang auf eine Temperatur von $T \approx 200\,°C$ aufgeheizt, um Kontaminierungen aus der Umgebungsluft und Wasser zu entfernen.

Um eine ausreichende Haftung der Substratmaterialien auf den Silizium-*Slides* zu gewährleisten, wird zunächst eine 10 nm dicke Chromschicht auf die *Slides* aufgedampft. Anschließend wird jeweils eine 200 nm dicke Schicht des entsprechenden Substratmaterials aufgedampft. Tabelle 3.1 stellt die verwendeten Materialien, sowie deren Reinheit und Bezugsquellen dar.

Das Aufbringen der Metalle erfolgt durch thermisches Verdampfen. Dazu stehen in der Bedampferkammer zwei Verdampferschiffchen zur Verfügung, die jeweils mit ein- und ausschwenkbaren Abschirmblenden sowie einem stationären Abschirmzylinder um das Schiffchen herum versehen sind. In dem ersten der beiden Schiffchen befindet sich stets Chrom, das bei der Präparation aller drei Substratmaterialien als Haftvermittler verwendet wird. Das zweite der beiden Schiffchen ist entsprechend mit dem zu verwendenden Substratmaterial gefüllt. Für jedes der drei Substratmaterialien steht ein eigener Satz bestehend aus Schiffchen und Abschirmzylinder zur Verfügung, um eine Kontaminierung mit den jeweils anderen Substratmaterialien zu minimieren.

Für den Aufdampfprozess werden die Schiffchen resistiv geheizt, dabei werden sie jeweils vor dem eigentlichen Aufdampfen einige Minuten mit geschlossener Abschirmblende ausgeheizt, um Kontaminierungen aus der Umgebungsluft und Wasser zu entfernen. Die Bestimmung der auf den *Slides* aufgebrachten Schichtdicken erfolgt mittels einer in unmittelbarer Nähe der Proben angebrachten Schwingquarzwaage. Die so beschichteten Proben verbleiben solange im Vakuum, bis sie im nächsten Schritt mit Thiolen versehen werden oder bis sie als Referenzproben direkt in die Analyseapparatur eingeschleust werden.

3.2 Thiol-Schichten

Im folgenden Kapitel werden zunächst die allgemeinen Eigenschaften von Thiolen und insbesondere deren Fähigkeiten *Self-assembly*-Schichten zu bilden beschrieben und anschließend deren Präparation auf den Metallsubstraten dargestellt.

Allgemeine Eigenschaften

Thiole gehören zu der großen Klasse der *Self-assembly*-fähigen Substanzen. Dem Namen nach bilden diese Substanzen selbstorganisierte, hochgeordnete Schichten auf geeigneten Substratoberflächen aus. Da sich mit dieser Art der Präparation sehr zuverlässig reproduzierbare und homogene Proben herstellen lassen, sind Thiole als Modellsubstanzen äußerst geeignet. Seit mehr als 20 Jahren sind diese Substanzen Gegenstand wissenschaftlicher Forschungen (Nuzzo und Allara 1983), sodass viele Eigenschaften der Thiol-*Self-assembly*-Schichten wie etwa deren Adsorpitionsverhalten, Ausrichtung oder laterale Struktur auf der Oberfläche bereits sehr gut erforscht sind (Brewer et al. 2001, Fenter et al. 1993, Lavrich et al. 1998, Schreiber 2000). Allen Thiolen ist die chemische Summenformel HS – R – X gemein, wobei SH die namensgebende Thiol-Gruppe, R einen organischen Rest und X eine funktionelle Endgruppe bezeichnet.

Die Anbindung der Thiole auf geeigneten Metalloberflächen erfolgt dadurch, dass das zu bedeckende Substrat in eine gering konzentrierte Lösung des entsprechenden Moleküls eingebracht wird. In einem ersten Schritt findet eine Chemisorption der reaktiven Kopfgruppe HS an die Metalloberfläche unter Abspaltung des Wasserstoffatoms statt. Dabei bildet sich bei Thiolen typischerweise eine polare Bindung aus (Lavrich et al. 1998). Aufgrund des fehlenden Wasserstoffs bezeichnet man die adsorbierten Thiole als Thiolate. Da das Reaktionsgleichgewicht für diesen Schritt stark auf der Seite der adsorbierten Moleküle liegt, werden zunächst die ungesättigten Bindungsstellen der Substrat-Oberfläche belegt.

In einem zweiten Schritt führen VAN-DER-WAALS-Kräfte (Ulman 1991) zu einer Auf- und Ausrichtung der Moleküle. Diese Phase der Selbstorganisation ist, im Gegensatz zu der typischerweise bereits nach einigen Minuten abgeschlossenen Adsorptionsphase, deutlich länger und ist im Prinzip erst nach mehreren Minuten bis Stunden abgeschlossen.

Für die Präparation ist die hohe Reaktivität der Thiole gegenüber dem Substrat nützlich, da eine Verdrängung möglicher Oberflächenkontaminationen stattfindet. Weitere allgemeine Eigenschaften beispielsweise bezüglich der von den Thiolen ausgebildeten lateralen Struktur, Neigungswinkel zur Substratoberfläche und genaue Darstellungen der Reaktionskinetik sind bei Nuzzo et al. 1990, Schreiber 2000, Ulman 1991 ausführlich beschrieben, werden an dieser Stelle aber nicht weiter ausgeführt, da sie für die im Rahmen dieser Arbeit ermittelten Ergebnisse nicht weiter relevant sind. Sehr wohl

Thiol	Summenformel	Hersteller
Ethanthiol (ET)	C_2H_6S	FLUKA
Pentanthiol (PnT)	$C_2H_{12}S$	MERCK
Octanthiol (OT)	$C_8H_{18}S$	FLUKA
Dodecanthiol (DDT)	$C_{12}H_{26}S$	MERCK
Hexadecanthiol (HDT)	$C_{16}H_{34}$	FLUKA
Naphthalinthiol (NpT)	$C_{10}H_8S$	FLUKA

Tabelle 3.2: Für die Präparation verwendete Thiole.

relevant für die Präparation ist aber, dass Thiolschichten an Umgebungsluft durch Oxidation des an der Metalloberfläche gebundenen Schwefelatoms degenerieren (Hutt und Leggett 1996, Lee et al. 1998, Li et al. 1992, Poirier 1999, Sohn et al. 2004). Dieser Effekt, der auch die technische Anwendbarkeit von Thiolen größtenteils verhindert, verlangt, dass frisch präparierte Proben entweder in einer hochreinen Schutzgasatmosphäre gelagert, oder umgehend zur Analyse in die Vakuumapparatur eingeschleust werden.

Präparation

Wie gerade beschrieben, zeichnen sich Thiole durch ihre *Self-assembly*-Fähigkeit als Probensystem besonders aus. Die Präparation dieser Probensysteme läuft entsprechend simpel ab. Die nach den Ausführungen von Kapitel 3.1 vorbereiteten Substrate wurden jeweils direkt nach dem Bedampfungsvorgang in zuvor vorbereitete 1 mM Lösungen der sechs in Tabelle 3.2 aufgeführten Thiole gelegt, um Kontaminationen mit den Bestandteilen der Umgebungsluft zu minimieren. Für etwa 8 Stunden befanden sich die Substrate in der Lösung. In dieser Zeit fand jeweils die Adsorption und auf Basis des *Self-assembly*-Prozesses die Auf- und Ausrichtung der unter Abspaltung eines Wasserstoffatoms generierten Thiolatmoleküle auf der Substratoberfläche statt. Um eventuell verbleibende physisorbierte Thiolmoleküle von der Oberfläche zu entfernen, wurden die Proben im Anschluss daran zweimal mit Ethanol p.A. (Hersteller APPLICHEM, Darmstadt) gespült, in einem Stickstoffstrom getrocknet und schnellstmöglich in die Vakuumapparatur eingeschleust, um die Auswirkung einer direkt einsetzenden Alterung der Thiolatschichten an Luft zu minimieren.

Durch die Auswahl der in Tabelle 3.2 aufgeführten Thiole stehen mit Ethanthiol bis Hexadecanthiol insgesamt fünf Alkanthiole, bestehend aus linearen Kohlenwasserstoffketten $CH_3-(CH_2)_n-SH$ mit Kettenlängen von $n = 1, 4, 7, 11$ und 15 zur Verfügung, die sich lediglich durch ihre Kettenlänge unterscheiden, während mit Naphthalinthiol gezielt ein weiteres Thiol ausgewählt wurde, das mit zwei Phenolringen ein aromatisches System zur Verfügung stellt.

3.3 Homogenitätsüberprüfung

Eine grundlegende Anforderung, die das Probensystem zu erfüllen hat, um eine Bestimmung der Nachweiseffizienzen zu ermöglichen, ist die großflächige Homogenität. In diesem Kapitel soll zunächst der Begründung hierfür motiviert werden. Anschließend erfolgt die Darstellung der Ergebnisse der Homogenitätsüberprüfung.

Nach der bei der Bestimmung der Nachweiseffizienzen angewendeten Messmethodik muss für jedes Sekundärionensignal X die Sekundärionenausbeute $Y(\mathrm{X})$ oder alternativ die der Sekundärionenausbeute proportionale, normierte Signalintensität $||N(\mathrm{X})||$ (siehe dazu Kapitel 2.4) als Funktion der Ionengeschwindigkeit v ermittelt werden. Dies geschieht durch gezielte Variation der Nachbeschleunigungsspannung U_A, aus der sich nach Kapitel 2.3 die Ionengeschwindigkeit ermitteln lässt, sowie durch Akquirierung der entsprechenden Massenspektren und Bestimmung einer dem Primärionenstrom proportionalen Normierungsgröße N.

Im Experiment wird die Nachbeschleunigungsspannung in Schritten von jeweils 500 V im Bereich $1000\,\mathrm{V} \leq U_\mathrm{A} \leq 20000\,\mathrm{V}$ variiert. Somit ergeben sich 39 Messpunkte pro Probe, an denen jeweils ein Massenspektrum akquiriert wird. Aufgrund der gewählten Primärionendosisdichten (siehe Kapitel 4) findet dadurch eine moderate Überschreitung des statischen Limits statt und die während einer Messung durch den Primärionenstrahl beschossene Probenfläche steht für eine erneute Analyse nicht zur Verfügung. Die im Verlauf der Aufnahme eines Massenspektrums beschossene Probenfläche beträgt $200 \times 200\,\mu\mathrm{m}^2$. Sicherheitshalber wird eine größere Fläche von $500 \times 500\,\mu\mathrm{m}^2$ jeweils nicht mehr für nachfolgende Analysen verwendet.

Daraus resultierend ist es also notwendig, dass eine Probenfläche homogen präpariert wird, auf der sich 39 quadratische Flächen mit jeweils 500 µm Kantenlänge unterbringen lassen. Ordnet man diese Flächen in einem rechteckigen Raster an, so erhält man $6 \times 7 = 42$ mögliche Messpunkte verteilt auf einer Fläche von $3{,}5 \times 3\,\mathrm{mm}^2$. Die präparierten Proben müssen also gewährleisten, dass von mindestens dieser Fläche bei den gleichen Beschussbedingungen die gleichen Messergebnisse erzielt werden.

Um zu prüfen, innerhalb welcher Toleranzgrenzen diese Forderung erfüllt ist, wurden auf einer die minimal nötige Fläche übersteigenden quadratischen Fläche von $4{,}5 \times 4{,}5\,\mathrm{mm}^2$ insgesamt 100 Messpunkte in einem Abstand von jeweils 500 µm in je horizontaler und vertikaler Richtung verteilt. Auf jedem dieser Messpunkte wurde ein Massenspektrum akquiriert. Um die Messbedingungen möglichst den bei der Bestimmung der Nachweiseffizienzen angewendeten Messbedingungen anzugleichen, wurde auch hier eine Beschussfläche von $200 \times 200\,\mu\mathrm{m}^2$ gewählt. Allerdings wurde die Messzeit für die Aufnahme der Massenspektren auf 10 s reduziert, um eine Drift des Primärionenstroms zu minimieren. Damit ergibt sich eine Primärionendosisdichte $F_\mathrm{PI} = 7{,}8 \cdot 10^{10}\,\mathrm{cm}^{-2}$.

Sekundärion	Mittelwert der Signalintensität in *counts*	Standardfehler des Mittelwertes in %
Au^-	54613	0,22
Au_2^-	9164	0,34
Au_3^-	19468	0,35
$\sum X$	1311677	0,16

(a) Gold-Referenzprobe

Sekundärion	Mittelwert der Signalintensität in *counts*	Standardfehler des Mittelwertes in %
Au^-	97764	0,49
Au_2^-	18138	0,48
Au_3^-	31040	0,50
Au_2M^-	5169	0,50
AuM_2^-	5691	0,48
$Au_3M_2^-$	631	0,53
$Au_2M_3^-$	2170	0,49
$\sum X$	1393461	0,39

(b) Hexadecanthiol auf Gold

Tabelle 3.3: Mittelwerte der Signalintensitäten einiger relevanter Sekundärionensignale, sowie Mittelwert der Summe der Signalintensitäten aller Sekundärionen (*Total counts*, $\sum X$) und relativer Standardfehler dieser Mittelwerte, bestimmt aus 100 Messungen auf einer quadratischen Fläche von $4{,}5 \times 4{,}5\,mm^2$ (a) einer Gold-Referenzprobe und (b) einer auf Gold präparierten Hexadecanthiolprobe.

Tabelle 3.3 stellt die Ergebnisse der Homogenitätsüberprüfung exemplarisch für (a) eine Gold-Referenzprobe, wie sie zur Normierung der Signalintensitäten auf eine dem Primärionenstrom proportionale Größe verwendet wird (siehe Kapitel 2.4), sowie (b) eine auf Gold präparierte Hexadecanthiolprobe dar.

Für einige charakteristische Sekundärionensignale sind hier neben der Mittelwerte der Signalintensitäten die für die Abschätzung der Homogenität relevanten Standardfehler der jeweiligen Mittelwerte aufgeführt. Die Ergebnisse zeigen eindeutig die hohe Qualität der Präparation. Der Standardfehler der Mittelwerte ist für jedes der aufgeführten Sekundärionensignale $\leq 0{,}53\%$. Zwar ist eine leichte Abhängigkeit des Standardfehlers von der entsprechenden Signalintensität zu erkennen, diese Abhängigkeit beeinflusst aber in keinster Weise die Schlussfolgerung, dass die Genauigkeit der Präparation ausreicht, um die Nachweiseffizienzen mittels der hier beschriebenen Methodik zu bestimmen.

Teil III Ergebnisse und Diskussion

4 Identifizierung und Klassifizierung der charakteristischen Sekundärionensignale

Um eine Übersicht über die Sekundärionensignale, die für die Bestimmung von Nachweiseffizienzen zur Verfügung stehen, zu geben, werden im Folgenden die Massenspektren negativ geladener Sekundärionen von jeweils auf Silber, Kupfer und Gold präparierten Hexadecanthiolproben vorgestellt. Die Massenpektren positiv geladener Sekundärionen sind im Allgemeinen nicht von Interesse, da sich dort keine Substrat-Thiolat-*Cluster*, die einen zentralen Teil der Auswertung ausmachen, finden lassen. Hexadecanthiol wurde als Probenmaterial stellvertretend für die zur Verfügung stehenden Thiole ausgewählt, da hier die meisten und größten Substrat-Thiolat-*Cluster* zu erwarten sind (für Gold als Substrat vgl. Schröder 2006, Schröder et al. 2004, Schröder et al. 2006, Sohn 2003, Sohn et al. 2004).

Um klar herauszustellen, dass sich die im Folgenden verwendete Darstellungsweise der Massenspektren von der üblichen Darstellungsweise unterscheidet, ist die Ordinate mit der Beschriftung „Signalhöhe“ statt der üblichen Beschriftung „Signalintensität“ versehen. Eine genaue Begründung für dieses Vorgehen und die Beschreibung der Signalhöhenberechnung befinden sich in Anhang A. Für die Auswertung wird aber weiterhin stets die über das gesamte Sekundärionensignal integrierte Signalintensität verwendet, die nach Gleichung 1.7 mit dem Symbol $N(\mathrm{X})$ bezeichnet wird.

Die nun vorgestellten Massenspektren wurden unter Bi^+-Primärionenbeschuss bei Primärionendosisdichten von $F_{\mathrm{PI}} = 1{,}0 - 1{,}3 \cdot 10^{12}\,\mathrm{cm}^{-2}$ akquiriert. Mit diesen Primärionendosisdichten verletzt man bereits das statische Limit. Da der Abbauwirkungsquerschnitt z.B. $\sigma_{\mathrm{D}} \approx 3 \cdot 10^{-13}\,\mathrm{cm}^2$ für das Thiolatmolekül M beträgt (Schröder 2006), müsste, um das statische Limit zu erfüllen, $F_{\mathrm{PI}} \ll 3{,}33 \cdot 10^{12}\,\mathrm{cm}^{-2}$ gelten, was hier nicht gegeben ist. Das ist aber weder für die Übersichtsspektren, noch für die weitere Auswertung der Nachweiseffizienzen kritisch, da im ersten Fall keine quantitativen Informationen gewonnen werden sollen und im zweiten Fall lediglich relevant ist, dass eine annähernd gleiche Primärionendosisdichte verwendet wird und auftretende Schwankungen im Primärionenstrom und damit in der Primärionendosisdichte durch ein geeignetes Verfahren (siehe Kapitel 2.4) erfasst und korrigiert werden. Weitaus wesentlicher für die weitere Auswertung ist, dass der Analyse möglichst viele Sekundärionensignale in ausreichender Signalintensität zur Verfügung stehen, damit die Datenbasis für eine Auswertung der Nachweiseffizienzen genügend groß ist. Deshalb wurde dieser Kompromiss zwischen

möglichst hoher Primärionendosisdichte und noch vertretbarer Überschreitung des statischen Limits gewählt.

Silber

Als erstes Massenspektrum soll das einer auf Silber präparierten Hexadecanthiolprobe diskutiert werden, da dieses Massenspektrum die einfachste Struktur der drei hier vorgestellten Massenspektren aufweist. Abbildung 4.1 stellt das Massenspektrum negativ geladener Sekundärionen im Massenbereich von 40 u bis 2500 u dar. Aufgetragen ist die ermittelte Signalhöhe als Funktion der Sekundärionenmasse m in atomaren Masseneinheiten u.[1]

Die nicht dargestellten Bereiche des Massenspektrums sind insofern irrelevant, da sie keinen Erkenntnisgewinn liefern. Im Massenbereich $m < 40\,\mathrm{u}$ sind lediglich uncharakteristische Kohlenwasserstoffe sowie Schwefel zu finden, der Massenbereich $m > 2500\,\mathrm{u}$ enthält zwar noch einige extrem hochmolekulare *Cluster*, die der Klassifizierung der Sekundärionensignale zugrundeliegende Systematik wird jedoch deutlich, ohne dass dieser Bereich explizit dargestellt werden muss. Die Massenspektren selbst brechen bei $m \approx 3500\,\mathrm{u}$ ab, da eine Messfrequenz von $f = 5\,\mathrm{kHz}$ gewählt wurde.[2]

Um die Übersicht in den dargestellten Massenspektren zu wahren, werden der Einfachheit halber die Beschriftungen der Sekundärionensignale nicht mit dem entsprechenden Symbol für ihre Ladung (−) versehen. Ebenso beziehen sich die Beschriftungen sowohl auf Einzelsignale (wie z.B. die Beschriftung „M“ in Abbildung 4.1), als auch auf Gruppen von Sekundärionensignalen (z.B. „Ag“, „AgS“, „AgS_2“ in Abbildung 4.1). Substrat- und Substrat-Schwefel-*Cluster* sind grau markiert, Substrat-Thiolat-*Cluster* sind mit blauen Beschriftungen markiert.

Wie bereits beschrieben wurde, bietet der Massenbereich $m < 40\,\mathrm{u}$ lediglich uncharakteristische Sekundärionensignale. Dies setzt sich bis zur Gruppe des Substratsignals Ag ($m = 106{,}91 \ldots 110{,}91\,\mathrm{u}$) fort. Diese Signalgruppe setzt sich aus fünf im Spektrum sichtbaren Sekundärionensignalen zusammen,

[1] Der Einfachheit halber wird hier die Sekundärionenmasse verwendet, obwohl das Ergebnis einer massenspektrometrischen Analyse in Form von Daten vorliegt, bei denen Signalintensitäten jeweils einer bestimmten Flugzeit t zugeordnet sind und nach Kalibrierung mittels Referenzsignalen einem bestimmten Masse-zu-Ladung-Verhältnis m/q zugeordnet werden. Formal korrekt müsste die Abszisse also das Masse-zu-Ladung-Verhältnis m/q bezeichnen. Da aber im Rahmen dieser Arbeit nur einfach geladene Sekundärionen betrachtet werden, ist diese Vereinfachung gerechtfertigt.

[2] Bei der Akquirierung von Sekundärionenmassenspektren wird die Signalintensität als Funktion der Sekundärionenflugzeit t gemessen. Das geschieht für jeden auf der Probe eintreffenden Primärionenpuls, infolge dessen Einschlages die zu analysierenden Sekundärionen emittiert werden. Da die Primärionenpulse mit einer Frequenz von $f = 5\,\mathrm{kHz}$ auf der Probe eintreffen, können im Sekundärionenmassenspektrum lediglich Flugzeiten von $t_{\max} \leq 1/f = 200\,\mu\mathrm{s}$ auftreten. Abhängig von der gewählten Nachbeschleunigungsspannung ergeben sich damit für den verwendeten experimentellen Aufbau mögliche Sekundärionenmassen von maximal $m \approx 3400\,\mathrm{u}$ (für die niedrigste Nachbeschleunigungsspannung $U_A = 1\,\mathrm{kV}$, bei der prinzipbedingt der Abbruch des Massenspektrums bei der niedrigsten Masse erfolgt). Eine Verringerung der Messfrequenz f ist zwar experimentell realisierbar und würde eine Erhöhung der maximal möglichen Sekundärionenflugzeit t bewirken. Jedoch ist eine Auswertung im Massenbereich $m > 3000\,\mathrm{u}$ aufgrund zu geringer Signalintensitäten ohnehin nicht durchgeführt worden und der mit der gewählten Frequenz $f = 5\,\mathrm{kHz}$ erreichbare Massenbereich enthält den für diese Arbeit relevanten Massenbereich $m \leq 3000\,\mathrm{u}$.

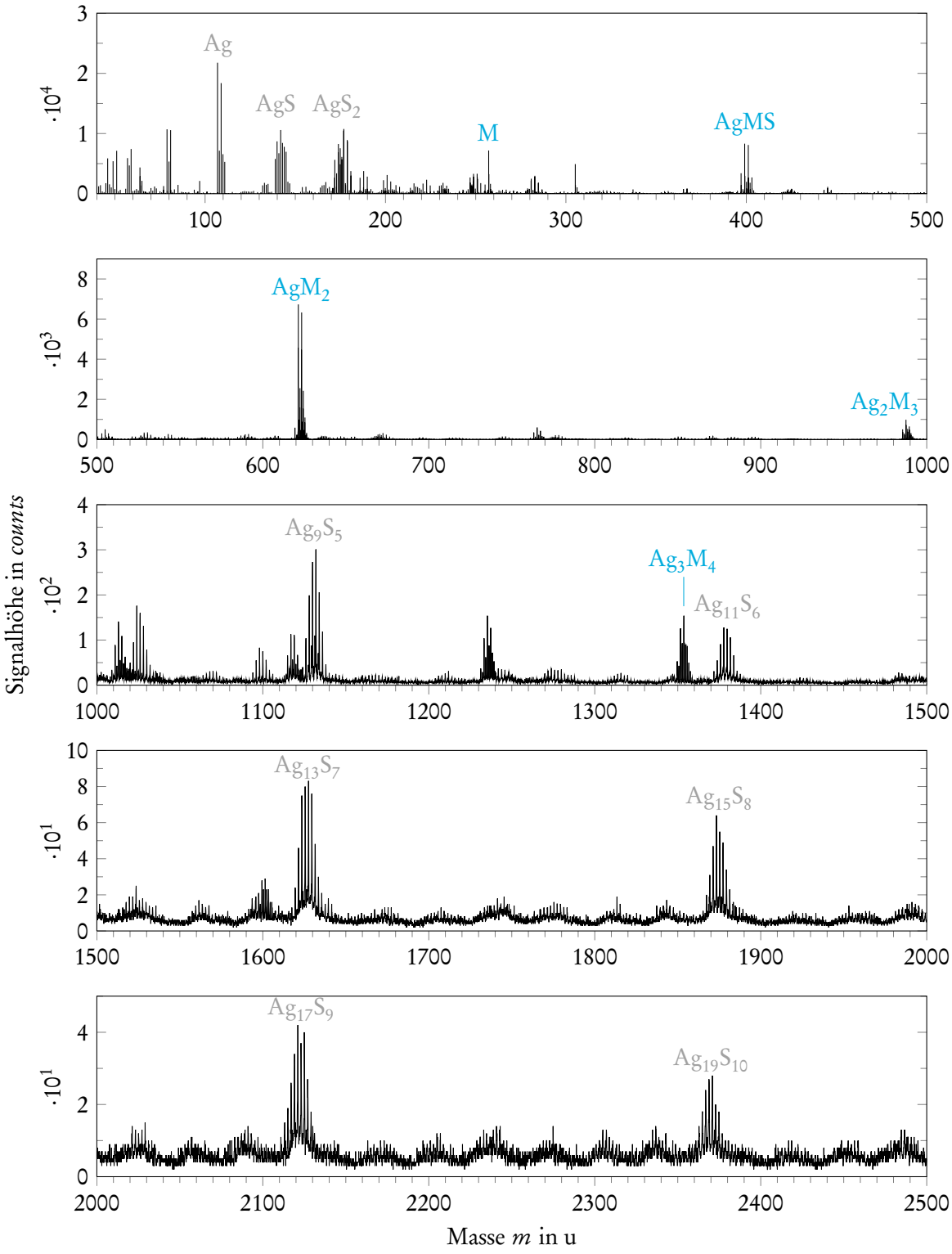


Abbildung 4.1: Massenspektrum negativ geladener Sekundärionen einer auf Silber präparierten Hexadecanthiolprobe im Massenbereich von 40 u bis 2500 u.

besteht aber aus sechs verschiedenen Sekundärionen, die diese Signalgruppe bilden. Aufgrund der natürlichen Isotopie des Silbers bilden die Sekundärionen ^{107}Ag und ^{109}Ag die Signale bei den Massen $m = 106{,}91\,u$ sowie $m = 108{,}91\,u$ mit nahezu gleicher Signalintensität. Die vier weiteren Sekundärionen, die dieser Gruppe angehören, entstehen durch Addition eines und zweier Wasserstoffatome zum jeweiligen Silberisotop. Dabei ist das Sekundärionensignal $^{107}AgH_2$ ($m = 108{,}92\,u$) aufgrund der endlichen Massenauflösung des Gerätes mit dem Signal ^{109}Ag ($m = 108{,}91\,u$) überlagert. Somit bilden diese zwei Sekundärionen lediglich ein im Massenspektrum sichtbares Sekundärionensignal.

Nach demselben Prinzip, wie bereits bei der Signalgruppe Ag beschrieben, sind auch die folgenden Signalgruppen AgS ($m = 138{,}88\,u$)[3] sowie AgS_2 ($m = 172{,}85\,u$) entsprechend der Isotopie von Silber und Schwefel und durch Addition von Wasserstoff beschreibbar. Das nächste Sekundärionensignal mit signifikanter Signalintensität ist das Molekülsignal M, wobei in diesem Fall das Molekülsignal $S(CH_2)_{15}CH_3$ ($m = 257{,}23\,u$) ist, das bei der Chemisorption durch Abspaltung eines Wasserstoffs vom Hexadecanthiolmolekül gebildete Hexadecanthiolatmolekül darstellt. Durch Addition eines Silberatoms und eines Schwefelatoms bildet sich das für die weitere Auswertung nicht relevante AgMS ($m = 398{,}11\,u$). Weiterhin sind bei höheren Sekundärionenmassen drei weitere Substrat-Thiolat-*Cluster* zu erkennen (AgM_2, Ag_2M_3 und Ag_3M_4). Diese Substrat-Thiolat-*Cluster*, die eindeutig im Übersichtsspektrum erkennbar sind, setzen sich nach der Formel Ag_xM_{x+1} mit $x \in \mathbb{N}$ zusammen. *Cluster*, die nach dieser Formel gebildet werden, stellen auch in den später diskutierten Massenspektren der auf Kupfer und Gold präparierten Proben die signalstärksten Substrat-Thiolat-*Cluster*. Um ein möglichst vollständiges Bild der Nachweiseffizienzen der Silber-Thiolat-*Cluster* zu erhalten, werden des Weiteren die Sekundärionensignale AgM, Ag_2M und Ag_2M_2 in die Auswertung mit einbezogen. Diese Sekundärionensignale weisen signifikant geringere Signalintensitäten auf, als die *Cluster* Ag_xM_{x+1}.

Der Massenbereich $m > 1000\,u$ wird von Silber-Schwefel-*Clustern* dominiert, wobei diese, ähnlich den ausgeprägtesten Silber-Thiolat-*Clustern*, ebenfalls einer eindeutigen Formel für die Zusammensetzung folgen. Beginnend mit Ag_9S_5 ($m = 1131{,}99\,u$) und endend bei $Ag_{19}S_{10}$ lässt sich hier die Formel $Ag_{2x-1}S_x$ aufstellen. Für die Variable x ergibt sich ein möglicher Wertebereich von $1 \leq x \leq 10$, wobei die *Cluster* mit $x = 2, 3, 4$ zwar keine herausragend hohen Signalintensitäten aufweisen, aber der Vollständigkeit halber ebenfalls mit ausgewertet werden, und sich für $x = 1$ der bereits diskutierte *Cluster* AgS ergibt.

Die *Cluster* $Ag_{2x-1}S_x$ sind insofern für die spätere Betrachtung wertvoll, da sie jeweils durch die Addition eines Silber-Atoms in die Form $(Ag_2S)_x$ überführt werden könnten und damit der im

[3] Im Folgenden wird als Masse einer Signalgruppe aus Gründen der Nachvollziehbarkeit jeweils die Masse desjenigen Sekundärions angegeben, das unter Berücksichtigung der Isotopieverteilung rein rechnerisch den höchsten Anteil an der Verteilung hat, also damit die höchste Signalintensität. Hierbei wird nicht berücksichtigt, dass dieses Sekundärion nicht zwingend mit dem Sekundärionensignal mit der höchsten Signalintensität einer Gruppe übereinstimmt. Letzteres wird meist durch ein Sekundärion gebildet, bei dem zusätzlich ein oder mehrere Wasserstoffatome addiert werden. Darüber hinaus kann es, wie bereits beschrieben, zur Überlagerung von mehreren Sekundärionen kommen, die das Sekundärionensignal mit der höchsten Signalintensität stellen. Die weitere Auswertung verwendet aber in jedem Fall jeweils das Sekundärionensignal mit der höchsten Signalintensität.

Silber-*Cluster*		
Ion	m in u	Intensität in *counts*
Ag	106,91	239808
Ag_2	215,80	24470
Ag_3	322,70	13557
Ag_4	431,64	1280
Ag_5	538,54	1053

Silber-Thiolat-*Cluster*		
Ion	m in u	Intensität in *counts*
M	257,23	130967
AgM	365,15	14638
Ag_2M	473,04	8601
AgM_2	623,37	168512
Ag_2M_2	731,29	730
Ag_2M_3	987,51	29904
Ag_3M_4	1353,66	4683

Silber-Schwefel-*Cluster*		
Ion	m in u	Intensität in *counts*
AgS / $(Ag_2S)^*_1$	138,88	72122
AgS_2	172,85	60103
Ag_2S	247,78	22567
Ag_3S	354,68	7199
Ag_3S_2 / $(Ag_2S)^*_2$	386,66	5541
Ag_4S	463,59	1881
Ag_4S_2	495,56	1863
Ag_5S	570,50	2492
Ag_5S_2	602,46	2605
Ag_5S_3 / $(Ag_2S)^*_3$	634,44	3613
Ag_7S_4 / $(Ag_2S)^*_4$	882,20	4716
Ag_9S_5 / $(Ag_2S)^*_5$	1131,99	11227
$Ag_{11}S_6$ / $(Ag_2S)^*_6$	1379,78	5483
$Ag_{13}S_7$ / $(Ag_2S)^*_7$	1627,55	3897
$Ag_{15}S_8$ / $(Ag_2S)^*_8$	1875,33	2997
$Ag_{17}S_9$ / $(Ag_2S)^*_9$	2123,10	2141
$Ag_{19}S_{10}$ / $(Ag_2S)^*_{10}$	2370,85	1364

Tabelle 4.1: Sekundärionenmassen und Signalintensitäten aller zur Auswertung verwendeten Sekundärionensignale einer auf Silber präparierten Hexadecanthiolprobe.

späteren Verlauf der Auswertung wichtigen Klasse der homomer-ähnlichen *Cluster* zugeordnet werden können (siehe zur Definiton der Begriffe homomer und homomer-ähnlich Kapitel 7.1). Damit der Bezug zur Wiederholeinheit, aus der der *Cluster* hauptsächlich zusammengesetzt ist klar ersichtlich wird, und zusätzlich durch die recht komplizierte Form $Ag_{2x-1}S_x$ für die spätere Betrachtung der Elektronenemissionskoeffizienten das Verständnis nicht unnötig erschwert wird, wird im Folgenden die Abkürzung $*$ verwendet, um darzustellen, dass der hiermit bezeichnete *Cluster* der Form $(Ag_2S)_x$ entsprechen würde, wenn ein Metallatom hinzugefügt werden würde, oder anders ausgedrückt, dass der mit einem $*$ bezeichnete *Cluster* ein Metallatom weniger aufweist, als dargestellt. Die chemische Formel $Ag_{2x-1}S_x$ kann also nach dieser Definition gleichbedeutend sehr einfach als $(Ag_2S)^*_x$ geschrieben werden.

Zusätzlich zu den Silber-Schwefel-*Clustern*, die dieser Formel folgen, gibt es gerade im Massenbereich $m \lesssim 600\,\mathrm{u}$ einige weitere Silber-Schwefel-*Cluster*, die in der Auswertung der Nachweiseffizienzen berücksichtigt werden. In der Abbildung 4.1 sind diese Signale aufgrund vergleichsweise niedrigen Signalintensitäten nicht zu erkennen. Deshalb sind in Tabelle 4.1 noch einmal alle zur Auswertung herangezogenen Sekundärionensignale, deren Massen und Signalintensitäten dargestellt. Sofern sich ein *Cluster* in der hier eingeführten Nomenklatur darstellen lässt, ist er zusätzlich so angegeben.

Kupfer-*Cluster*		
Ion	m in u	Intensität in *counts*
Cu	62,93	150234
Cu_2	125,86	2480

Kupfer-Thiolat-*Cluster*		
Ion	m in u	Intensität in *counts*
M	257,23	72385
CuM	321,16	6309
CuM_2	577,37	26512
Cu_2M_3	899,52	5315
Cu_3M_4	1219,67	1614

Kupfer-Schwefel-*Cluster*		
Ion	m in u	Intensität in *counts*
CuS / $(Cu_2S)_1^*$	94,90	42022
CuS_2	126,87	9814
Cu_2S	157,83	2197
Cu_2S_2 / $(Cu_2S)_2^{**}$	189,80	5699
Cu_4S_3 / $(Cu_2S)_3^{**}$	349,63	5131
Cu_6S_4 / $(Cu_2S)_4^{**}$	509,46	8679
Cu_7S_4 / $(Cu_2S)_4^*$	572,39	2450
Cu_8S_5 / $(Cu_2S)_5^{**}$	667,29	4406
Cu_9S_5 / $(Cu_2S)_5^*$	732,21	7957
$Cu_{10}S_6$ / $(Cu_2S)_6^{**}$	827,12	3195
$Cu_{11}S_6$ / $(Cu_2S)_6^*$	890,03	6000
$Cu_{12}S_7$ / $(Cu_2S)_7^{**}$	986,94	2407
$Cu_{13}S_7$ / $(Cu_2S)_7^*$	1049,86	5005
$Cu_{14}S_8$ / $(Cu_2S)_8^{**}*$	1144,77	1648
$Cu_{15}S_8$ / $(Cu_2S)_8^*$	1209,68	3962
$Cu_{17}S_9$ / $(Cu_2S)_9^*$	1367,50	2953
$Cu_{19}S_{10}$ / $(Cu_2S)_{10}^*$	1527,32	2150
$Cu_{21}S_{11}$ / $(Cu_2S)_{11}^*$	1687,13	1563
$Cu_{23}S_{12}$ / $(Cu_2S)_{12}^*$	1844,94	1200

Tabelle 4.2: Sekundärionenmassen und Signalintensitäten aller zur Auswertung verwendeten Sekundärionensignale einer auf Kupfer präparierten Hexadecanthiolprobe.

Kupfer

Als nächstes Massenspektrum soll das einer auf Kupfer präparierten Hexadecanthiolprobe beschrieben werden. Dieses Massenspektrum (in Abbildung 4.2 dargestellt) ähnelt dem bereits diskutierten Massenspektrum in großen Teilen. So lassen sich auch hier als erste signifikante Signale die des Substrats (Cu)[4] und eines Substrat-Schwefel-*Clusters* (CuS) erkennen, gefolgt vom Hexadecanthiolatmolekül M. Die Substrat-Thiolat-*Cluster* CuM_2, Cu_2M_3 und Cu_3M_4, die deutlich im Massenspektrum hervortreten, sind nach dem Schema Cu_xM_{x+1} aufgebaut, was der bereits vorgestellten Formel der Silber-Thiolat-*Cluster* gleicht. Unterschiede ergeben sich jedoch für die Kupfer-Schwefel-*Cluster*. Die signalstärksten *Cluster* werden zwar, wie zuvor durch diejenigen Sekundärionen gestellt, die mit der bei den Silber-Schwefel-*Clustern* eingeführten Nomenklatur durch die Formel $(Cu_2S)_x^*$ dargestellt werden können, jedoch kann x hier die Werte $x = 1$, sowie $4 \leq x \leq 12$ annehmen. Die *Cluster* Cu_3S_2 sowie Cu_5S_3 sind aufgrund geringer Signalintensitäten nicht sinnvoll auswertbar. Zusätzlich sind Signalgruppen vorhanden, die durch die Formel $Cu_{2x-2}S_x$ dargestellt werden können und konsistent mit $(Cu_2S)_x^{**}$

[4]Kupfer besteht, genau wie Silber aus zwei stabilen Isotopen, deren Verteilung allerdings 69,2% für $^{63}Cu^-$ sowie 30,8% für $^{65}Cu^-$ von der Isotopieverteilung von Silber abweicht.

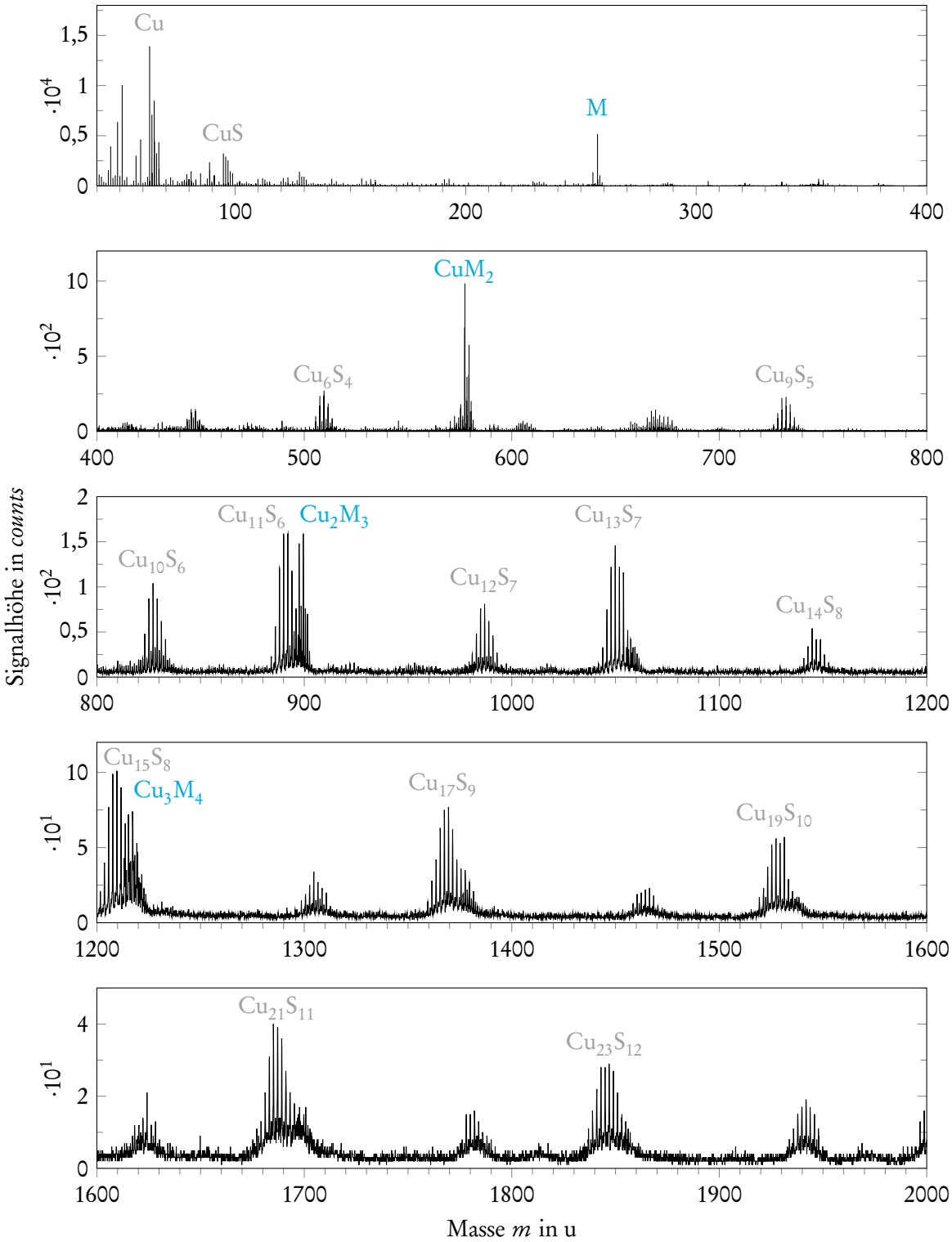


Abbildung 4.2: Massenspektrum negativ geladener Sekundärionen einer auf Kupfer präparierten Hexadecanthiolprobe im Massenbereich von 40 u bis 2000 u.

bezeichnet werden können. Dabei nimmt x die Werte $2 \leq x \leq 8$ an.[5] Die Signalintensitäten sind dabei stets geringer, als die der bereits vorgestellten, umgebenden Kupfer-Schwefel-*Cluster* $(Cu_2S)_x^*$.

Auch hier sind alle zur Auswertung herangezogenen Sekundärionensignale, deren Massen und Signalintensitäten noch einmal zusammenfassend in Tabelle 4.2 dargestellt. Wie zuvor wird auch hier ein *Cluster*, sofern er durch die hier eingeführte Nomenklatur beschrieben werden kann, in der Tabelle zusätzlich so dargestellt.

Gold

Abschließend wird das in Abbildung 4.3 dargestellte Massenspektrum einer auf Gold präparierten Hexdecanthiolprobe diskutiert, das sich signifikant von den bisher beschriebenen Massenspektren unterscheidet. Zunächst einmal bestehen die auftretenden Signalgruppen aus deutlich weniger Signalen. Der Grund hierfür ist, dass Gold lediglich ein stabiles Isotop, ^{197}Au mit $m = 196{,}97\,\mathrm{u}$, besitzt. Das macht das Massenspektrum zunächst übersichtlicher. Allerdings treten insgesamt deutlich mehr Substrat-*Cluster*, Substrat-Thiolat-*Cluster* und insbesondere Substrat-Schwefel-*Cluster* auf. Allein die Substrat-*Cluster* Au_x lassen sich mühelos bis zu einer Größe von $x \leq 16$ auswerten. Hierbei ist allerdings eine Aufteilung in geradzahlige und ungeradzahlige *Cluster* sinnvoll, denn wie z.B. bereits bei Schröder 2006 beschrieben wurde, verhalten sich diese beiden Klassen von Sekundärionen unterschiedlich (siehe Kapitel 7.1). So sinken die Signalintensitäten der geradzahligen Gold-*Cluster* (in Abbildung 4.3 in Grün markiert) stärker als die der ungeradzahligen *Cluster* (in Blau markiert). Ebenso hat die Tatsache, ob ein Gold-*Cluster* Au_x eine geradzahlige oder ungeradzahlige Laufvariable x aufweist, wie später ersichtlich wird (Kapitel 7.1), einen Einfluss auf dessen Nachweiseffizienz, weshalb diese Aufteilung auch hier durch die farbliche Trennung konsequent umgesetzt wird.

Auch die Anzahl der Substrat-Thiolat-*Cluster* ist deutlich höher, als in den bereits diskutierten Massenspektren. So weist der größte noch sinnvoll auswertbare Gold-Thiolat-*Cluster* Au_7M_6 eine Sekundärionenmasse von $m = 2923{,}14\,\mathrm{u}$ auf. In den Massenspektren der auf Kupfer und Silber präparierten Proben konnten weitestgehend nur *Cluster* nachgewiesen werden, die der Formel Cu_xM_{x+1} bzw. Ag_xM_{x+1} genügen. Bei den auf Gold präparierten Thiolproben können zusätzlich zu den Sekundärionen Au_xM_{x+1} *Cluster* mit hoher Signalintensität detektiert werden, die nach der Formel Au_xM_x und $Au_{x+1}M_x$ gebildet werden können. Diese Signale werden wiederum in geradzahlige und ungeradzahlige Signale aufgeteilt. Dabei wird ein Gold-Thiolat-*Cluster* ganz allgemein mittels der Formel Au_xM_y formuliert. Ist die Summe aus $x + y$ gerade, so handelt es sich um einen geradzahligen Gold-Thiolat-*Cluster*. Das ist für alle Au_xM_x (in Abbildung 4.3 grün markiert) der Fall. Entsprechend nennt man einen Gold-Thiolat-*Cluster* ungeradzahlig, wenn die Summe aus $x + y$ ungerade ist. Somit sind die *Cluster* Au_xM_{x+1} sowie $Au_{x+1}M_x$ ungeradzahlig (in Abbildung 4.3 in Blau markiert). Hauptsächlich wird

[5] Der *Cluster* mit $x = 1$ macht insofern keinen Sinn, da es sich hierbei um das Schwefel-Sekundärion handeln würde, das keinen Kupfer-Schwefel-*Cluster* darstellt.

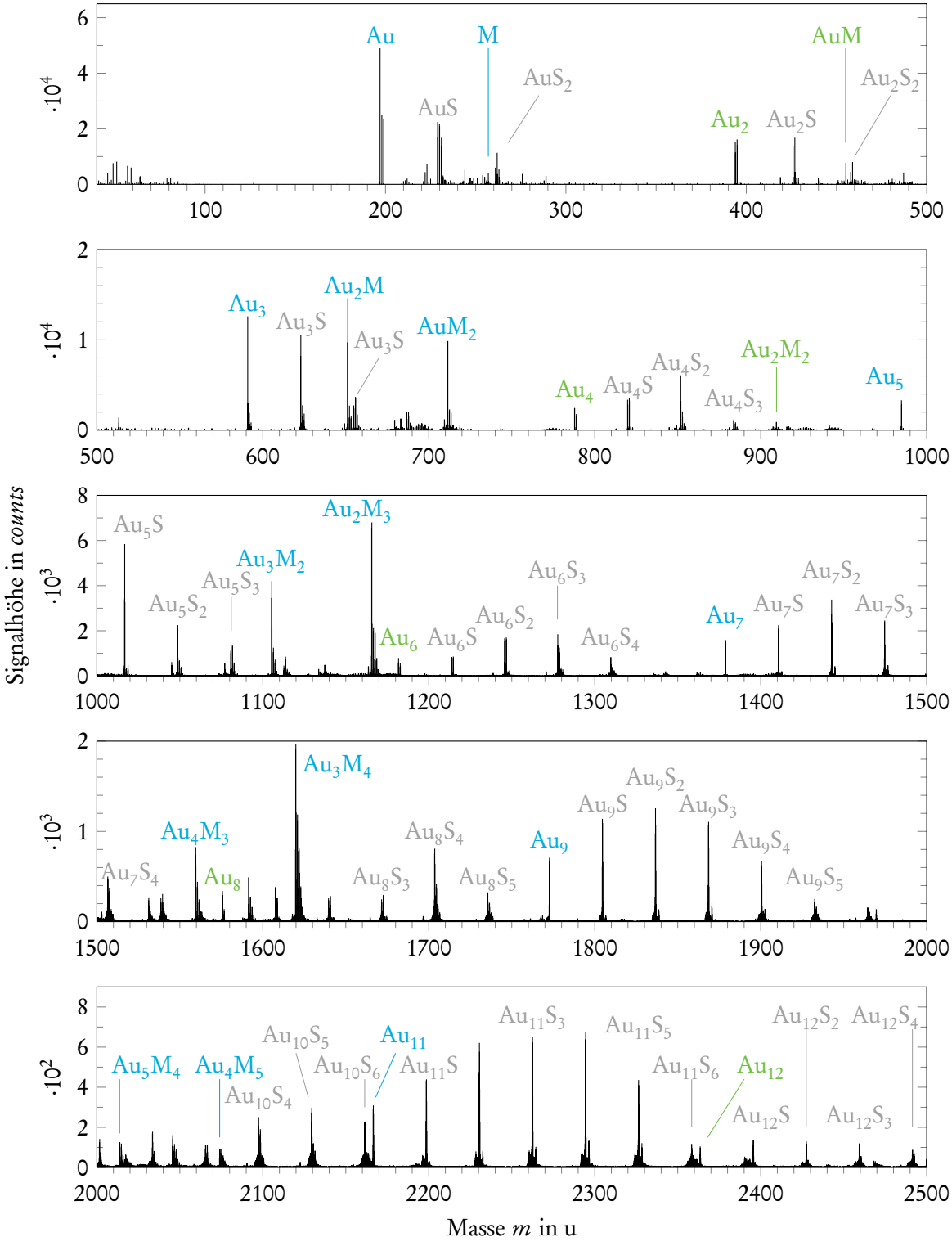


Abbildung 4.3: Massenspektrum negativ geladener Sekundärionen einer auf Gold präparierten Hexadecanthiolprobe im Massenbereich von 40 u bis 2500 u.

Gold-*Cluster*			Gold-Thiolat-*Cluster*		
Ion	*m* in u	Intensität in *counts*	Ion	*m* in u	Intensität in *counts*
Au	196,97	480626	M	257,26	21691
Au_2	393,94	307568	AuM	455,22	176685
Au_3	590,90	302867	Au_2M	651,15	414820
Au_4	787,86	69082	AuM_2	711,41	321987
Au_5	984,83	115087	Au_2M_2	909,42	30293
Au_6	1181,80	30353	Au_3M_2	1105,36	151592
Au_7	1378,77	69303	Au_2M_3	1165,63	257108
Au_8	1575,73	16698	Au_3M_3	1363,64	5809
Au_9	1772,68	36876	Au_4M_3	1559,57	35404
Au_{10}	1969,64	8306	Au_3M_4	1619,83	91267
Au_{11}	2166,60	18607	Au_4M_4	1817,83	1183
Au_{12}	2363,55	7153	Au_5M_4	2013,76	6628
Au_{13}	2560,50	12741	Au_4M_5	2074,03	4373
Au_{14}	2757,45	3303	Au_6M_5	2467,95	1559
Au_{15}	2954,40	7443	Au_7M_6	2923,14	408
Au_{16}	3178,10	3263			

Tabelle 4.3: Sekundärionenmassen und Signalintensitäten der Gold-*Cluster* und Gold-Thiolat-*Cluster* einer auf Gold präparierten Hexadecanthiolprobe.

die Trennung in geradzahlige und ungeradzahlige *Cluster* durch die ihnen zugrundeliegenden verschiedenen Bildungsmechanismen motiviert (siehe Schröder et al. 2004, für eine detaillierte Beschreibung der Bildungsmechanismen und insbesondere auch der Aufschlüsselung der einzelnen Sekundärionen, aus denen sich die Gold-Thiolat-Signalgruppen zusammensetzen).

Wie auch zuvor sind die relevanten Sekundärionen sowie ihre Massen und Signalintensitäten nochmals in Tabelle 4.3 zusammenfassend dargestellt. Da sich allerdings insgesamt 96 Gold-Schwefel-*Cluster* im Massenspektrum identifizieren lassen, sind hier nur die Daten der Gold-*Cluster* und der Gold-Thiolat-*Cluster* aufgeführt.

Hiermit sind also im Prinzip alle Sekundärionen vorgestellt, deren Nachweiseffizienzen im Rahmen dieser Arbeit ermittelt werden. Dabei unterscheiden sich die Substrat-Thiolat-*Cluster* naheliegenderweise entsprechend dem jeweils verwendeten Thiol. Somit bestehen für jedes Substrat 6 Sätze von Substrat-Thiolat-*Clustern*.[6] Die Substrat-*Cluster* und die Substrat-Schwefel-*Cluster* bleiben für jeweils das gleiche Substrat gleich, da das verwendete Thiol bei diesen Gruppen von Sekundärionen keinen

[6]Wie sich in der weiteren Betrachtung zeigt, sind diese Sätze jedoch nicht zwingend vollständig im Sinne der bei Hexadecanthiol vorgestellten Gold-Thiolat-*Cluster*. Gerade bei den kurzkettigen Thiolen (ET, PnT, OT) fehlen die größeren *Cluster* meist vollständig. Ebenso zeigt Naphthalinthiol, das einzige aromatische Thiol, nicht den erwünschten vollständigen Satz an Substrat-Thiolat-*Clustern*. So können zwar wenigstens auf Gold noch *Cluster* bis Au_4M_3 nachgewiesen werden, auf Silber stehen jedoch bereits nur noch 3 Signale zur Verfügung (M, AgM_2 und Ag_2M_3). Auf Kupfer präpariert kann schließlich kein einziger Kupfer-Naphthalinthiolat-*Cluster* detektiert werden.

Einfluss auf die Bildung der *Cluster* hat. Lediglich die Tatsache, dass eine Chemisorption des im Thiolmolekül vorhandenen Schwefel mit dem jeweiligen Substrat stattgefunden hat, führt schließlich zum Vorhandensein von Substrat-Schwefel-*Clustern*. Folglich kann also aus den für jeden Substrat-*Cluster* oder Substrat-Schwefel-*Cluster* vorliegenden 6 Sätzen an Daten ein Mittelwert und ein Standardfehler dieses Mittelwertes errechnet werden. So wird einerseits die Messgenauigkeit erhöht und andererseits wird aus der Statistik der Daten direkt ein Maß für die Qualität der Ergebnisse ermittelt, bei der keine willkürlichen Abschätzungen über mögliche Unsicherheiten von Messgrößen von Nöten sind.

Für die Bildung von Substrat-*Clustern* wäre die Anwesenheit der Thiolmoleküle zwar nicht zwingend notwendig. Andererseits ist aber bekannt (siehe Kapitel 3.2), dass bei der Chemisorption der Thiole mögliche auf der Probe vorhandene physisorbierte Oberflächenkontaminationen entfernt werden können. Da die Sekundärionenmassenspektrometrie sehr oberflächensensitiv ist (siehe Kapitel 1.1) und als Ergebnis der Präparation statt einer undefiniert und unter Umständen mehrere Atomlagen umfassenden Kontaminationsschicht auf dem Substrat ausschließlich eine wohldefinierte Monolage des Adsorbats verbleibt, kann die Präparation mit Thiolen durchaus die Emission von Substrat-*Clustern* begünstigen.

5 Nachweiseffizienzen

Dieses Kapitel widmet sich der Aufgabenstellung, Nachweiseffizienzen zu bestimmen (Kapitel 5.1) und das Prinzip der Approximierung der Messdaten darzustellen (Kapitel 5.2). Diese Aspekte stellen die zentrale mess- und auswertetechnische Herausforderung der vorliegenden Arbeit dar und motivieren zudem die Entscheidung, die Diskussion der ermittelten Nachweiseffizienzen anhand der sie beschreibenden Parameter der Grenzgeschwindigkeit v_0 und des Elektronenemissionskoeffizienten a getrennt voneinander in den Kapiteln 6 und 7 weiterzuführen.

5.1 Bestimmung von Nachweiseffizienzen

Ausgangspunkt der Auswertungen ist es, für jedes Sekundärionensignal, das nach Kapitel 4 als charakteristisches Signal identifiziert wurde, die normierte Signalintensität $||N(\mathrm{X})||$ zu ermitteln und als Funktion der Ionengeschwindigkeit v darzustellen. Der Theorie nach (siehe Kapitel 2.3) sollte sich dabei ein Zusammenhang zwischen den beiden Messgrößen ergeben, der sich bei niedrigen Ionengeschwindigkeiten als quadratisch, bei mittleren Ionengeschwindigkeiten als linear und schließlich im hohen Geschwindigkeitsbereich als Sättigungsfunktion beschreiben lässt.

Die Ionengeschwindigkeit v kann im Experiment nicht direkt eingestellt werden, sie wird vielmehr mit Hilfe der Nachbeschleunigungsspannung U_A basierend auf der folgenden Gleichung errechnet:

$$E = q \cdot U_\mathrm{A} = \frac{1}{2} m v^2 \tag{5.1}$$

Dabei ist q die Ladung des Sekundärions (für alle untersuchten Sekundärionen gilt $q = 1$) und m die Masse des jeweiligen Sekundärions. Da sich die Nachbeschleunigungsspannung U_A selbst nur in den Grenzen $1000\,\mathrm{V} \leq U_\mathrm{A} \leq 20000\,\mathrm{V}$ variieren lässt, ist der Wertebereich für mögliche Ionengeschwindigkeiten durch diese Limitierung beschränkt. Dieser Effekt äußert sich darin, dass bei Sekundärionen niedriger Masse der niedrige Geschwindigkeitsbereich nur grob aufgelöst dargestellt wird. Bei Sekundärionen hoher Masse hingegen fehlt entsprechend der Geschwindigkeitsbereich, der das Sättigungsverhalten aufweisen soll.

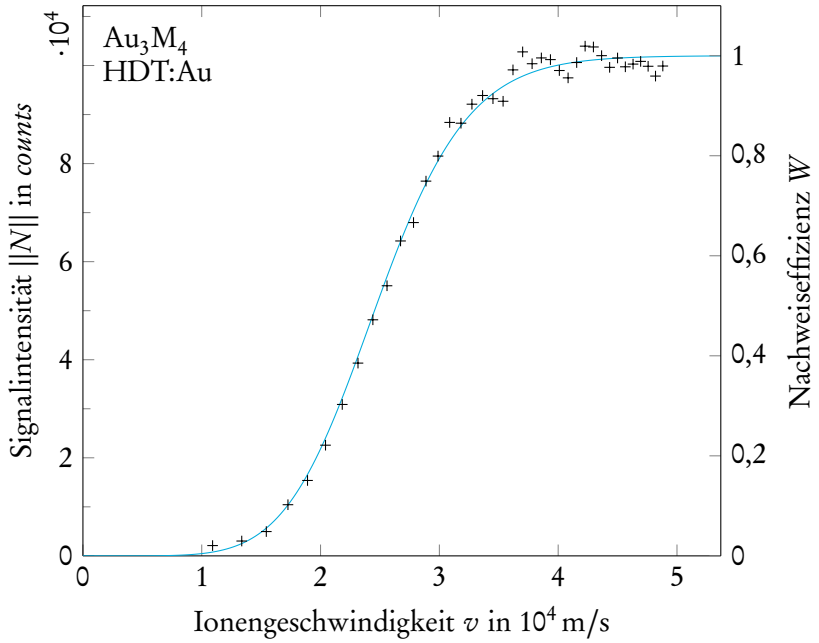


Abbildung 5.1: Nachweiseffizienz des Sekundärions Au_3M_4 auf Basis einer auf Gold präparierten Hexadecanthiolprobe (HDT). Aufgetragen ist einerseits die normierte Signalintensität $||N||$ des Sekundärions und andererseits die aus der Approximierung der Messdaten (siehe Kapitel 5.2) errechnete Nachweiseffizienz W als Funktion der Ionengeschwindigkeit v.

Die experimentellen Bedingungen für die Bestimmung der Nachweiseffizienzen wurden zwar schon ansatzweise in Kapitel 4 beschrieben, sollen hier aber noch einmal zusammenfassend dargestellt werden. Für jede nach Kapitel 3 präparierte Probe wurden 39 Massenspektren auf einer wie in Kapitel 3.3 beschriebenen Fläche unter Variation der Nachbeschleunigungsspannung U_A in Schritten von je 500 V im Bereich von $1000\,\text{V} \leq U_A \leq 20000\,\text{V}$ akquiriert. Nach der Akquirierung eines Massenspektrums der entsprechenden Probe wurde der Manipulator jeweils auf eine Referenzprobe verfahren, sodass ein Massenspektrum zur Normierung, wie in Kapitel 2.4 beschrieben, aufgenommen werden konnte. Anschließend wurde der Manipulator zurück verfahren, um mit der Aufnahme des der nächsten Nachbeschleunigungsspannung zugehörigen Massenspektrums fortzufahren. Die zur Akquirierung der Massenspektren verwendeten Primärionen waren Bi^+-Primärionen, die mit Primärionendosisdichten von $F_{PI} = 9{,}38 \cdot 10^{11}\,\text{cm}^{-2} \ldots 1{,}25 \cdot 10^{12}\,\text{cm}^{-2}$ und einer Energie von 25 keV appliziert wurden.

Abbildung 5.1 stellt beispielhaft eine Messkurve dar, bei der alle drei Geschwindigkeitsbereiche sehr gut ausgearbeitet sind. In dieser Abbildung ist die normierte Signalintensität $||N||$ des Sekundärionensignals Au_3M_4 einer auf Gold präparierten Hexadecanthiolprobe (HDT:Au)[1] als Funktion der nach Gleichung 5.1 errechneten Ionengeschwindigkeit dargestellt. Als zweite Ordinate ist die Nachweiseffizienz W

[1]Die Notation A:B wird verwendet, um das jeweils verwendete Probensystem abkürzend zu bezeichnen. Dabei steht A für das verwendete Thiol und B für das Substrat.

eingezeichnet. Die Nachweiseffizienz lässt sich berechnen, indem man die Approximierungsfunktion (nach Gleichungen 1.13 und 2.13), in Blau dargestellt, bestimmt und ihre Parameter optimiert. Die detaillierte Beschreibung des Approximierungsverfahrens erfolgt in Kapitel 5.2. Für diese und die folgenden Abbildungen wird die Funktion aber stets mit eingezeichnet, um zu demonstrieren, dass die Messergebnisse den Erwartungen nach Kapitel 2.3 entsprechen.

Wie gefordert verläuft die Signalintensität zunächst ($v \lesssim 2{\cdot}10^4$ m/s) quadratisch mit der Ionengeschwindigkeit v, geht dann in eine lineare Funktion über ($2{\cdot}10^4$ m/s $\lesssim v \lesssim 3{\cdot}10^4$ m/s) und erreicht schließlich ($v \gtrsim 3{\cdot}10^4$ m/s) ein Sättigungsverhalten. Das Sättigungsniveau der Signalintensität ($1{,}02{\cdot}10^5$) entspricht dabei einer Nachweiseffizienz von 1. Wie bereits dargestellt wurde, wird der Verlauf der Messpunkte sehr gut durch die Approximierungsfunktion beschrieben. Die Differenz zwischen Messpunkten und approximierender Funktion ist insbesondere im niedrigen Geschwindigkeitsbereich sehr gering. Im Bereich der Sättigung streuen die Messwerte zwar leicht, jedoch ist das Sättigungsverhalten sehr gut zu erkennen und das Sättigungsniveau wird durch die Messwerte sicher erreicht. Im Prinzip hätte bei diesem Signal also die Nachweiseffizienz auch durch eine einfache Abschätzung des Sättigungsniveaus bestimmt werden können. Wie bereits beschrieben wurde, kann es jedoch gerade bei Sekundärionen hoher Masse vorkommen, dass die Signalintensität den Bereich der Sättigung nicht mehr erreicht. Dann ist eine Abschätzung des Sättigungsniveaus nicht mehr möglich. Ganz allgemein wird durch die Optimierung der Parameter der Approximierungsfunktion eine Willkür, die bei einer Abschätzung zwangsläufig aufträte, von vornherein vermieden.

Einige weitere Beispiele für Messkurven sind in den Abbildungen 5.2 und 5.3 dargestellt. Abbildung 5.2 zeigt jeweils die Signalintensitäten dreier Sekundärionen der auf Kupfer sowie der auf Silber präparierten Proben als Funktion der Ionengeschwindigkeit. Abbildung 5.3 stellt sechs Messkurven der auf Gold präparierten Proben dar. In allen Fällen wird der Verlauf der Signalintensitäten mit hoher Genauigkeit durch die approximierende Funktion wiedergegeben.

Lediglich für einzelne Messpunkte (z.B. in Abbildung 5.2 links oben, sowie links unten) ist eine größere Abweichung von der approximierenden Funktion festzustellen. Diese großen Abweichungen haben ihre Ursache in Instabilitäten in der Primärionenquelle, die durch die bereits beschriebene Normierungsmethode (Kapitel 2.4) prinzipbedingt nicht erfasst werden können. Hier findet jeweils ein Abreißen und darauf folgendes Wiedereinsetzen der Emission statt, sodass für eine Zeit von typischerweise einigen Sekunden bis zu wenigen Minuten keine Primärionen generiert werden. Dadurch fehlt ein Teil des Signals und die Signalintensität ist viel niedriger, als sie sein sollte.

Damit die Approximierung erfolgreich durchgeführt werden kann, müssen nicht zwingend alle drei Geschwindigkeitsbereiche gut ausgearbeitet sein, wie es im vorherigen Beispiel der Fall war. Im Falle des Substratsignals Ag (DDT:Ag, Abbildung 5.2 rechts oben) fehlt beispielsweise der Geschwindigkeitsbereich, in dem ein quadratisches Verhalten vorliegen soll, völlig. Das ist teilweise auch der Fall für das Molekülsignal M des Hexadecanthiol (in diesem Fall von der Probe HDT:Cu, Abbildung 5.2

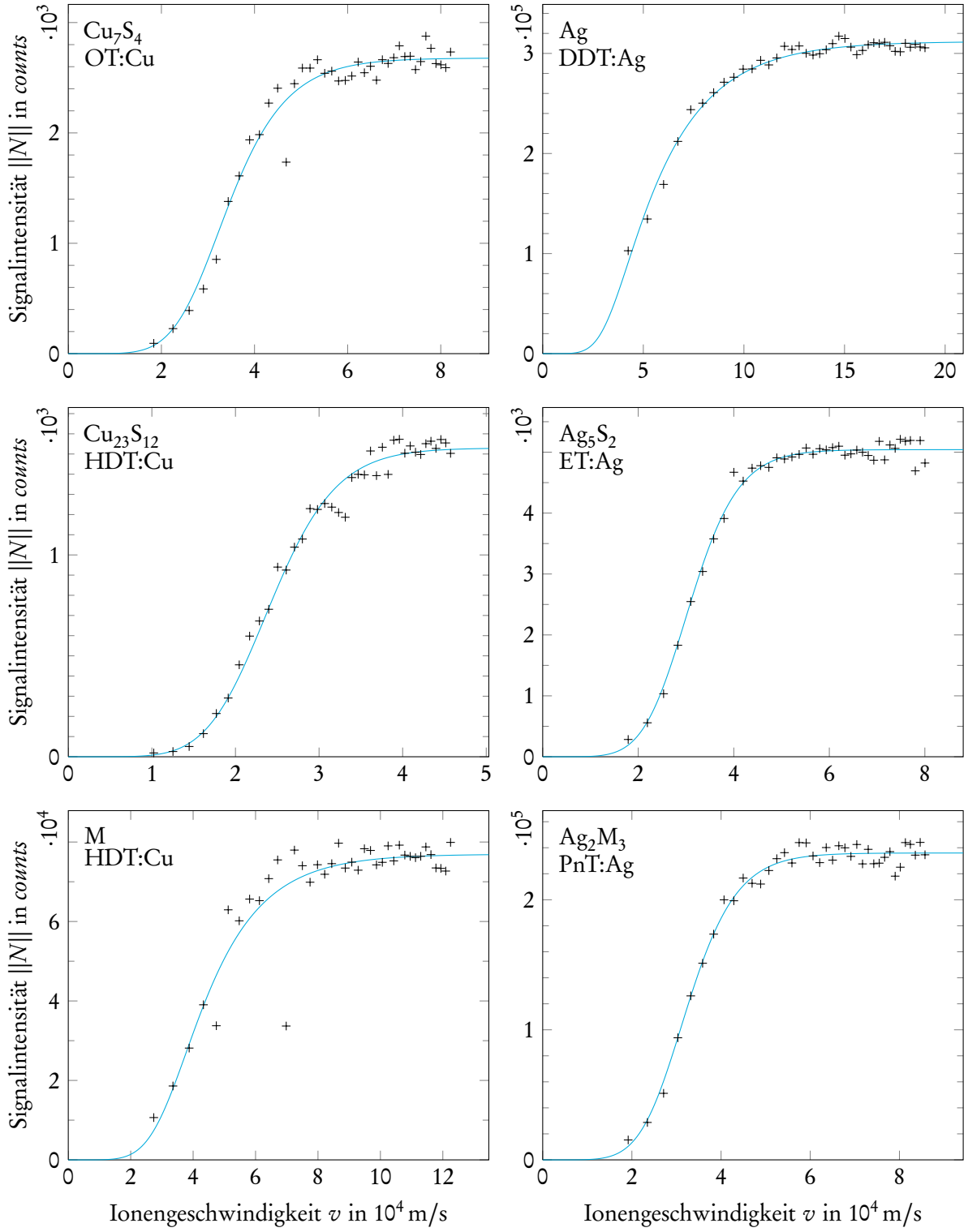


Abbildung 5.2: Nachweiseffizienzen verschiedener Sekundärionenspezies der auf Kupfer und Silber präparierten Thiolproben. Aufgetragen ist jeweils die normierte Signalintensität $||N||$ des Sekundärions als Funktion der Ionengeschwindigkeit v.

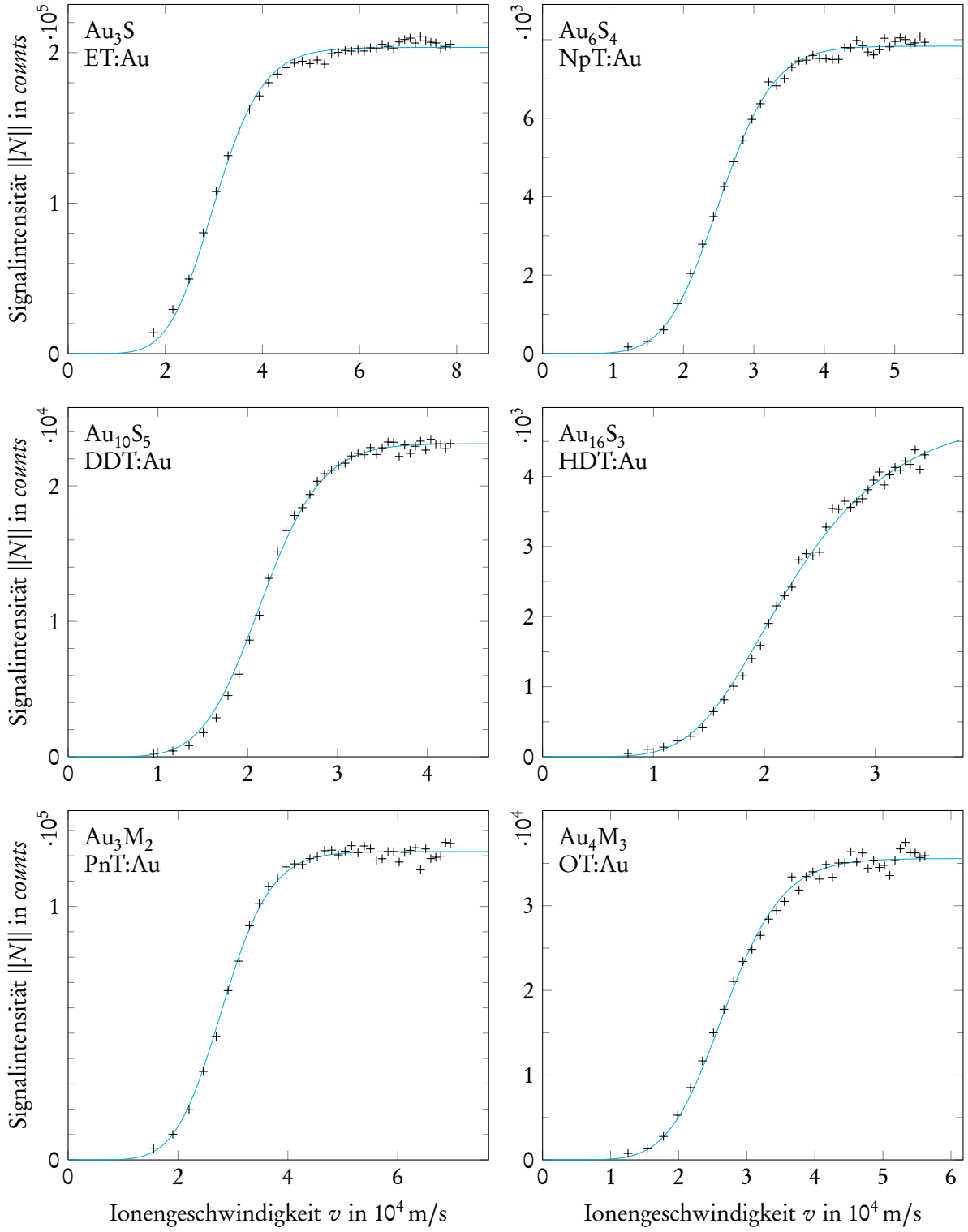


Abbildung 5.3: Nachweiseffizienzen verschiedener Sekundärionenspezies der auf Gold präparierten Thiolproben. Aufgetragen ist jeweils die normierte Signalintensität $||N||$ des Sekundärions als Funktion der Ionengeschwindigkeit v.

links unten, akquiriert). Lediglich ansatzweise zu erkennen ist dieser Bereich beispielsweise in den Signalen Ag_5S_2 (ET:Ag, Abbildung 5.2 rechts, mittlere Reihe), sowie Ag_2M_3 (PnT:Ag, Abbildung 5.2 rechts unten) oder Au_3S (ET:Au, Abbildung 5.3 links oben).

Während das Fehlen von Messpunkten im niedrigen Geschwindigkeitsbereich keinen Einfluss auf das Erreichen der Sättigung hat, kann z.B. beim Sekundärionensignal $Au_{16}S_3$ beobachtet werden, dass viele Messpunkte im niedrigen und mittleren Geschwindigkeitsbereich vorhanden sind, aber dafür Messpunkte für den hohen Geschwindigkeitsbereich fehlen, in dem die Signalintensität in Sättigung gehen soll. Daher ist es bei diesem Sekundärion nahezu unmöglich, das Sättigungsniveau direkt abzuschätzen. Allerdings liefern die Parameter der Approximierungsfunktion diese fehlende Information, sodass auch für diese Klasse von Sekundärionen Nachweiseffizienzen berechnet werden können.

In Kapitel 4 wurden weitaus mehr charakteristische Sekundärionen vorgestellt. Die Nachweiseffizienzen aller dieser Sekundärionen wurden im Rahmen dieser Arbeit ermittelt, aber aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden hier lediglich die Messkurven der 13 willkürlich ausgewählten und bereits diskutierten Signale dargestellt. Insgesamt zeigen viele der charakteristischen Signale Verläufe, wie sie bereits beschrieben wurden. Die Abweichungen der Messwerte von der Approximierungsfunktion sind im Allgemeinen so gering, wie bei den bereits diskutierten Signalen. Es treten jedoch bei 42 von insgesamt 1049 untersuchten Sekundärionen Effekte auf, die eine weitere Auswertung unmöglich machen. Diese Effekte und deren vermutete Ursachen sind detailliert im Anhang B dargestellt. An dieser Stelle sei lediglich erwähnt, dass sich ein Großteil dieser Messartefakte sich zu einem von zwei Typen zuweisen lassen. Bei Typ a liegt eine eine Signalüberhöhung im mittleren bis hohen Geschwindigkeitsbereich vor. Bei Typ b ist ein Signalanstieg zu hohen Nachbeschleunigungsspannungen und damit Ionengeschwindigkeiten zu erkennen. Zwar ist rein prinzipiell eine Korrektur dieser Effekte möglich, aber der Aufwand rechtfertigt in keinster Weise den möglichen, geringen Nutzen. Deshalb wurden diese Signale konsequent aus der Auswertung entfernt.

5.2 Approximierung

Wie in den Abbildungen des Kapitels 5.1 schon ansatzweise dargestellt wurde, können die Nachweiseffizienzen durch eine Approximierung der Messwerte mittels der dafür geeigneten Funktionen ermittelt werden. Darüber hinaus stehen als Ergebnis der Approximierung einer Messkurve die physikalisch relevanten Größen Grenzgeschwindigkeit v_0 sowie Elektronenemissionskoeffizient a zur Verfügung. Diese beiden Größen werden in den Kapiteln 6 und 7 getrennt voneinander diskutiert. Um diese Trennung und das damit verbundene Vorgehen in der Auswertung zu motivieren, soll an dieser Stelle das Approximierungsverfahren und die aus ihm resultierenden möglichen Klassen von Ergebnissen vorgestellt werden.

Nach den Kapiteln 1.4 und 2.3, bzw. Gleichungen 1.13 sowie 2.13, kann die Nachweiseffizienz $W(\mathrm{X})$ als Funktion der Ionengeschwindigkeit v in folgender Form beschrieben werden:

$$\begin{aligned} W(\mathrm{X}) &= 1 - P_{01} \cdot (1 + S_1 + T_1 + U_1 + V_1 + \ldots) \\ \text{mit} \quad S_i &= e^{\gamma_i P_{0i+1}} - 1 \\ T_i &= e^{\gamma_i P_{0i+1} S_{i+1}} - 1 \\ &\ldots \\ \text{und} \quad P_{0i}(\gamma_i) &= e^{-\gamma_i} \end{aligned} \tag{5.2}$$

$$\begin{aligned} \text{sowie} \quad \gamma_1(v) &= a\,v \left(1 - \left(\frac{1}{1 + (v/v_0)^n} \right)^{\frac{1}{n}} \right) \\ \gamma_{i,i\geq 2} &= 2 \end{aligned} \tag{5.3}$$

Dabei ist zusätzlich zu den Variablen v_0 und a, die prinzipiell für jedes Sekundärion verschiedene Werte annehmen können, der modellabhängige und damit für alle Sekundärionen gleiche Exponent n zu bestimmen, sowie der in Kapitel 2.3 eingeführte Skalierungsfaktor s. Diese Variablen werden zunächst so gewählt, dass sie für jedes Sekundärion verschiedene Werte annehmen können, um die Suche nach einer möglichen Systematik nicht von vornherein zu beschränken. Der Skalierungsfaktor s wird benötigt, um die Nachweiseffizienz ohne explizite Kenntnis des in Kapitel 5.1 beschriebenen Sättigungsniveaus in eine Signalintensität zu transformieren, sodass nach Gleichung 2.15 für die normierte Signalintensität $||N(\mathrm{X})|| = s(\mathrm{X}) \cdot W(\mathrm{X})$ gilt. So kann die Approximierung direkt an den Messdaten, also den normierten, integrierten Signalintensitäten stattfinden.

Die Approximierung der Funktion an die Messdaten durch Parameteroptimierung wurde mit Hilfe der *Curve fitting toolbox* Version 3.0 des Computerprogramms MATLAB Version 7.11.0.584 (R2010b) des Herstellers MathWorks (Natick, Massachusetts, USA) realisiert.

Allgemein arbeitet das Approximierungsverfahren nach der kleinste-Quadrate-Methode für nichtlineare Funktionen. Die vier Parameter a, v_0, n und s werden dabei, ausgehend von zuvor festgelegten Startwerten iterativ nach dem *Trust-Region*-Verfahren so optimiert, dass die Summe des Abstandsquadrates zwischen Approximierungsfunktion und Messpunkten minimal wird. Eine ausführliche Beschreibung dieses und anderer Verfahren findet man z.B. in Schwarz und Köckler 2009. Die hier getätigten Aussagen lehnen sich stark an Aussagen dieses Standardwerks der numerischen Mathematik an.

Da es sich um ein iteratives Verfahren handelt, müssen gleichzeitig Konvergenz- und Abbruchkriterien vorgegeben werden. Allerdings ist bekannt, dass die nicht-lineare kleinste-Quadrate-Methode nicht

zwingend konvergieren muss, anders etwa als bei linearen Funktionen. Des Weiteren können, auch im Gegensatz zur kleinsten-Quadrate-Methode linearer Funktionen, mehrere Minima auftreten, sodass, unter anderem abhängig von der Wahl der Startwerte, unterschiedliche Sätze von Parametern als Ergebnis einer Approximierung auftreten können. Deshalb kann der Optimierungsprozess im Prinzip, stark vereinfacht ausgedrückt, auf drei mögliche Weisen enden:

1. Konvergenzkriterium erfüllt, Parameter nehmen plausible Werte an
2. Konvergenzkriterium erfüllt, Parameter aber unplausibel
3. Abbruchbedingung erreicht, Parameter nehmen völlig beliebige Werte an

Der Fall 3 ist am einfachsten zu erkennen und zu behandeln, da das Computerprogramm direkt ausgibt, dass die Optimierung aufgrund des Erreichens der Abbruchbedingung geendet hat. Anders sieht es in Fall 1 und Fall 2 aus. Während in beiden Fällen das Konvergenzkriterium erreicht wird, führt die Optimierung in Fall 2 lediglich zu einem Satz von unplausiblen Werten für die Parameter der Approximierungsfunktion. Bei den meisten der im Fall 2 ermittelten Parametersätze unterscheidet sich aber mindestens ein Parameter signifikant von der Erwartung (typischerweise um eine oder mehrere Größenordnungen), sodass auch dieser Fall meist leicht erkannt werden kann.

Der erste Versuch einer Approximierung wurde mit den Startwerten $a_{\mathrm{Start}} = 10^{-4}$, $v_{0,\mathrm{Start}} = 10^4\,\mathrm{m/s}$, $n_{\mathrm{Start}} = 4{,}9$ sowie $s_{\mathrm{Start}} = max(||N(\mathrm{X})_i||)$ als Maximum der normierten integrierten Signalintensität durchgeführt. Der Startwert für den Exponenten n wurde in Übereinstimmung mit Gilmore und Seah 2000 gewählt. Obwohl die Approximierung an die Messwerte, wenn man sie als Grafik darstellt, eine zu den in den Abbildungen 5.1, 5.2 oder 5.3 ähnliche Qualität besitzen kann, streuen die nach der Optimierung erhaltenen Werte sehr im Sinne des bei Fall 2 diskutierten Verhaltens. Das bedeutet, dass der Prozess der Optimierung aufgrund des Auftretens mehrerer Minima so verändert werden muss, dass immer ein Satz an plausiblen Parametern ermittelt wird. Dies geschieht dadurch, dass die ermittelten Parameter selbst einzeln auf eine mögliche Systematik untersucht werden und dann sukzessive diejenigen Parameter, die eine solche Systematik aufweisen, aus dem Optimierungsprozess entfernt werden, indem sie fixiert werden oder der vorgefundenen Systematik folgend im weiteren Verlauf berechnet werden und die Optimierung selbst dann mit den jeweils übrig bleibenden Parametern erneut durchgeführt wird.

Ein Parameter, der auf keinen Fall aus dem Optimierungsprozess entfernt werden kann, ist der Skalierungsfaktor s, da er für jedes Sekundärionensignal einen völlig unterschiedlichen Wert annimmt, der sich grob nach der maximal erreichten Signalintensität richtet. Deshalb muss dieser Parameter stets als variabel in der Optimierung verbleiben.

Der Parameter, der aber als erstes aus der Optimierung entfernt wird, ist der Exponent n. Dieser sollte, da er nach Gilmore und Seah 2000 als Konstante für das Modell eingeführt wurde, einen festen Wert

besitzen. Deshalb wurden die Optimierungen testweise für verschiedene, feste Werte für n durchgeführt. Es zeigt sich, dass die Approximierung für von $n = 4{,}9$ verschiedene Werte zu Abweichungen entweder im niedrigen oder hohen Geschwindigkeitsbereich führt, weshalb schlussendlich dieser Wert als fester Wert übernommen wurde.

Somit bleiben nur noch zwei Parameter übrig, in denen die dem Prozess der Elektronenemission zugrunde liegende Physik zu finden ist, die Grenzgeschwindigkeit v_0 und der Elektronenemissionskoeffizient a. Da die Werte für die Grenzgeschwindigkeit v_0 bei der Optimierung die geringere Streuung aufweisen, und weiterhin eine sehr viel simplere Systematik zeigen, als der Elektronenemissionskoeffizient a, wird die Grenzgeschwindigkeit v_0 zuerst im folgenden Kapitel 6 diskutiert und mittels der dort dargestellten Methode aus der Optimierung entfernt. Übrig bleiben schlussendlich nur der Skalierungsfaktor s und der Elektronenemissionskoeffizient a, an denen die Optimierung im finalen Schritt durchgeführt wird. Die Ergebnisse für die Elektronenemissionskoeffizienten a, die auf diese Art erhalten wurden, werden in Kapitel 7 diskutiert. An dieser Stelle sei angemerkt, dass die Approximierungsfunktionen, die für die Graphen des Kapitels 5.1 verwendet wurden, ebenfalls bereits die Ergebnisse aus Kapitel 6 und die hier gemachten Aussagen berücksichtigen und durch eine Optimierung der zwei Parameter a und s erstellt wurden.

In Gilmore und Seah 2000 wird ein anderer Weg verfolgt. Zunächst wird der Elektronenemissionskoeffizient aus der Optimierung entfernt, da die in Kapitel 1.4 diskutierte Additivität der Elektronenausbeute angenommen wird. Die Annahme der Additivität führt wie beschrieben dazu, dass der Elektronenemissionskoeffizient proportional zur Sekundärionenmasse ist. Dieser Ansatz lässt sich hier nicht verfolgen, da die untersuchten Sekundärionen mit Ausnahme der Substrat-*Cluster* im Allgemeinen nicht aus gleichartigen Wiederholeinheiten aufgebaut sind. Des Weiteren ist die Additivität der Elektronenausbeute gerade für *Cluster*, die aus sehr vielen Bausteinen bestehen, und, wie bereits in Kapitel 1.4 diskutiert wurde, ebenfalls für Metalle und Isolatoren als *Target* ein zweifelhaftes Konzept. Allerdings ist die weitergehende Erkenntnis aus Gilmore und Seah 2000, dass sich auch die Grenzgeschwindigkeit als Funktion der Ionenmasse darstellen lässt, als Motivation verwendet worden, dass hier zunächst die Grenzgeschwindigkeit aus dem Optimierungsprozess eliminiert wird, da sie nach dem Exponenten n die Variable mit der nächst geringeren Streuung darstellt.

6 Grenzgeschwindigkeit

Nach den Ausführungen des vorigen Kapitels führt die Approximierung von Messdaten durch Optimierung der Parameter einer nichtlinearen Funktion am ehesten zu plausiblen Ergebnissen, wenn der Optimierungsprozess mit so wenig Parametern wie möglich durchgeführt werden kann. Deshalb wird in diesem Kapitel die Grenzgeschwindigkeit v_0 auf eine mögliche Systematik untersucht und anhand dieser Systematik aus dem Optimierungsprozess eliminiert.

Von Gilmore und Seah 2000 wurde nach Kapitel (5.2) eine Abhängigkeit der Grenzgeschwindigkeit v_0 von der Masse gefunden. Um zu prüfen, inwiefern diese Abhängigkeit sich auch auf die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten und signifikant verschiedenen Probensysteme und Sekundärionensignale übertragen lässt, sind in Abbildung 6.1 die durch Optimierung der drei Parameter a, s und v_0 der Approximierungsfunktion ermittelten Grenzgeschwindigkeiten v_0 aller Substrat-*Cluster* und Substrat-Schwefel-*Cluster* als Funktion ihrer Masse m aufgetragen. Obwohl die Streuung der Messergebnisse insbesondere im niedrigen Massenbereich sehr hoch ausfällt, lässt sich eine Abnahme der Grenzgeschwindigkeit v_0 mit steigender Masse m beobachten.

Der Zusammenhang zwischen der Grenzgeschwindigkeit v_0 und der Sekundärionenmasse m ist am einfachsten durch eine lineare Funktion $v_\mathrm{L} = a_\mathrm{L} \cdot m + b_\mathrm{L}$ beschreibbar, die in Abbildung 6.1 als blaue Linie eingezeichnet ist. Die Parameter der Funktion wurden hier, wie bei der Ermittlung der Grenzgeschwindigkeit selbst, durch Approximierung und Optimierung mittels der kleinsten-Quadrate-Methode ermittelt und ergeben sich zu $a_\mathrm{L} = -5{,}3\,\mathrm{m/(s \cdot u)}$ und $b_\mathrm{L} = 3{,}55 \cdot 10^4\,\mathrm{m/s}$.

Zum Vergleich mit Gilmore und Seah 2000 ist zusätzlich der in dieser Veröffentlichung vorgeschlagene mit einer Potenzfunktion beschreibbare Zusammenhang in Abbildung 6.1 aufgetragen. Mit einer grünen Linie ist die Funktion $v_\mathrm{E} = a_\mathrm{E} \cdot m^{b_\mathrm{E}}$ mit ihren Parametern $a_\mathrm{E} = 7 \cdot 10^4\,\mathrm{m/(s \cdot u^{b_E})}$ sowie $b_\mathrm{E} = -0{,}13$ eingezeichnet.

Im Massenbereich $m < 2500\,\mathrm{u}$ unterscheiden sich die beiden Funktionen nur leicht voneinander, sie kreuzen sich sogar zweimal. Lediglich bei sehr niedrigen Massen driften die beiden Funktionen signifikant auseinander, da im linearen Fall die Ordinate bei einem konstanten Wert von $b_\mathrm{L} = 3{,}55 \cdot 10^4\,\mathrm{m/s}$ geschnitten wird, während die Potenzfunktion asymptotisch zu dieser Achse verläuft. In diesem Massenbereich, in dem auch die Messwerte von Gilmore und Seah 2000 liegen (Silber-kationisierte

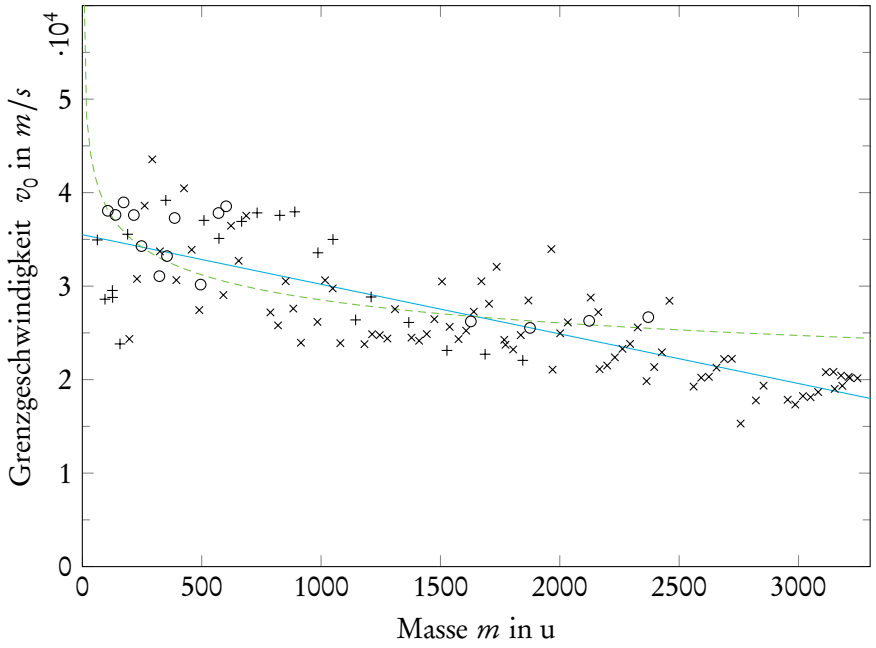


Abbildung 6.1: Vergleich der beiden getesteten Modelle zur Beschreibung der Abhängigkeit der Grenzgeschwindigkeit v_0 von der Masse m (lineare Funktion Blau/durchgezogen, Exponentialfunktion grün/gestrichelt dargestellt) mit den durch eine Approximierung der experimentellen Daten ermittelten Grenzgeschwindigkeiten der Kupfer-*Cluster* und Kupfer-Schwefel-*Cluster* (+), der Silber-*Cluster* und Silber-Schwefel-*Cluster* (o) sowie der Gold-*Cluster* und Gold-Schwefel-*Cluster* (x).

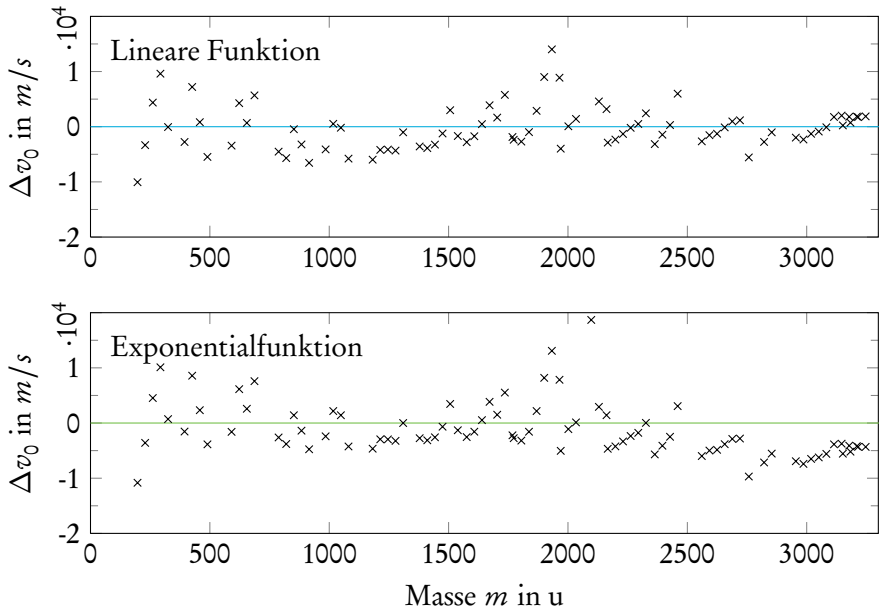


Abbildung 6.2: Residuen der Approximierung für die lineare Funktion (oben) und die Exponentialfunktion (unten).

Polystyrol-Oligomere ($C_8H_8)_n$) könnte man im Prinzip beide Funktionen verwenden, um die für die Grenzgeschwindigkeit ermittelten Messwerte zu approximieren. Jedoch unterscheiden sich die beiden Funktionen im Massenbereich $m \geq 2500\,\mathrm{u}$ signifikant voneinander. In diesem Massenbereich befinden sich vor allem die Gold-*Cluster* und die Gold-Schwefel-*Cluster*.

Um den Unterschied der beiden diskutierten Approximierungsfunktionen im hohen Massenbereich nochmals klar herauszustellen, sind in Abbildung 6.2 die Residuen der Approximierung der Gold-*Cluster* und Gold-Schwefel-*Cluster*, das heißt die jeweiligen Differenzen Δv_0 zwischen Messwert und Approximierungsfunktion als Funktion der Masse m für die lineare Funktion (oben) und die Potenzfunktion (unten) dargestellt. Wie bereits diskutiert wurde, kann man auch hier feststellen, dass die lineare Funktion im hohen Massenbereich deutlich bessere Ergebnisse liefert.

Anhand der Untersuchung der Residuen kann man weiterhin ganz allgemein die Qualität einer Approximierung beurteilen. Verteilen sich die Messwerte beispielsweise, so wie in Abbildung 6.2 oben weitestgehend zufällig um die Approximierungsfunktion ($\Delta v_0 = 0$), kann im Allgemeinen davon ausgegangen werden, dass das angenommene Modell die Daten richtig beschreibt.

Erwähnt werden soll an dieser Stelle noch, dass die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Klassen von Sekundärionen, die denen von Gilmore und Seah 2000 verwendeten Silber-kationisierten Polystyrol-Oligomeren am nächsten kommen, die der Silber-Schwefel-*Cluster* und der Silber-Thiolat-*Cluster* sind. Betrachtet man also beispielsweise ausschließlich die Grenzgeschwindigkeiten der Silber-Schwefel-*Cluster* in Abbildung 6.1, so scheint die Potenzfunktion genau diese Klasse von Signalen exakter zu approximieren, als die lineare Funktion, da die Differenzen Δv_0 von 12 von insgesamt 15 Signalen nahezu verschwinden. Da aber die zusätzlichen Informationen der Messungen der auf Kupfer und Gold präparierten Proben vorliegen, die zu einem vollständigeren Gesamtbild führen, muss die Linearität zwischen Grenzgeschwindigkeit und Sekundärionenmasse als plausiblerer Zusammenhang zwischen diesen Größen angesehen werden.

Um zusätzlich zu überprüfen, ob ein Ansatz, der auf einer Potenzfunktion basiert, aber mit anderen Werten für die bei Gilmore und Seah 2000 ermittelten Parameter sinnvoll ist, wurde zunächst eine Potenzfunktion mit variablen Parametern a_E sowie b_E untersucht. Weiterhin wurde der Spezialfall $b_\mathrm{E} = -0{,}5$ bei variablem a_E getestet, was gleichbedeutend mit $E_\mathrm{kin} = \mathrm{const}$ ist, und den Überlegungen im Rahmen des freie-Elektronen-Modells aus Kapitel 1.4 insofern genügt, dass die Grenzgeschwindigkeit nur von den Eigenschaften des *Target*materials abhängt (Gleichung 1.12). Diese beiden Modelle führten weder zur Erhöhung der Genauigkeit (beide Parameter variabel), noch zu einer gleichmäßigeren Verteilung der Messwerte um die Approximierungsfunktion (für $b_\mathrm{E} = -0{,}5$).

Aus den hier dargestellten Beobachtungen lässt sich die Schlussfolgerung ziehen, dass für die verwendeten Probensysteme und Sekundärionen die Grenzgeschwindigkeit v_0 universell berechnet werden kann. Ob dieser universelle, rein massenabhängige Zusammenhang auch für andere Systeme gilt, sollte in zukünftigen Messungen überprüft werden.

7 Elektronenemissionskoeffizient

Die physikalisch relevante Größe für den Prozess der Elektronenemission in der *Microchannel plate* und damit für die Detektion der Sekundärionen ist nach Kapitel 2.3 der Elektronenemissionskoeffizient a. Dieser kann durch Auftragung der Nachweiseffizienz W als Funktion der Ionengeschwindigkeit v aus dem linearen Teil der Graphen ermittelt werden.

Dabei hat der Elektronenemissionskoeffizient den Charakter einer Kennzahl, da anhand dieses Wertes ionengeschwindigkeitsunabhängig für jedes Sekundärion eine Zahl zur Verfügung steht, anhand derer sich vergleichende Aussagen treffen lassen. Insbesondere lassen sich mit dieser Größe besonders leicht die in Kapitel 1.4 besprochenen Konzepte wie Additivität oder Sublinearität überprüfen. Im folgenden Kapitel 7.1 werden diese Konzepte anhand der verschiedenen für diese Untersuchung relevanten Signalklassen der homomeren und homomer-ähnlichen *Cluster* überprüft.

Des Weiteren kann ansatzweise bei einigen wenigen Kupfer-Schwefel-*Clustern* sowie Silber-Schwefel-*Clustern* und darüber hinaus sehr detailliert bei Gold-Schwefel-*Clustern* der Einfluss des Schwefels auf die Elektronenemissionskoeffizienten untersucht werden (Kapitel 7.2).

Abschließend erfolgt in Kapitel 7.3 die Betrachtung der Substrat-Thiolat-*Cluster*, die zum Teil zu den homomer-ähnlichen *Clustern* gezählt werden können. Da allerdings die Anzahl der pro Substrat-Thiolat-Kombination auswertbaren Sekundärionen so gering ist, dass eine differenzierte Analyse wie in Kapitel 7.1 und 7.2 nicht möglich ist, muss die Analyse dieser Klasse von Sekundärionen in Kapitel 7.3 zusammenfassend für jeweils jede mögliche Substrat-Thiolat-Kombination erfolgen.

7.1 Homomere und homomer-ähnliche Systeme

Nach den Ausführungen von Kapitel 1.4 wurde für positiv geladene Sekundärionen am Beispiel von Wasser-*Clustern* von Beuhler und Friedman 1980 oder am Beispiel von Silber-kationisierten Polystyrol-Oligomeren von Gilmore und Seah 2000 eine Additivität der Elektronenausbeute festgestellt. Das bedeutet, dass sich die Elektronenemissionskoeffizienten der einzelnen Bestandteile eines *Clusters*

addieren. Für den Fall, dass ein *Cluster* lediglich aus einer Anzahl von gleichen Bestandteilen zusammengesetzt werden kann, wird er im Folgenden als homomer[1] bezeichnet. Dann vereinfacht sich die Additivität für diese Spezies zu einer Proportionalität des Elektronenemissionskoeffizienten a zur Sekundärionenmasse m (siehe auch Kapitel 1.4, Gleichung 1.14).

Darüber hinaus ist aber bekannt, dass beispielsweise für einige Metalle oder Isolatoren als *Target* ein Abweichen von der Additivität der Elektronenausbeute in Form einer Sublinearität mit der Projektilmasse $a \propto m^{0,7}$ beobachtet werden kann.

Eine der Hauptaufgaben dieses Kapitels besteht also darin, anhand der zur Verfügung stehenden Signale diese Konzepte auf ihre Gültigkeit zu überprüfen und mit den ermittelten Messergebnissen zu vergleichen.

Die einzige Klasse von Sekundärionen, die homomere *Cluster* in der massenspektrometrischen Analyse in ausreichender Signalintensität hervorbringt und so die Überprüfbarkeit der beiden beschriebenen Konzepte ermöglicht, ist die Klasse der Gold-*Cluster*. Bei dieser Klasse von Sekundärionen ist die Wiederholeinheit elementar (Au). Homomere *Cluster* mit molekularen Wiederholeinheiten können aber durchaus auch existieren. Beispiele wären etwa die Substrat-Schwefel-*Cluster* $(CuS_2)_x$, $(AgS_2)_x$ oder $(AuS_2)_x$. Da diese Sekundärionen allerdings, wie in Kapitel 4 diskutiert, nicht oder in extrem geringer Signalintensität auftreten, wird im Folgenden mit den homomer-ähnlichen *Clustern* die Definition erweitert.

Als homomer-ähnliche *Cluster* werden diejenigen Sekundärionen bezeichnet, die mit Ausnahme von geringen Änderungen die Anforderungen der homomeren *Cluster* erfüllen. Eine mögliche Änderung ist hierbei beispielsweise die Wegnahme eines oder zweier Substratatome. Die entsprechenden Sekundärionen werden gemäß der in Kapitel 4 eingeführten Nomenklatur mit den Summenformeln der entsprechenden homomeren Sekundärionen geschrieben und mit einem Stern gekennzeichnet, wenn ein Substratatom fehlt, oder mit zwei Sternen gekennzeichnet, wenn zwei Substratatome fehlen. Unter der Annahme, dass insbesondere bei größeren *Clustern* diese Änderung einen vernachlässigbar geringen Einfluss auf die Ergebnisse hat, werden die homomer-ähnlichen *Cluster* analog zu den homomeren *Clustern* anhand der Massenabhängigkeit des Elektronenemissionskoeffizienten diskutiert.

Durch diese Erweiterung der Definition wird die Betrachtung und der Vergleich dreier weiterer Signalklassen (Kupfer-Schwefel-*Cluster*, Silber-Schwefel-*Cluster* und Gold-Schwefel-*Cluster*) möglich.

[1] Dieser Begriff wurde bewusst den geläufigeren Begriffen des Polymers oder genauer des Homopolymers vorgezogen, die auch hätten verwendet werden können. Allerdings suggeriert der Begriff Polymer eine chemische Reaktion (Polymerisierung), das Auftreten einer charakteristischen Polymerverteilung und ganz allgemein eine Substanzklasse, der diese *Cluster* nicht angehören. Deshalb wurde der Begriff homomer verwendet, der seiner Wortbedeutung nach „gleiche Teile“ bedeutet und ebenso passend ist.

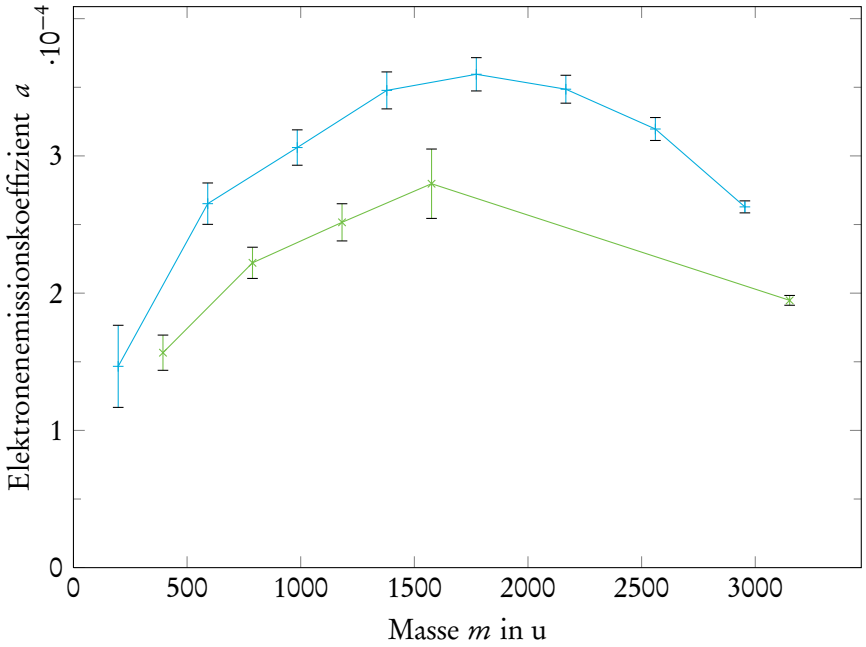


Abbildung 7.1: Aus allen auf Gold präparierten Thiolproben ermittelte Elektronenemissionskoeffizienten a der Gold-*Cluster* als Funktion ihrer Masse m. Geradzahlige *Cluster* sind mit dem Symbol (x) markiert, die verbindende Linie, die lediglich das Auge führen soll ist in Grün gehalten. Ungeradzahlige *Cluster* sind mit dem Symbol (+) und einer blauen Linie dargestellt.

Gold-*Cluster*

Wie bereits beschrieben, stellen die Gold-*Cluster* die einzige Klasse von Sekundärionen dar, die als echt homomere Systeme bezeichnet werden können. In Abbildung 7.1 sind die Elektronenemissionskoeffizienten a der in Kapitel 4 vorgestellten Gold-*Cluster* gegen ihre jeweilige Sekundärionenmasse m aufgetragen. Die Signale Au_{10}, Au_{12} sowie Au_{14} konnten jeweils aufgrund von Messartefakten vom Typ a nicht weiter ausgewertet werden, sodass die entsprechenden Elektronenemissionskoeffizienten in Abbildung 7.1 fehlen. Wie ebenfalls beschrieben wurde (Kapitel 4), ist eine Trennung in geradzahlige und ungeradzahlige *Cluster* sinnvoll. In Übereinstimmung mit der bisher angewendeten Systematik sind die zu den ungeradzahligen *Clustern* gehörenden Messpunkte mit einer blauen Linie verbunden worden, die geradzahligen *Cluster* mit einer grünen Linie. Die Linien sollen lediglich das Auge führen und den Unterschied zwischen den beiden systematisch unterschiedlichen Signaltypen verdeutlichen.

Ausgehend von $a \approx 1{,}5 \cdot 10^{-4}$ steigen die Elektronenemissionskoeffizienten beider Signaltypen zunächst jeweils mit steigender Masse an, erreichen dann ein Maximum im Massenbereich $1500\,\mathrm{u} \lesssim m \lesssim 2000\,\mathrm{u}$ mit $3{,}6 \cdot 10^{-4}$ und $2{,}8 \cdot 10^{-4}$ als jeweils maximalen Werten, um anschließend bei weiter steigender Masse auf $2{,}6 \cdot 10^{-4}$ sowie $1{,}9 \cdot 10^{-4}$ abzufallen. Das Maximum bei den geradzahligen *Clustern* kann lediglich in dem angegebenen Massenbereich vermutet werden, da die Messpunkte fehlen, die eine eindeutige Aus-

sage zulassen würden. Da sich aber die Verläufe der beiden Signaltypen sehr stark ähneln, scheint diese Vermutung gerechtfertigt. Die Datenbasis für die hier dargestellten Elektronenemissionskoeffizienten besteht aus den von den sechs verschiedenen, nach Kapitel 3.2 beschriebenen auf Gold präparierten Thiolproben erhaltenen Messergebnissen. Dementsprechend stellen die Datenpunkte die jeweiligen Mittelwerte der sechs von den verschiedenen Thiolen ermittelten Elektronenemissionskoeffizienten und die Fehlerbalken die Standardfehler dieser Mittelwerte dar.

Aus Abbildung 7.1 lassen sich einige wesentliche Schlussfolgerungen ziehen, die den Erwartungen (Ursprungsgerade, siehe Gleichung 1.14) teilweise widersprechen und im Folgenden diskutiert werden sollen:

1. Die Additivität der Elektronenausbeute gilt nicht oder nur mit extremen Einschränkungen und nur im niedrigen Massenbereich für negativ geladene Gold-*Cluster*
2. Der Elektronenemissionskoeffizient eines geradzahligen Gold-*Clusters* ist stets geringer als der der ihn umgebenden ungeradzahligen Gold-*Cluster*, oder anders ausgedrückt, ausgehend von nahezu gleichen Startpunkten verläuft die Messkurve der geradzahligen *Cluster* flacher, als die der ungeradzahligen *Cluster*

Gerade die erste Schlussfolgerung unterscheidet sich vom erwarteten Verhalten bezüglich der Additivität der Elektronenausbeute nach Beuhler und Friedman 1980 oder Gilmore und Seah 2000.

Um zu überprüfen, ob die hier beobachtete Verletzung der Additivität im hohen Massenbereich ihre Ursache in der zu den genannten Veröffentlichungen verschiedenen Polarität hat, wurden anhand einer auf Silber präparierten Ethanthiolprobe die Elektronenemissionskoeffizienten der positiv geladenen Silber-*Cluster* Ag_x mit $x = 2-9,11,13$ bestimmt. Der Silber-*Cluster* Ag_1 kann wegen eines Messartefakts vom Typ b nicht ausgewertet werden, bei den Signalen Ag_{10} und Ag_{12} reicht die Signalintensität nicht für eine weitere Auswertung aus.

In Abbildung 7.2 ist als Ergebnis dieser Messreihe der Elektronenemissionskoeffizient als Funktion der Sekundärionenmasse aufgetragen. Da die Datenbasis für diesen Graphen lediglich aus einer Messreihe besteht, konnte kein Standardfehler ermittelt werden. Das ist für die qualitativen Aussagen, die hier getroffen werden sollen, auch nicht notwendig. Weiterhin ist die Sekundärionenmasse durch den größten noch nachweisbaren Silber-*Cluster* mit $m(Ag_{13}) = 1401{,}68\,\mathrm{u}$ nach oben begrenzt, so dass hier nicht die hohen Massen der Gold-*Cluster* erreicht werden können.

Dennoch lässt sich ab einer Sekundärionenmasse von $m \approx 1000\,\mathrm{u}$ der Übergang vom davor linear mit der Masse ansteigenden Elektronenemissionskoeffizienten in ein Sättigungsverhalten erkennen. Somit ist gezeigt, dass es sich bei dem schon in Abbildung 7.1 diskutierten Verhalten nicht um ein polaritätsabhängiges Phänomen handelt.

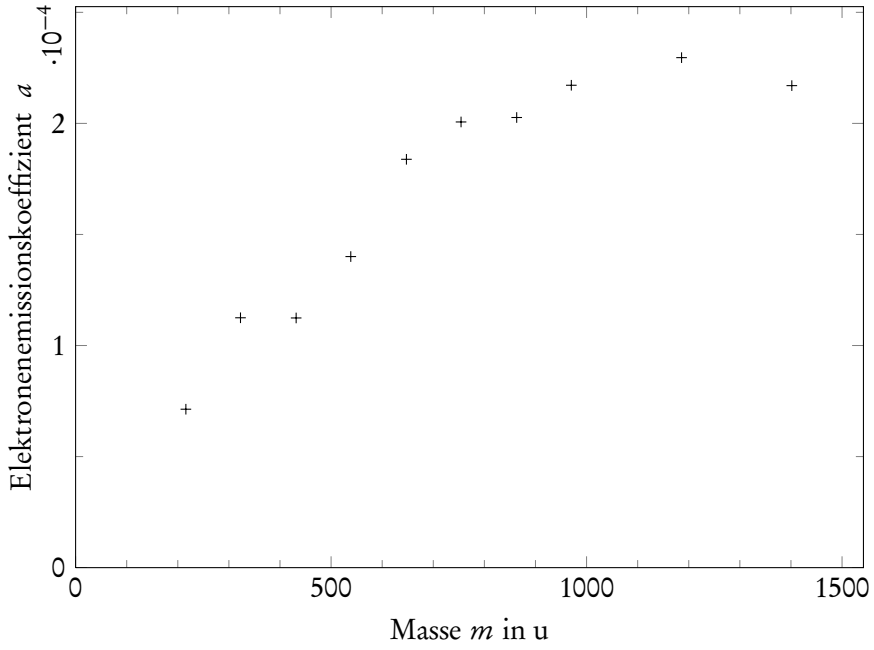
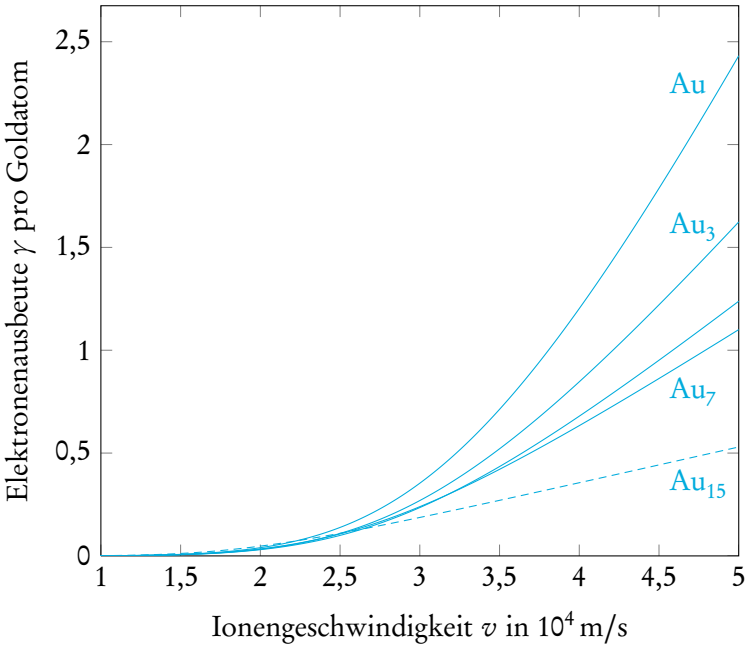


Abbildung 7.2: Elektronenemissionskoeffizienten a der positiv geladenen Silber-*Cluster* der Ethanthiolprobe als Funktion ihrer Masse m.

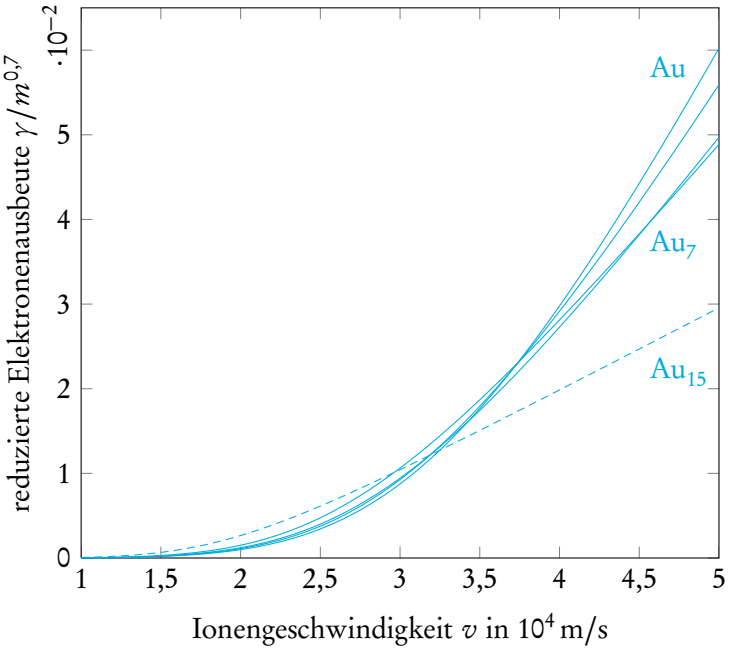
Darüber hinaus ist aber ein signifikanter Unterschied in den beiden Abbildungen 7.1 und 7.2 zu erkennen. Während der mit der Masse linear ansteigende Teil des Elektronenemissionskoeffizienten der Silber-*Cluster* zur Masse $m = 0$ nahezu zu $a = 0$ extrapoliert werden kann, also eine Proportionalität zwischen Masse und Elektronenemissionskoeffizient besteht, so würde eine Extrapolation des nahezu linearen Teils bei den Gold-*Clustern* entweder zu $a = 1 \cdot 10^{-4}$ führen, oder, wenn man auch hier $a(m = 0) = 0$ annimmt, würde man im niedrigen Massenbereich gar keine Linearität erhalten.

Das Verhalten der Gold-*Cluster* im niedrigen Massenbereich kann auf eine im Kapitel 1.4 auf Basis der Veröffentlichungen von Nguyen und Wien 1998, Westmacott et al. 1996 diskutierte Sublinearität bezüglich der Sekundärionenmasse hindeuten. Um zu überprüfen, ob eine solcher Zusammenhang besteht, wurden auf Basis der für jeden Gold-*Cluster* ermittelten Werte für a und v_0 die Elektronenausbeuten dieser *Cluster* mit Gleichung 1.13 errechnet. Gilt der nach Kapitel 1.4 geforderte Zusammenhang, dass die Elektronenausbeute proportional zu der Größe $m^{0,7}$ ist, dann muss die so errechnete Elektronenausbeute, wenn man sie durch $m^{0,7}$ dividiert, für alle *Cluster* gleich sein, und es muss sich ein Zusammenhang wie in Abbildung 1.4 nach Beuhler und Friedman 1980 ergeben.

In Abbildung 7.3 sind die errechneten Elektronenausbeuten für die ungeradzahligen Gold-*Cluster* als Funktion der Ionengeschwindigkeit im Bereich des hier untersuchten, für das Erreichen des Sättigungsniveaus der Nachweiseffizienz relevanten Geschwindigkeitsbereich bis $5 \cdot 10^4$ m/s dargestellt. Zunächst ist in Teil (a) zum Vergleich die jeweilige Elektronenausbeute pro Goldatom als Funktion der Ionengeschwindigkeit aufgetragen. Es zeigt sich deutlich, dass die Elektronenausbeuten schon bei



(a) für eine angenommene Additivität



(b) für ein angenommenens sublineares Verhalten

Abbildung 7.3: (a) Errechnete Elektronenausbeute pro Goldatom und (b) reduzierte errechnete Elektronenausbeute $\gamma/m^{0,7}$ für die ungeradzahligen Gold-*Cluster* als Funktionen der Ionengeschwindigkeit v. Zusätzlich zu den Signalen im niedrigen Massenbereich ist der *Cluster* Au_{15} gestrichelt mit in den Abbildungen dargestellt.

niedrigen Geschwindigkeiten $v \gtrsim 2{,}5 \cdot 10^4\,\mathrm{m/s}$ auseinanderdriften. Zusätzlich zu den durchgezogen dargestellten Signalen Au, Au_3, Au_5 und Au_7 ist das Au_{15}-Signal gestrichelt mit eingezeichnet, das wegen des bereits beschriebenen Sinken des Elektronenemissionskoeffizienten im hohen Massenbereich einen erwartet niedrigen Verlauf aufweist und nur zur Orientierung mit aufgeführt ist.

In Teil (b) ist die reduzierte Elektronenausbeute $\gamma/m^{0,7}$ nach dem möglichen sublinearen Zusammenhang $\gamma \propto m^{0,7}$ als Funktion der Ionengeschwindigkeit aufgetragen. Im Vergleich zu Teil (a) gleichen sich die Verläufe für die Gold-*Cluster* im niedrigen Massenbereich deutlich einander an und ein Auseinanderlaufen der Signale ist erst ab einer Ionengeschwindigkeit von etwa $v \gtrsim 4 \cdot 10^4\,\mathrm{m/s}$ zu beobachten. Darüber hinaus fällt der von den linearen Teilen der Kurven eingeschlossene Winkel deutlich geringer aus. Das wiederum gestrichelte Signal Au_{15} ist nun im Vergleich zu Teil (a) verhältnismäßig weit von den restlichen Kurven separiert. Insgesamt zeigt sich, dass die Annahme einer Sublinearität für die Gold-*Cluster* zu deutlich besseren Ergebnissen führt. Allerdings ist, wie schon beschrieben, hier trotzdem bei hohen Ionengeschwindigkeiten ein Auseinanderdriften der Signale erkennbar.

Die zweite Schlussfolgerung, dass die Elektronenemissionskoeffizienten der geradzahligen Gold-*Cluster* als Funktion der Sekundärionenmasse generell niedriger verläuft, als die der ungeradzahligen *Cluster*, wurde ansatzweise bereits in Kapitel 4 für die Signalintensitäten diskutiert. Der bereits dort beschriebene Effekt hat seine Ursache also mindestens teilweise in der Detektion, die durch den Elektronenemissionskoeffizienten quantitativ charakterisiert wird. Anhand dieses Beispiels wird deutlich, dass in der Sekundärionenmassenspektrometrie leicht Effekte auftreten können, die ohne ausreichende Charakterisierung des Detektionssystems unter Umständen misinterpretiert werden, da mögliche Begründungen fälschlicherweise in den Mechanismen der Sekundärionenemission vermutet werden.

Kupfer-Schwefel-*Cluster*

Mit den homomer-ähnlichen Kupfer-Schwefel-*Clustern* steht eine weitere Klasse von Sekundärionen zur Verfügung, anhand der zumindest ansatzweise die Ergebnisse der homomeren Gold-*Cluster* auf Konsistenz überprüft werden können. Als homomer-ähnlich werden diese Sekundärionen deshalb bezeichnet, weil durch eine jeweils geringe Modifikation ein homomeres System erhalten werden kann, für das die Additivität des Elektronenemissionskoeffizienten überprüft werden kann. In diesem Fall stehen nach der in Kapitel 4 eingeführten Nomenklatur die *Cluster* $(Cu_2S)^{*}_{x}$ sowie $(Cu_2S)^{**}_{x}$ zur Verfügung.

Insbesondere das nach keinem der beiden Konzepte (Additivität und Sublinearität) erwartete Durchlaufen eines Maximums und anschließende Sinken des Elektronenemissionskoeffizienten mit steigender Masse m im hohen Massenbereich kann durch die Hinzunahme der homomer-ähnlichen Substrat-Schwefel-*Cluster* auf Konsistenz überprüft werden.

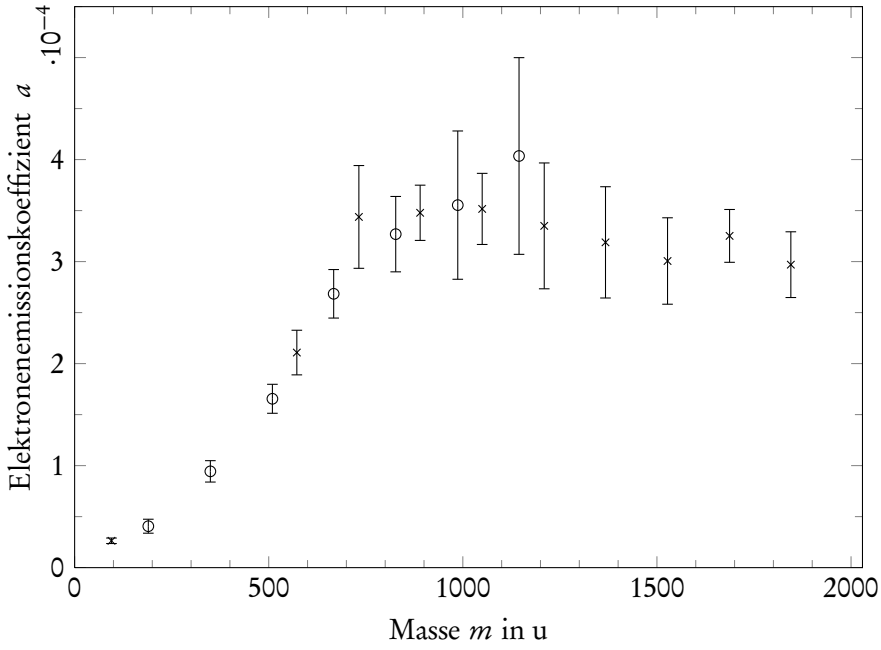


Abbildung 7.4: Aus allen auf Kupfer präparierten Thiolproben ermittelte Elektronenemissionskoeffizienten a der Kupfer-Schwefel-*Cluster*, die den Formeln $(Cu_2S)_x^*$ (×) sowie $(Cu_2S)_x^{**}$ (○) genügen, als Funktion ihrer Masse m.

In Abbildung 7.4 sind die Elektronenemissionskoeffizienten a der nach den angegebenen Formeln zusammensetzbaren *Cluster* als Funktion ihrer Masse m dargestellt. Für niedrige Massen dominieren *Cluster*, die nach der Formel $(Cu_2S)_x^{**}$ zusammengesetzt werden können und in der Abbildung mit einem Kreis markiert sind. Für höhere Massen dominieren die mit einem Kreuz dargestellten *Cluster* der Art $(Cu_2S)_x^*$.

Wie bereits bei den Gold-*Clustern* diskutiert wurde, ist zunächst ein Anstieg des Elektronenemissionskoeffizienten zu verzeichnen, der in eine Sättigung übergeht. Das schlussendliche Sinken des Elektronenemissionskoeffizienten kann bei den homomer-ähnlichen Kupfer-Schwefel-*Clustern* nicht mehr beobachtet werden, da das größte noch nachweisbare Sekundärion eine Masse von $m = 1844{,}94\,\mathrm{u}$ aufweist und somit unterhalb der Masse von $m \approx 2000\,\mathrm{u}$ liegt, die auf Grund der von den Gold-*Clustern* erhaltenen Ergebnisse als ungefähre Grenze für den Übergang vom Bereich der Sättigung in den Bereich des Rückgangs des Elektronenemissionskoeffizienten vermutet wird.

Für den Anstieg des Elektronenemissionskoeffizienten im Bereich niedriger Sekundärionenmassen sind, wie bei den Gold-*Clustern* zwei Interpretationen möglich. Wird ein linearer Anstieg vorausgesetzt, so muss unter Vernachlässigung des Sekundärions CuS, das den ersten Messpunkt der Messreihe darstellt, eine Extrapolation dieses linearen Teils zur Masse $m = 0$ zu einem negativen Elektronenemissionskoeffizienten führen. Setzt man allerdings voraus, dass $a(m = 0) \approx -1 \cdot 10^{-4}$ gilt, so muss man in diesem Fall eine Funktion zur Beschreibung des Anstieges verwenden, die einen konvexen

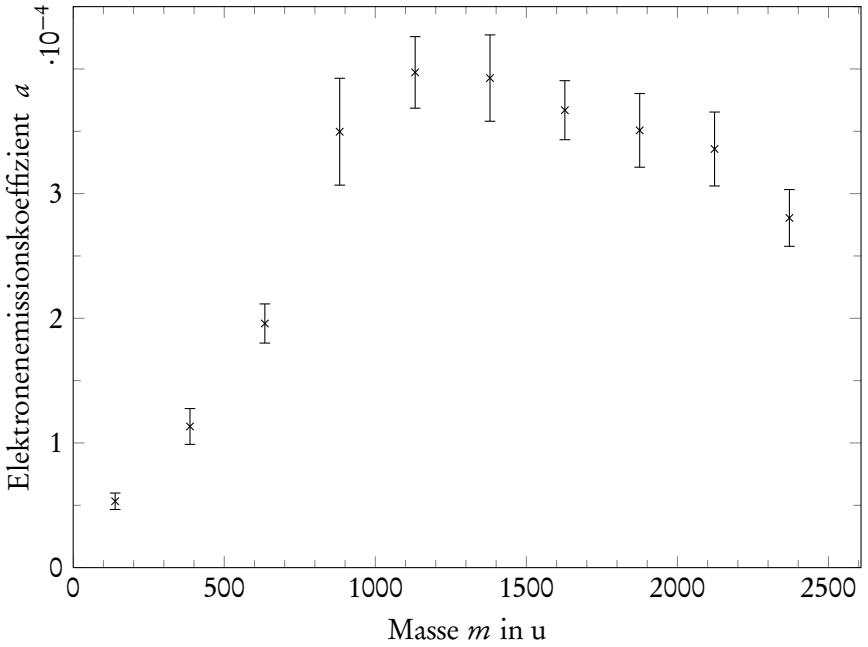


Abbildung 7.5: Aus allen auf Silber präparierten Thiolproben ermittelte Elektronenemissionskoeffizienten a der Silber-Schwefel-*Cluster*, die der Formel $(Ag_2S)_x^*$ genügen, als Funktion ihrer Masse m.

Charakter aufweist.

Das Sättigungsniveau des Elektronenemissionskoeffizienten beträgt bei den homomer-ähnlichen Kupfer-Schwefel-*Clustern* konsistent zu den ungeradzahligen Gold-*Clustern* etwa $3{,}5 \cdot 10^{-4}$, wird aber bereits bei einer Masse von etwa $m \approx 700\,\mathrm{u}$ erreicht.

Silber-Schwefel-*Cluster*

In Abbildung 7.5 sind die Elektronenemissionskoeffizienten aller Silber-Schwefel-*Cluster*, die der Formel $(Ag_2S)_x^*$ genügen, als Funktion ihrer Masse m aufgetragen. Man kann zunächst im Massenbereich $m \lesssim 1000\,\mathrm{u}$ einen nahezu linearen Anstieg des Elektronenemissionskoeffizienten mit der Masse erkennen. Es folgt im Bereich $1000\,\mathrm{u} \lesssim m \lesssim 2000\,\mathrm{u}$ ein Maximum, das schließlich mit weiter steigender Masse in einen Rückgang des Elektronenemissionskoeffizienten übergeht.

Schlussfolgern lässt sich aus dem dargestellten Signalverlauf, dass zumindest qualitativ ein nahezu gleicher Verlauf wie bei dem homomeren System der Gold-*Cluster* erreicht wird. Der Bereich des Anstiegs, die darauf folgende Sättigung und das abschließende Sinken des Elektronenemissionskoeffizienten sind auch hier erkennbar. Das Sättigungsniveau selbst, also der Wert des Elektronenemissionskoeffizienten im Bereich der Sättigung, lässt sich übereinstimmend zu den ungeradzahligen Gold-*Clustern* und den Kupfer-Schwefel-*Clustern* mit etwa $a \approx 3{,}5 \cdot 10^{-4}$ angeben. Allerdings gibt es auch Unterschiede, die im Folgenden diskutiert werden sollen.

Zunächst fällt auf, dass man den nahezu linearen Anstieg des Elektronenkoeffizienten der homomer-ähnlichen Silber-Schwefel-*Cluster* mit steigender Masse im Bereich niedriger Sekundärionenmassen mit Hilfe einer Ursprungsgerade beschreiben kann, ganz im Gegensatz zu dem bei den Gold-*Clustern* beobachteten sublinearen Verhalten oder dem bei den Kupfer-Schwefel-*Clustern* beobachteten konvexen Verhalten. Somit kann man bei den homomer-ähnlichen Silber-Schwefel-*Clustern* im niedrigen Massenbereich durchaus auf eine Additivität des Elektronenemissionskoeffizienten schließen.

Ein weiterer Unterschied besteht darin, dass das Erreichen der Sättigung bei einer niedrigeren Masse erfolgt, als es bei den Gold-*Clustern* der Fall ist, aber bei einer höheren Masse, als bei den Kupfer-Schwefel-*Clustern*. Während, wie bereits beschrieben, das Sättigungsniveau bei den Gold-*Clustern* im Bereich $1500\,\mathrm{u} \lesssim m \lesssim 2000\,\mathrm{u}$ erreicht wird, tritt dieser Effekt bei den homomer-ähnlichen Silber-Schwefel-*Clustern* bereits im Bereich $1000\,\mathrm{u} \lesssim m \lesssim 1500\,\mathrm{u}$ ein.

Ob der Massenbereich, in dem der Rückgang des Elektronenemissionskoeffizienten stattfindet, messreihenübergreifend übereinstimmt, lässt sich nicht endgültig klären. Aufgrund der allgemein großen Standardfehler der jeweiligen Mittelwerte lässt sich nicht genau feststellen, ab welcher Masse der Elektronenemissionskoeffizient der homomer-ähnlichen Silber-Schwefel-*Cluster* sinkt. Hier gilt, dass eine endgültige Klärung des Effektes durch Erhöhung des Messaufwandes realisiert werden kann.

Gold-Schwefel-*Cluster*

Da bei den Gold-Schwefel-*Clustern* die Anzahl der zur Verfügung stehenden Signale am höchsten ist, lassen sich auch die *Cluster*, die den homomer-ähnlichen Kupfer-Schwefel-*Clustern* und Silber-Schwefel-*Clustern* entsprechen, also $(Au_2S)_x^*$ sowie $(Au_2S)_x^{**}$ zur Überprüfung auf eine mögliche Konsistenz zu den bisherigen Beobachtungen untersuchen.

In Abbildung 7.6 sind daher die Elektronenemissionskoeffizienten a der entsprechenden Gold-Schwefel-*Cluster* als Funktion ihrer Masse m dargestellt. Wie bereits in den vorangegangenen Abbildungen sind die *Cluster* vom Typ $(Au_2S)_x^*$ mit dem Symbol × und *Cluster* vom Typ $(Au_2S)_x^{**}$ mit dem Symbol ∘ gekennzeichnet. Der dargestellte Signalverlauf ähnelt dem der Gold-*Cluster*. Übereinstimmend mit den bisherigen Ergebnissen lässt sich wiederum ein Signalanstieg bis zum Massenbereich von $1500\,\mathrm{u} \leq m \leq 2000\,\mathrm{u}$ erkennen. Das Erreichen eines Maximums ist nicht eindeutig aus dieser Messreihe ersichtlich, obwohl der letzte Messpunkt, der dem Sekundärion $Au_{10}S_6$ ($m = 2161{,}42$) einen leichten Rückgang des Elektronenemissionskoeffizienten vermuten lässt.

Der Anstieg des Elektronenemissionskoeffizienten im niedrigen Massenbereich scheint zwar, direkt mit dem Verlauf der ungeradzahligen Gold-*Cluster* (Abbildung 7.1) verglichen, flacher zu verlaufen, jedoch muss hier berücksichtigt werden, dass bei gleicher Skalierung der Ordinate die Abszisse deutlich gestreckt ist. Analog zu den Schlussfolgerungen der Gold-*Cluster* kann auch hier die Beobachtung

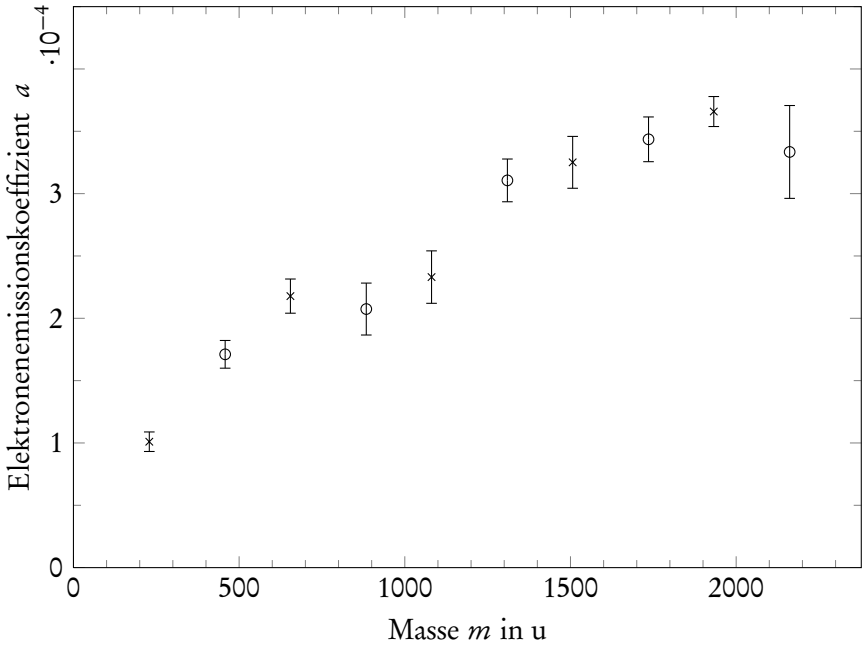


Abbildung 7.6: Aus allen auf Gold präparierten Thiolproben ermittelte Elektronenemissionskoeffizienten a der Gold-Schwefel-*Cluster*, die den Formeln $(Au_2S)_x^*$ (×) sowie $(Au_2S)_x^{**}$ (○) genügen, als Funktion ihrer Masse m.

gemacht werden, dass entweder eine Extrapolation des linearen Teils zur fiktiven Masse $m = 0\,\mathrm{u}$ zu einem Wert von $a \approx 1 \cdot 10^{-4}$ führt, oder eine konkave Funktion zu Grunde zu legen ist.

Das Maximum des Elektronenemissionskoeffizienten lässt sich wieder in Konsistenz zu den bisherigen Ergebnissen zu $a \approx 3{,}5 \cdot 10^{-4}$ abschätzen.

Zusammenfassende Diskussion

Wenn man die Ergebnisse der homomeren und homomer-ähnlichen Systeme zusammenfassend miteinander vergleicht, so lassen sich folgende Schlussfolgerungen ziehen:

1. Mit steigender Masse desjenigen Elements, das am häufigsten in einem *Cluster* vorhanden ist ($m(\mathrm{Cu}) < m(\mathrm{Ag}) < m(\mathrm{Au})$) ändert sich der Anstieg des Elektronenemissionskoeffizienten. Je nach angenommenem Zusammenhang ergibt sich entweder für den linearen Fall, dass der extrapolierte Wert für $a(m = 0)$ mit steigender Masse von $a \approx -1 \cdot 10^{-4}$ über $a = 0$ und schließlich zu $a \approx 1 \cdot 10^{-4}$ zunimmt oder für den Fall, dass eine beliebige Funktion erlaubt ist, dass die beschreibende Funktion mit steigender Masse von einer konvexen Funktion (Cu) in eine lineare Funktion (Ag) und schließlich in eine konkave Funkion (Au) übergeht.

2. Weiterhin gilt, dass sich mit steigender Masse des Hauptbestandteils eines *Clusters* der Beginn des Bereichs der Sättigung zu höheren Massen verschiebt.

Ganz allgemein ist anzumerken, dass diese Erkenntnisse durch Untersuchungen an weiteren *Clustern* bestätigt und erweitert werden sollten. Insbesondere sind weitere Messungen nötig, um abschließend klären zu können, welcher der beiden in Schlussfolgerung 1 vorgeschlagenen Zusammenhänge für den niedrigen Massenbereich relevant ist.

Eine zentrale Kernaussage, die aus den Messreihen der homomeren und homomer-ähnlichen *Cluster* gewonnen werden kann, ist aber, dass die Additivität des Elektronenemissionskoeffizienten nicht oder höchstens nur sehr eingeschränkt gelten kann. Lediglich für den Spezialfall niedriger Massen und bei den homomer-ähnlichen Silber-Schwefel-*Clustern* ist die Additivität uneingeschränkt erfüllt.

Insbesondere die Schlussfolgerung 2, die Existenz einer Sättigung oder eines breiten Maximums des Elektronenemissionskoeffizienten, stellt sich als sehr interessant heraus, da eine Massenabhängigkeit festgestellt wurde. Betrachtet man noch einmal genau die *Cluster*, bei denen die Sättigung auftritt, so erhält man für Gold, dass das Maximum beim *Cluster* Au_9 ($m = 1772{,}69\,\mathrm{u}$) für die ungeradzahligen Gold-*Cluster* und bei Au_9S_5 ($m = 1932{,}46\,\mathrm{u}$) für die Gold-Schwefel-*Cluster* auftritt, für Silber den Beginn der Sättigung mit Erreichen des *Clusters* Ag_9S_5 ($m = 1131{,}93\,\mathrm{u}$) und schließlich für Kupfer das Eintreten der Sättigung mit Erreichen des *Clusters* Cu_9S_5 ($m = 732{,}21\,\mathrm{u}$).

Wenn man also den Beitrag des Schwefels vernachlässigt, so ergibt sich die Sättigung konsistent für *Cluster* bei denen die Anzahl der beteiligten Metallatome mindestens 9 beträgt. Die festgestellte Massenabhängigkeit folgt somit direkt aus diesem universelleren Zusammenhang. Die Diskrepanz zwischen dem hier ermittelten Auftreten einer Sättigung des Elektronenemissionskoeffizienten und dem Fehlen einer solchen Sättigung in den Veröffentlichungen Beuhler und Friedman 1980, Gilmore und Seah 2000, die auch bei Annahme eines sublinearen Zusammenhangs nach Nguyen und Wien 1998, Westmacott et al. 1996 fehlen sollte, ist auffällig.

Die Vermutung kann nicht ausgeschlossen werden, dass die auftretende Sättigung entweder aufgrund von apparativen Gegebenheiten hervorgerufen wird, oder ihren Grund in der verwendeten Mess- und Auswertemethodik hat. Vergleicht man allerdings die der Analyse zugrundeliegenden Sekundärionen (Projektile) mit denen bei Beuhler und Friedman 1980, Gilmore und Seah 2000 so fällt auf, dass letztere aus Bestandteilen zusammengesetzt sind, die eine deutlich geringere Masse und signifikant verschiedene chemische Zusammensetzung haben. Bei Gilmore und Seah 2000 sind es die aus Kohlenstoff und Wasserstoff zusammengesetzten Polystyrol-Oligomere, die den Hauptbestandteil der dort untersuchten *Cluster* ausmachen. Bei Beuhler und Friedman 1980 sind es die Wasser-*Cluster*, die sich in Masse und chemischer Zusammensetzung deutlich von den hier untersuchten Sekundärionen unterscheiden. Ob die Ursache des Widerspruchs zu den Erwartungen schlussendlich in diesen Unterschieden liegt, lässt sich nur eindeutig klären, indem die Messungen im hier vorgestellten apparativen Umfeld an diesen

Systemen reproduziert werden und mit der hier vorgestellten Auswertemethodik nachvollzogen werden, was aber über die Zielsetzung dieser Arbeit weit hinausgeht.

7.2 Einfluss des Schwefels

Ganz allgemein war nach den Schlussfolgerungen des letzten Kapitels für das Erreichen des Maximums des Elektronenemissionskoeffizienten der im *Cluster* enthaltene Schwefel weitestgehend irrelevant. Wie sich genau die Addition von Schwefelatomen auf den Elektronenemissionskoeffizienten auswirkt, soll in diesem Kapitel untersucht werden. Dabei kann insbesondere im niedrigen Massenbereich die Addition von bis zu zwei Schwefelatomen für alle drei Substratmaterialien erfolgen. Somit wird, wie im vorangegangenen Kapitel, eine Überprüfung auf Konsistenz möglich.

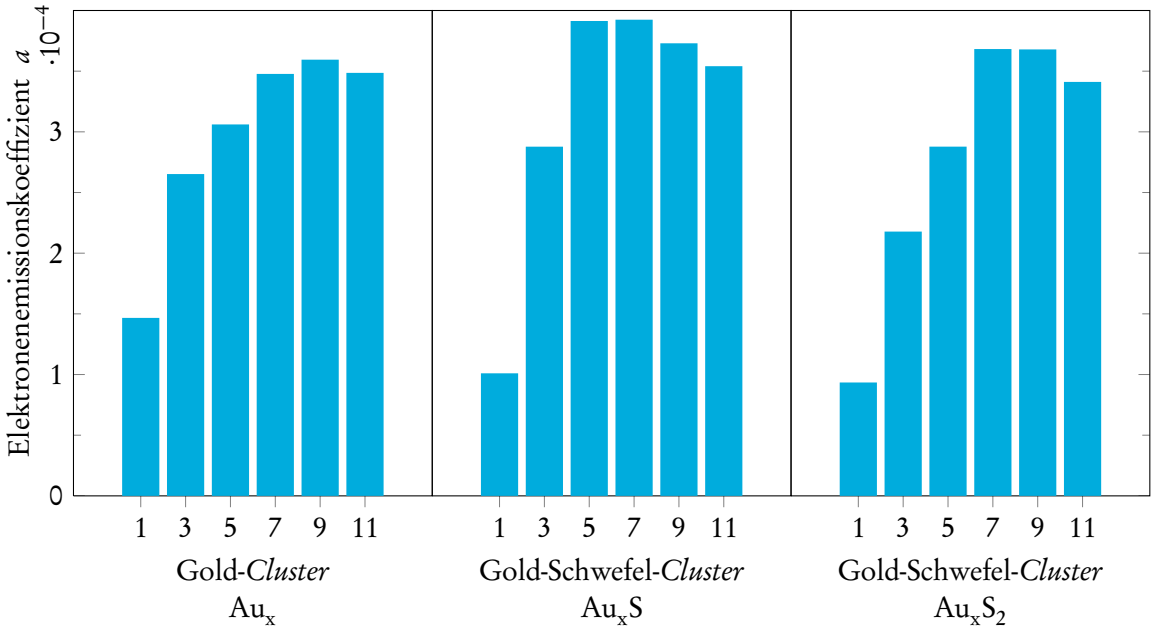
Für die Addition von mehr als zwei Schwefelatomen und für Sekundärionen im hohen Massenbereich stehen allerdings nur Daten von Gold-Schwefel-*Clustern* für eine systematische Analyse zur Verfügung.

Addition von bis zu zwei Schwefelatomen

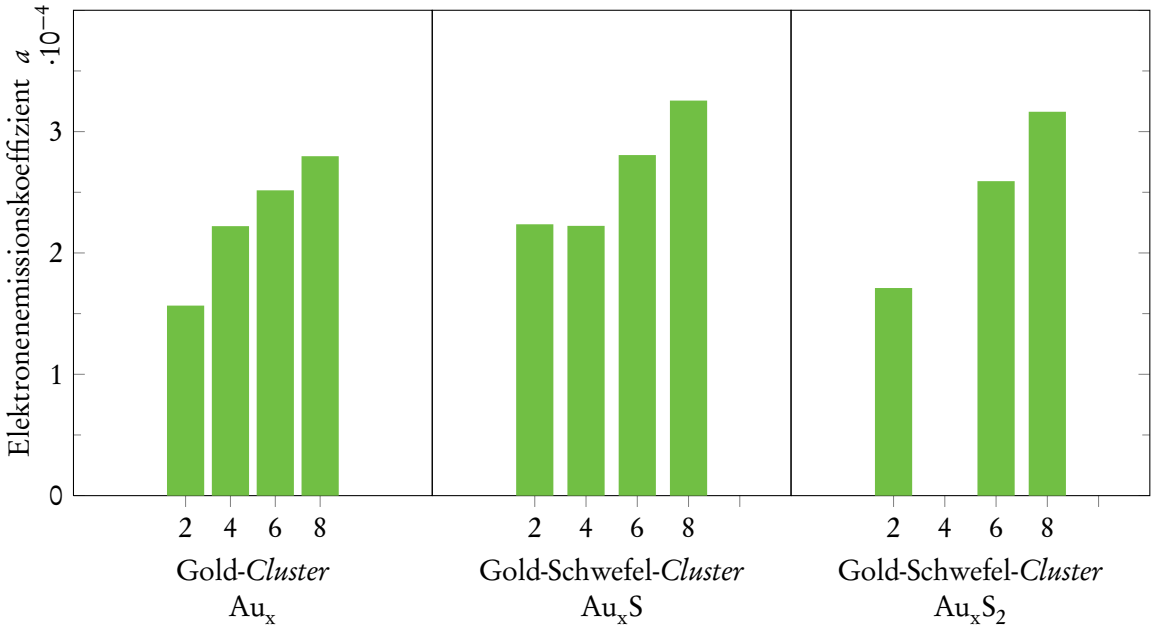
Auch bei der Addition von bis zu zwei Schwefelatomen liegen die meisten auswertbaren Sekundärionen bei den Gold-Schwefel-*Clustern* vor. Deshalb werden die Ergebnisse dieser Klasse von Signalen vorangestellt, da hierbei am einfachsten die zugrundeliegende Systematik zu erkennen ist. Anschließend erfolgt die Diskussion der Elektronenemissionskoeffizienten der Kupfer-Schwefel-*Cluster* und der Silber-Schwefel-*Cluster*, die wegen der tendenziell wenig verfügbaren Sekundärionen die bei den Gold-Schwefel-*Clustern* gezogenen Schlussfolgerungen lediglich bestätigen oder ihnen widersprechen können.

Abbildung 7.7 stellt die Elektronenemissionskoeffizienten *a* noch einmal für die Gold-*Cluster* Au_x, und zusätzlich für die Gold-Schwefel-*Cluster* Au_xS und Au_xS_2 in Abhängigkeit der *Cluster*größe x für jeweils die *Cluster* mit (a) ungeradzahligem Goldanteil bis zur *Cluster*größe 11 und (b) geradzahligem Goldanteil bis zur *Cluster*größe 8 dar.

Das bereits bei den ausschließlich aus Gold bestehenden *Clustern* beobachtete Verhalten lässt sich großteils auch bei den Gold-Schwefel-*Clustern* wiedererkennen. Bei den ungeradzahligen *Clustern* in Abbildung 7.7a steigt zunächst der Elektronenemissionskoeffizient an, erreicht ein Maximum, um danach wieder abzufallen. Die Maxima selbst befinden sich allerdings bei den verschiedenen Signaltypen nicht an der gleichen Stelle. So lässt sich das Maximum für Au_x eindeutig bei $x = 9$ erkennen. Für Au_xS ist das Maximum bei $x = 7$ zu finden, wobei der *Cluster* mit der Größe $x = 5$ einen lediglich leicht geringeren Elektronenemissionskoeffizienten besitzt. Für Au_xS_2 schließlich



(a) *Cluster* mit ungeradzahligem Goldanteil



(b) *Cluster* mit geradzahligem Goldanteil

Abbildung 7.7: Aus allen auf Gold präparierten Thiolproben ermittelte Elektronenemissionskoeffizienten a einiger Gold- und Gold-Schwefel-*Cluster* Au_xS und Au_xS_2 mit (a) ungeradzahligem und (b) geradzahligem Goldanteil als Funktion des jeweiligen Goldanteils x.

wiederum bei der *Cluster*größe $x = 7$, wobei hier der *Cluster* der Größe $x = 9$ einen leicht geringeren Elektronenemissionskoeffizienten aufweist.

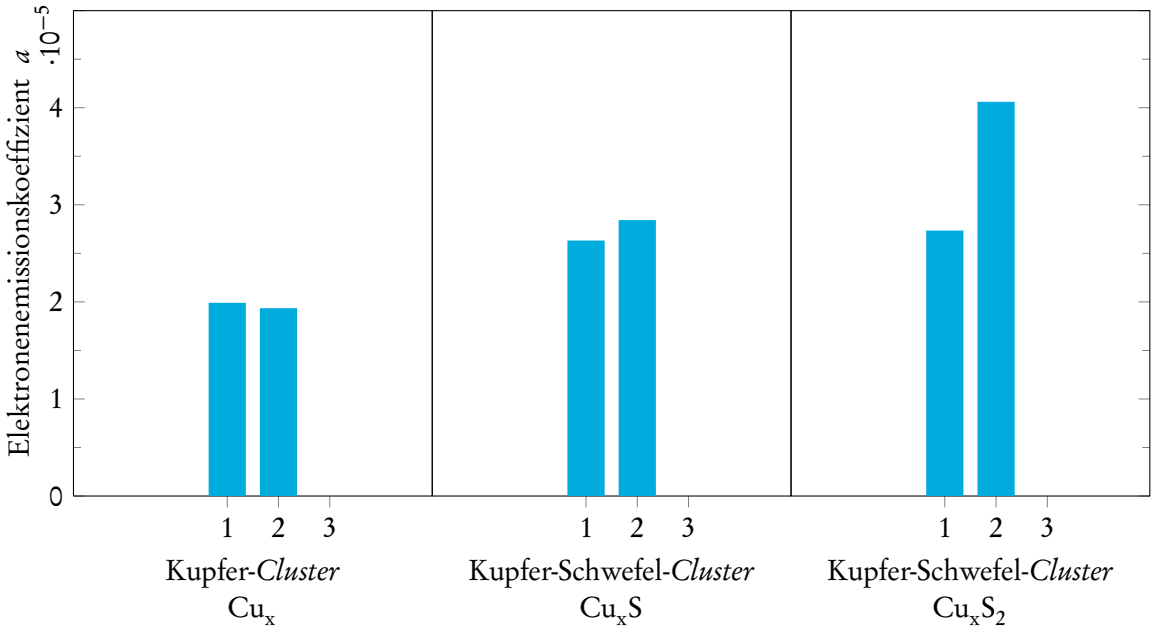
Die Steigung des Elektronenemissionskoeffizienten mit steigender *Cluster*größe fällt am stärksten für die *Cluster* Au_xS aus, auch die erreichbaren Werte sind hier leicht höher, als bei den beiden anderen Signaltypen. Vergleicht man die Elektronenemissionskoeffizienten von Au_x, Au_xS und Au_xS_2 bei jeweils festem x miteinander, so lässt sich, mit Ausnahme von $x = 1$ eine weitere Systematik erkennen. Durch Addition eines Schwefel-Atoms zum Gold-*Cluster* steigt zunächst der Elektronenemissionskoeffizient an, und sinkt dann wieder. Bei der Gruppe Au_1S_x fällt der Elektronenemissionskoeffizient allerdings kontinuierlich. Das könnte an der hohen Messungenauigkeit in der Bestimmung der Elektronenemissionskoeffizienten der *Cluster* Au_1S_x aufgrund der geringen Masse liegen.

Die *Cluster* mit geradzahligem Goldanteil, dargestellt in Abbildung 7.7b, zeigen im Prinzip ebenfalls das bereits diskutierte Verhalten. Allerdings widersprechen die Signale Au_2S oder Au_4S der Gruppe Au_xS der festgestellten Steigung mit steigender *Cluster*größe. Zusätzlich fehlt der *Cluster* Au_4S_2 in der Auswertung, da ein Messartefakt vom Typ a vorliegt. Die Beobachtung, dass bei Addition eines Schwefel-Atoms der Elektronenemissionskoeffizient steigt, und bei Addition eines weiteren Schwefel-Atoms wieder sinkt, lässt sich aber auch hier mit Ausnahme der Gruppe Au_4S_x bestätigen.

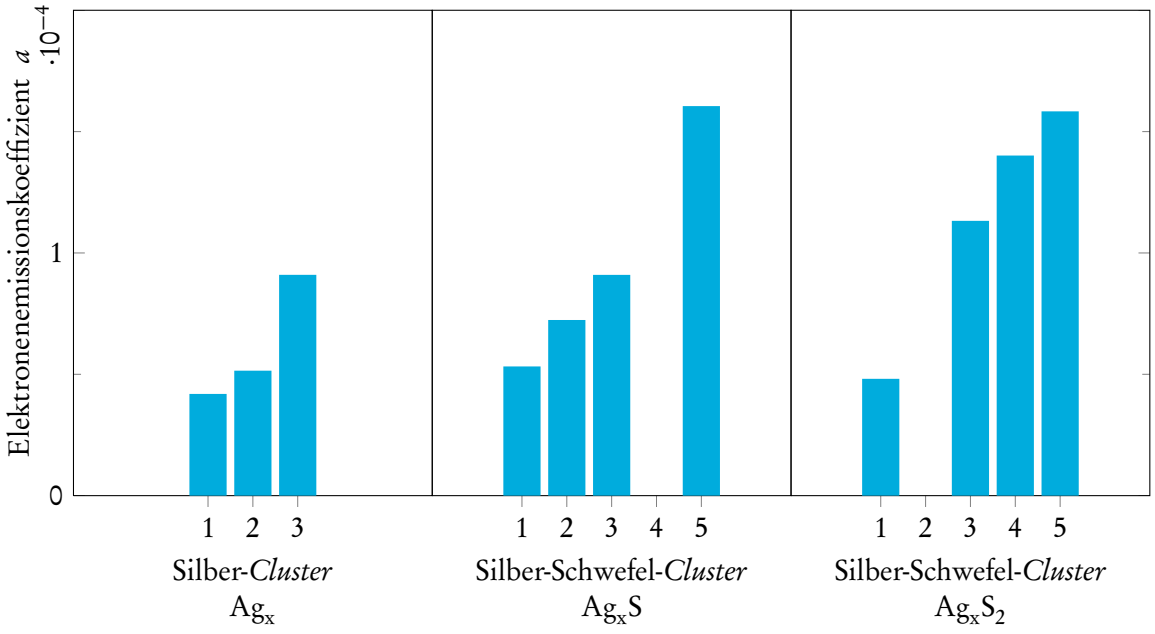
Analog zu den bereits diskutierten *Clustern* ist in Abbildung 7.8 in Teil (a) für die Kupfer- und Kupfer-Schwefel-*Cluster* und in Teil (b) für die Silber- und Silber-Schwefel-*Cluster* jeweils der Elektronenemissionskoeffizient als Funktion des Metall-Anteils und unterteilt nach dem Schwefelanteil aufgetragen.

Durch die geringe Anzahl an für die Auswertung vorhandenen Signalen lässt sich bei den Kupfer- und Kupfer-Schwefel-*Clustern* in Abbildung 7.8a jedoch kaum eine Systematik feststellen. Die Kupfer-*Cluster* Cu und Cu_2 widersprechen den bisherigen Ergebnissen, dass der Elektronenemissionskoeffizient mit steigender *Cluster*größe steigt.

In Abbildung 7.8b sind die Elektronenemissionskoeffizienten der restlichen auswertbaren Silber-*Cluster* und Silber-Schwefel-*Cluster* als Funktion des Silberanteils x im *Cluster* und unterteilt nach dem Schwefelanteil $y = 0{,}1{,}2$ dargestellt. Analog zu den bereits diskutierten Ergebnissen ist auch für die Silber-*Cluster* und Silber-Schwefel-*Cluster* ein Anstieg des Elektronenemissionskoeffizienten mit steigendem Silberanteil zu erkennen. Da die Anzahl der insgesamt für die Analyse zur Verfügung stehenden Silber-Schwefel-*Cluster* sehr begrenzt ist, und zusätzlich die Signale Ag_4S und Ag_2S_2 wegen Messartefakten vom Typ b bzw. Typ a nicht ausgewertet werden können, liefert eine Auswertung der Daten im Hinblick auf eine mögliche Systematik, wie sie bei den Gold-Schwefel-*Clustern* durchgeführt wurde, keine Erkenntnisse. Die einzig in Frage kommenden Signalgruppen sind Ag_1S_y und Ag_3S_y, bei denen letztere dem bislang beobachteten Verhalten widerspricht, dass auf einen Anstieg des Elektronenemissionskoeffizienten bei Addition von genau einem Schwefelatom ein Sinken dieses Wertes bei Addition eines weiteren Schwefelatoms folgt.



(a) Kupfer- und Kupfer-Schwefel-*Cluster*



(b) Silber- und Silber-Schwefel-*Cluster*

Abbildung 7.8: Ermittelte Elektronenemissionskoeffizienten a (a) aller Kupfer- und Kupfer-Schwefel-*Cluster* und (b) Silber- und Silber-Schwefel-*Cluster*, bei denen eine Untersuchung des Einflusses der Addition von einem und zwei Schwefelatomen möglich war.

Zusammenfassend lässt sich aus den Beobachtungen die Schlussfolgerung ziehen, dass der Schwefel sich nicht unerheblich auf den Elektronenemissionskoeffizienten auswirkt, obwohl er der Masse nach im Vergleich zu den Metallen eine eher untergeordnete Rolle spielt. Die Existenz einer allgemeingültigen Systematik lässt sich allerdings aus den vorliegenden Ergebnissen nicht schlussfolgern.

Addition mehrerer Schwefelatome

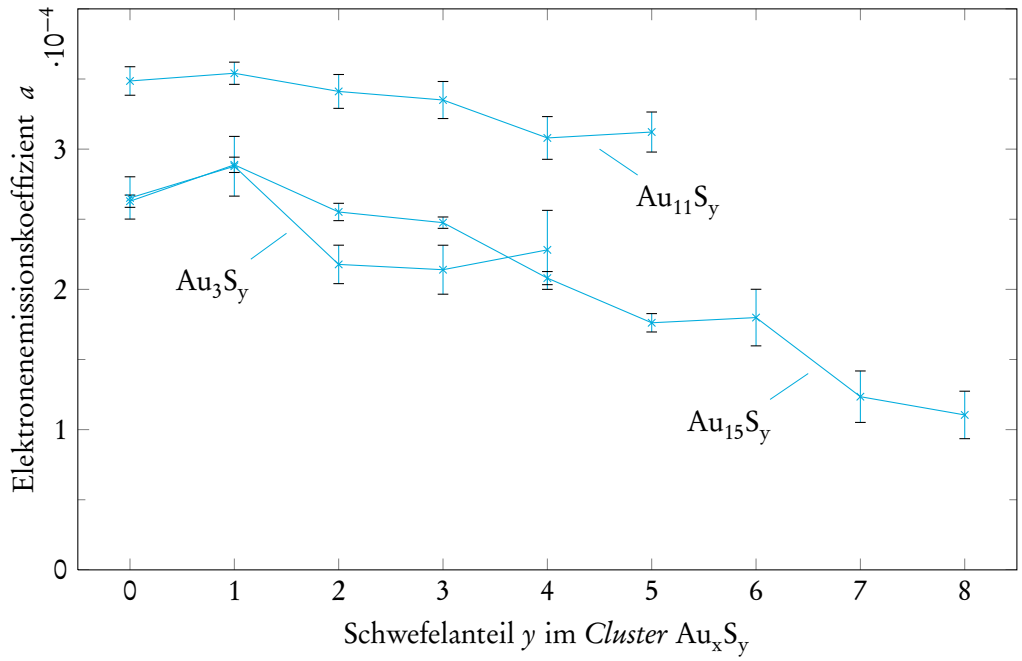
Wie sich die Addition von mehr als zwei Schwefelatomen auf den Elektronenemissionskoeffizienten auswirkt, kann nur bei den Gold-Schwefel-*Clustern* nachvollzogen werden, da nur bei dieser Signalklasse genügend auswertbare Sekundärionen zur Verfügung stehen.

In Abbildung 7.9 sind die Elektronenemissionskoeffizienten in Teil (a) der *Cluster* Au_3S_y, $Au_{11}S_y$ und $Au_{15}S_y$ mit ungeradzahligem Goldanteil und in Teil (b) der *Cluster* Au_2S_y, Au_6S_y und Au_8S_y mit geradzahligen Goldanteil als Funktion des jeweiligen Schwefelanteils y aufgetragen. Die Messpunkte für $y \leq 2$ sind für alle Signale mit Ausnahme der $Au_{15}S_y$-*Cluster* bereits aus Abbildung 7.7 bekannt.

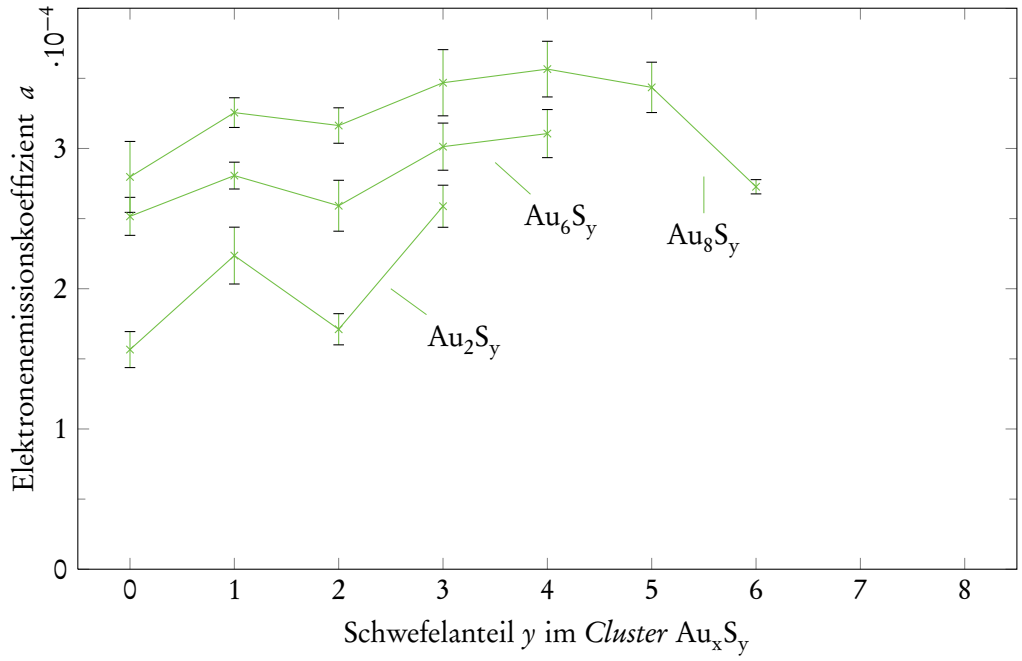
Es lässt sich eine Systematik erkennen, die teilweise für die Gold-Schwefel-*Cluster* mit geradzahligem und die mit ungeradzahligem Goldanteil übereinstimmt, aber sich auch teilweise unterscheidet. Zusammenfassend lässt sich folgendes Verhalten ableiten:

1. Addition eines Schwefel-Atoms ($y = 1$) zu einem Gold-*Cluster* erhöht den Elektronenemissionskoeffizienten.
2. Addition eines weiteren Schwefel-Atoms ($y = 2$) führt zur Verminderung des Elektronenemissionskoeffizienten. Dabei kann sowohl ein Wert erreicht werden, der größer ist, als der Elektronenmissionskoeffizient des entsprechenden Gold-*Clusters* (alle *Cluster* mit geradzahligem Goldanteil sowie Au_7S_y und Au_9S_y, in Abbildung 7.9 nicht aufgeführt, aber aus Abbildung 7.7 nachvollziehbar), als auch ein Wert erreicht werden, der kleiner ist, als der Elektronenemissionskoeffizient des entsprechenden Gold-*Clusters*.
3. Addition weiterer Schwefel-Atome ($y \geq 3$) führt zu einem je nach Typ des *Clusters* verschiedenem Verhalten. Bei *Clustern* mit ungeradzahligem Goldanteil sinkt der Elektronenemissionskoeffizient im Allgemeinen weiter mit steigendem Schwefelanteil. Allerdings sind Ausnahmen bei Au_3S_4, $Au_{11}S_5$ und $Au_{15}S_6$ zu erkennen. Bei *Clustern* mit geradzahligem Goldanteil steigt der Elektronenemissionskoeffizient zunächst an, erreicht ein Maximum bei $y = 4$ und sinkt dann wieder.

Während die Aussagen 1 und 2 bereits hinreichend ausgeführt wurden, müssen für die Aussage 3 noch abschließende Anmerkungen gemacht werden. Die Anstiege der Elektronenemissionskoeffizienten bei den Signalen Au_3S_4, $Au_{11}S_5$ und $Au_{15}S_6$ könnten aufgrund der hohen Standardfehler in Wirklichkeit



(a) *Cluster* mit ungeradzahligem Goldanteil



(b) *Cluster* mit geradzahligem Goldanteil

Abbildung 7.9: Aus allen auf Gold präparierten Thiolproben ermittelte Elektronenemissionskoeffizienten a einiger Gold- und Gold-Schwefel-*Cluster* Au_xS_y mit (a) ungeradzahligem und (b) geradzahligem Goldanteil als Funktion ihres jeweiligen Schwefelanteils y. Die Linien, die die Messpunkte verbinden sollen lediglich das Auge führen.

keine Anstiege sein, sondern durchaus auch zu einem kontinuierlichen Sinken des Elektronenemissionskoeffizienten mit steigender *Cluster*größe führen. Hier reicht die Anzahl an Messungen nicht aus, um eine definitivere Schlussfolgerung zu ziehen.

Das gleiche Argument könnte man zwar auch für die Aussagen 1 und 2 verwenden und in Frage stellen, ob es sich hierbei ebenfalls um echte Effekte handelt. Allerdings findet man zum Beispiel bei den *Clustern* Au_2S_y, dass der Elektronenemissionskoeffizient inklusive des durch den Standardfehler definierten Vertrauensintervalls des *Clusters* nicht mit den Intervallen der vorhergehenden (Au_2) und nachfolgenden (Au_2S_2) Signale überlappt. Darüber hinaus verhalten sich alle *Cluster* bezüglich dieser Aussagen konsistent, sodass ein Zufall ausgeschlossen wird.

Das starke Sinken des Elektronenemissionskoeffizienten bei der Gruppe $Au_{15}S_y$ (hier insbesondere für $y \geq 3$) wird vermutlich dominierend auf das bereits allgemein beobachtete, starke Sinken des Elektronenemissionskoeffizienten im hohen Massenbereich zurückzuführen sein. Die Masse der insgesamt 8 hinzugefügten Schwefelatome übertrifft mit $m_{8S} = 255{,}76\,\mathrm{u}$ bereits die Masse eines Goldatoms. Deshalb ist ein Sinken, wie es in diesem Massenbereich beispielsweise bei den Gold-*Clustern* in Abbildung 7.1 beobachtet wurde, und auch hier sichtbar ist, nicht überraschend.

Das Argument, dass ein Maximum im Elektronenemissionskoeffizient der *Cluster* mit geradzahligem Goldanteil bei $y = 4$ angenommen wird, basiert ebenfalls auf einer Vermutung, da letztendlich das Erreichen dieses Maximums nur bei einer Messreihe (Au_8S_y) beobachtet wird, da nur hier *Cluster* mit ausreichend großem Schwefelanteil zur Verfügung stehen. Allerdings unterstützt insbesondere die Messreihe Au_6S_y diese Vermutung, da sie nahezu vollständig parallel verläuft.

Zur endgültigen Klärung der hier aufgeführten, verbleibenden Fragen müsste die Möglichkeit bestehen, weitere Gold-Schwefel-*Cluster* auszuwerten, die bislang aufgrund zu niedriger Signalintensität oder aufgrund von Messartefakten nicht ausgewertet werden konnten. Für den ersten Fall der zu niedrigen Signalintensitäten, die vor allem für die *Cluster* mit geradzahligem Goldanteil relevant sind, gibt es schlichtweg apparative und physikalische Grenzen, die im vorliegenden Fall schon ausgereizt wurden. Eine weitere Erhöhung der Primärionendosisdichte ist zwar durch Verlängerung der Messzeit möglich, aber nicht sinnvoll, da dann das statische Limit deutlich überschritten werden würde und damit die Qualität der Ergebnisse zweifelhaft wäre. Optimal wäre es, wenn eine weitere Primärionenspezies zur Verfügung stünde, die eine höhere Primärionenbildungseffizienz aufweist. So könnten bei gleicher Primärionendosisdichte höhere Ausbeuten und damit höhere Signalintensitäten erreicht werden. Polyatomares Bismut könnte einen leichten Anstieg der Primärionenbildungseffizienzen der Gold-Schwefel-*Cluster* bewirken. Diese Primärionen wurden aber für die vorliegenden Messreihen nicht verwendet, da die Nachteile des extremen Einbruchs der Primärionenbildungseffizienz der Gold-Thiolat-*Cluster* die möglichen Vorteile dieses leichten Anstieges überwiegen (Schröder 2006).

Für den zweiten Fall der Messartefakte ist zwar insbesondere die Korrektur des Typs b möglich, da aber relativ wenig Signale diesem Typ Messartefakt zuzuschreiben sind und die Signalintensität dieser

Sekundärionen darüber hinaus prinzipbedingt (siehe Anhang B) sehr gering ist, wurde hier auf eine Korrektur verzichtet. Für die Sekundärionen, deren Signalintensitäten dem Messartefakt vom Typ a unterliegen, ist eine Korrektur nur unter extremem Aufwand realisierbar und geht weit über die Zielsetzung dieser Arbeit hinaus, weshalb auch diese Signale in der Auswertung fehlen.

7.3 Substrat-Thiolat-*Cluster*

Zusätzlich zu den Substrat-*Clustern* und Substrat-Schwefel-*Clustern* können die Elektronenemissionskoeffizienten der Substrat-Thiolat-*Cluster* ermittelt werden. Damit stehen dann zum einen Sekundärionen zur Verfügung, die weitere chemische Elemente (Kohlenstoff und Wasserstoff) enthalten, als die bereits diskutierten Sekundärionen. Zusätzlich vervollständigen die Substrat-Thiolat-*Cluster* das Gesamtbild weiter. Deshalb soll auch diese Klasse von Systemen im Folgenden diskutiert werden.

Kupfer-Thiolat-*Cluster*

Abbildung 7.10 stellt die Elektronenemissionskoeffizienten aller nachweisbarer Kupfer-Thiolat-*Cluster* der Ethanthiolprobe, der Octanthiolprobe, der Dodecanthiolprobe und der Hexadecanthiolprobe jeweils als Funktion der Sekundärionenmasse dar. Die aufgetragenen Sekundärionen sind dabei jeweils das Molekülsignal M, sowie die *Cluster* CuM, CuM_2, Cu_2M_3 und Cu_3M_4. Das Auftreten weiterer Kupfer-Thiolat-*Cluster* wurden bei diesen Proben nicht beobachtet, sodass sich ein sehr eingeschränkter Satz von Daten ergibt. Mit Ausnahme des Signals CuM können die Sekundärionen nach der Formel $(Cu_2M)_x^*$ zusammengesetzt werden. Ein Standardfehler, wie bei den bislang diskutierten Messdaten ermittelt, kann hier nicht angegeben werden, da hier das Molekül M jeweils unterschiedlich ist, im Gegensatz zum Schwefel, der bei den Substrat-Schwefel-*Clustern* unabhängig vom jeweiligen Thiolat auftritt. Dieser Fehler wird aber im Folgenden als ähnlich groß angenommen.

Zur Überprüfung der Additivität sind in der Abbildung 7.10 jeweils zusätzlich Ursprungsgeraden eingezeichnet. Auf Grund der bei den Kupfer-Schwefel-*Clustern* beobachteten Sättigung wurden Messpunkte, deren Masse $m \gtrsim 700\,\mathrm{u}$ beträgt, nicht bei der Approximierung berücksichtigt. Diese Messpunkte sind zur zusätzlichen Kennzeichnung grau markiert.

Überraschenderweise approximiert diese lineare Funktion im Gegensatz zu dem bei den Kupfer-Schwefel-*Clustern* vorgefundenen Verhalten die Messpunkte recht genau, wobei beim Ethanthiol die Messpunkte nahezu perfekt durch die lineare Funktion beschrieben werden.

Der Verlauf der Elektronenemissionskoeffizienten der Dodecanthiolprobe kann am ehesten durch eine konkave Funktion beschrieben werden, oder, wenn man bedenkt, dass für die Kupfer-Schwefel-*Cluster* eine Sättigung im Massenbereich $m \gtrsim 700\,\mathrm{u}$ gefunden wurde, durch eine lineare Funktion, wenn man die Messpunkte im Bereich der Sättigung nicht berücksichtigt.

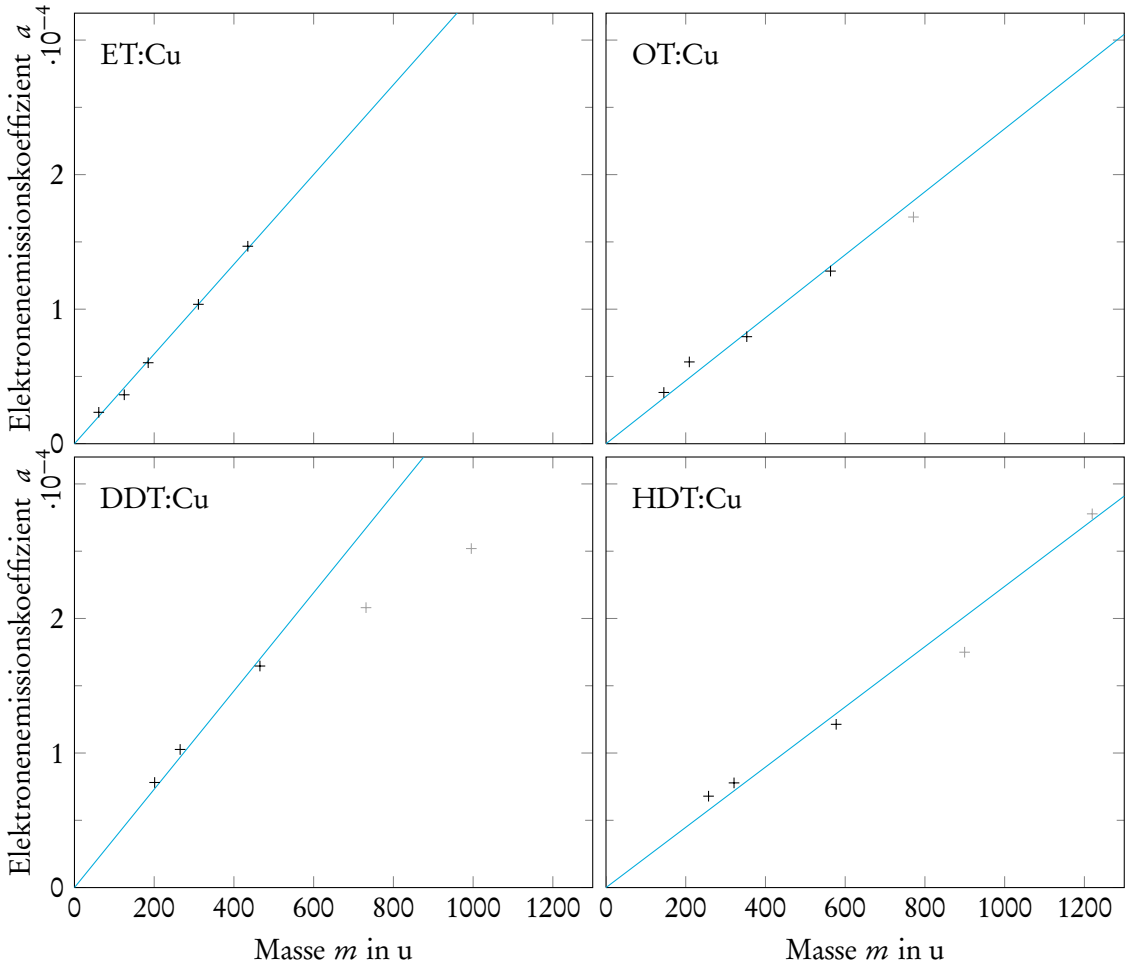


Abbildung 7.10: Elektronenemissionskoeffizienten a verschiedener Kupfer-Thiolat-*Cluster* als Funktion der Masse m.

Die Steigungen der Geraden sind bei Dodecanthiol mit $3{,}65 \cdot 10^{-7}$ und Ethanthiol mit $3{,}3 \cdot 10^{-7}$ höher als bei Pentanthiol mit $2{,}51 \cdot 10^{-7}$ (nicht in Abbildung 7.10 gezeigt), Octanthiol mit $2{,}34 \cdot 10^{-7}$ und schließlich Hexadecanthiol mit $2{,}17 \cdot 10^{-7}$. Da hier keine Informationen über mögliche Standardfehler der Messwerte vorliegen, kann auch keine exakte Berechnung des Standardfehlers der Steigung erfolgen.

Bei den hier dargestellten Messkurven ist keine eindeutige Sättigung zu erkennen. Prinzipbedingt besteht bei Ethanthiol, Pentanthiol und Octanthiol nicht die Möglichkeit, da die jeweiligen Sekundärionen die Masse von $m \gtrsim 700\,\mathrm{u}$ nicht oder nur leicht überschreiten. Bei Dodecanthiol ist dieses Verhalten zwar ansatzweise erkennbar, da sich die Messpunkte im erwarteten Sättigungsbereich signifikant von der Approximierungsfunktion entfernen, bei Hexadecanthiol jedoch ist dieses Verhalten gar nicht zu erkennen. Dort muss vermutet werden, dass aufgrund des wahrscheinlich sehr hohen Standardfehlers das Erreichen der Sättigung nicht klar ersichtlich wird. Hier wäre die Existenz von mehr

Sekundärionensignalen im hohen Massenbereich hilfreich gewesen, um definitive Schlussfogerungen zu erlauben.

Silber-Thiolat-*Cluster*

Für Silber als Substratmaterial wurden insgesamt mehr auswertbare Sekundärionensignale ermittelt. Zusätzlich lassen sich aufgrund der höheren Masse im Vergleich zum Kupfer bei gleicher *Cluster*größe höhere Massen erreichen. Allerdings ist auch der Beginn der Sättigung mit $m \gtrsim 1000\,\mathrm{u}$ höher, was plausibel ist, da als übergeordnetes Kriterium für die Sättigung das der vorhandenen Anzahl Metallatome ermittelt wurde (Kapitel 7.1). Somit wird dieser vermeintliche Vorteil wieder kompensiert.

Abbildung 7.11 stellt die Elektronenemissionskoeffizienten der von Ethanthiol, Pentanthiol, Dodecanthiol und Hexadecanthiol analysierbaren Sekundärionen als Funktion ihrer Masse dar. Analog zur Abbildung 7.10 ist in jedes Diagramm die Ursprungsgerade eingezeichnet, die die Messwerte approximiert, die unterhalb des vermuteten Bereichs der Sättigung liegen. Diejenigen Messpunkte, die im Bereich der Sättigung liegen, sind wieder grau markiert.

Zunächst ist aus Abbildung 7.11 zu entnehmen, dass die Messwerte im Vergleich zu denen der Kupfer-Thiolat-*Cluster* deutlich mehr streuen. Hier muss man aber zusätzlich beachten, dass die auftretenden Signale nicht fast ausnahmslos nach der Regel $\mathrm{Ag}_{x-1}\mathrm{M}_x$ zusammensetzbar sind, wie es bei den Kupfer-Thiolat-*Clustern* in Form von $\mathrm{Cu}_{x-1}\mathrm{M}_x$ der Fall war. Zusätzlich können je nach Probe noch die Signale AgM, $\mathrm{Ag}_2\mathrm{M}$ und $\mathrm{Ag}_2\mathrm{M}_2$ hinzukommen. Damit sind also im Extremfall, wie zum Beispiel beim Dodecanthiol, mehr Sekundärionen in einer Messreihe vorhanden, die der Formel widersprechen, als solche, die sie erfüllen.

Trotz der hierdurch motivierten prinzipbedingt hohen Streuung der Messwerte, sind aber die Anstiege, ebenso wie bei den bereits diskutierten Kupfer-Thiolat-*Clustern* recht eindeutig als linear zu erkennen und sogar in vertretbarem Maße durch eine Ursprungsgerade darstellbar. Die Steigungen der Geraden betragen bei Ethanthiol $2{,}78 \cdot 10^{-7}$, bei Pentanthiol $2{,}76 \cdot 10^{-7}$, bei Dodecanthiol $2{,}53 \cdot 10^{-7}$ und bei Hexadecanthiol $2{,}79 \cdot 10^{-7}$.

Wie bereits bei dem auf Kupfer präparierten Hexadecanthiol gilt auch für die auf Silber präparierte Probe, dass es lediglich einen Messpunkt gibt, der in der Sättigung vermutet wird. Ähnliches gilt auch für die Dodecanthiolprobe, aber hier sind verlässliche Aussagen aufgrund der Tatsache, dass die zwei Messpunkte im hohen Massenbereich sehr weit von der Approximationsfunktion entfernt sind, kaum zu treffen.

Da allerdings die Aussagen sowohl zwischen den Kupfer-Thiolat-*Clustern* und den Silber-Thiolat-*Clustern* selbst, als auch zu den jeweiligen Substrat-Schwefel-*Clustern* konsistent sind, werden die

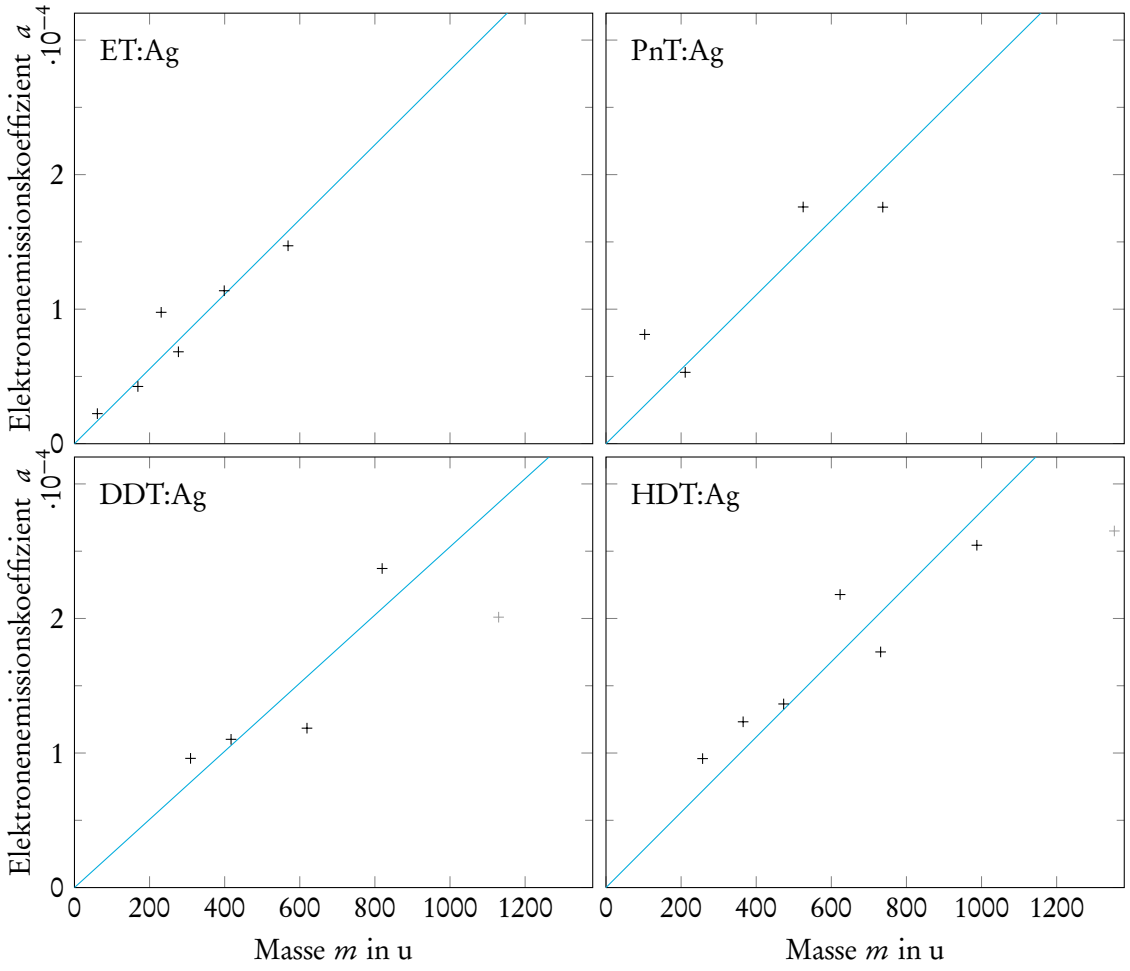


Abbildung 7.11: Elektronenemissionskoeffizienten a verschiedener Silber-Thiolat-*Cluster* als Funktion der Masse m.

Schlussfolgerungen aus Kapitel 7.1 hier noch einmal bestätigt und können erfolgreich auf diese Klassen von *Clustern* übertragen werden.

Gold-Thiolat-*Cluster*

Die von den Gold-Thiolat-*Cluster* stammenden Sekundärionen, die im Folgenden diskutiert werden sollen, stellen die letzte noch übrig gebliebene Klasse von Signalen dar. Auch diese werden nach geradzahligen und ungeradzahligen *Clustern* sortiert, wie bereits in Kapitel 4 erwähnt wurde, und zum Beispiel bei Schröder 2006, Schröder et al. 2004, Schröder et al. 2006, Sohn 2003, Sohn et al. 2004 ausführlich beschrieben wird. Dabei wird ein *Cluster* als ungeradzahlig bezeichnet, wenn die Summe aus den in der Formel Au_xM_y auftretenden Indizes x und y ungerade ist, und als geradzahlig bezeichnet, wenn die Summe gerade ist.

Eine weitergehende Gruppierung wird in den erwähnten Veröffentlichungen vorgenommen und wird auch hier verfolgt, da sie ebenfalls für die Elektronenemissionskoeffizienten der Gold-Thiolat-*Cluster* sinnvoll und zur Verbesserung der Übersichtlichkeit nötig ist. Denn eine Analyse der Elektronenemissionskoeffizienten aller Gold-Thiolat-*Cluster* als Funktion ihrer Masse, wie für die Kupfer-Thiolat-*Cluster* und Silber-Thiolat-*Cluster* (Abbildungen 7.10 und 7.11), macht für diese Sekundärionenklasse keinen Sinn, da die Unterschiede sehr ausgeprägt sind.

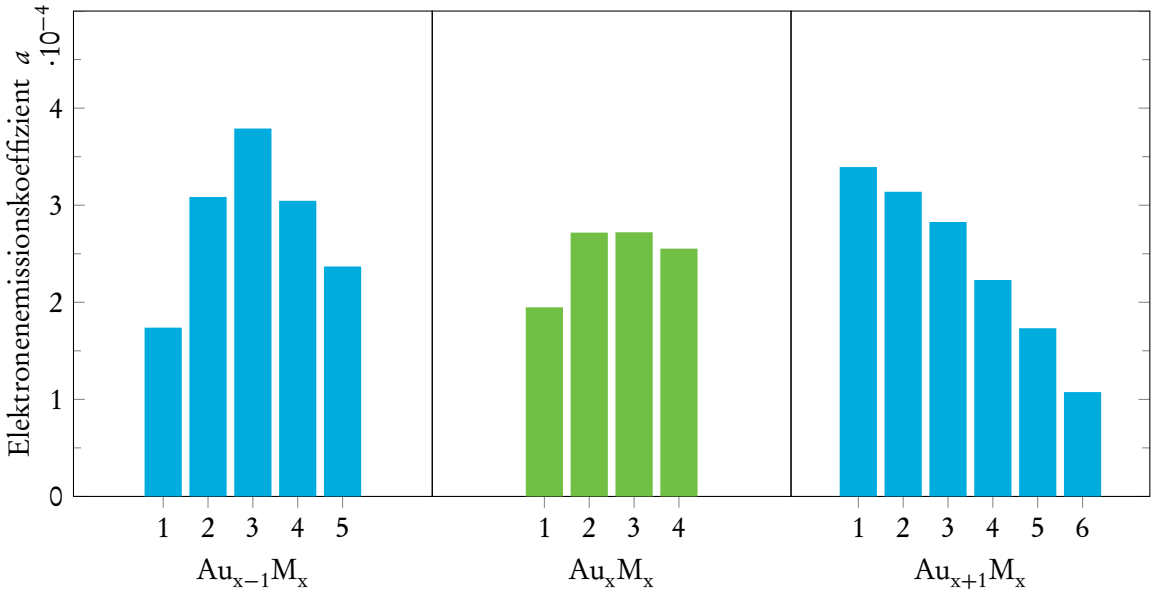
Die angewendete Gruppierung basiert auf der Beobachtung, dass ein Zusammenhang zwischen den Gruppenelementen festgestellt wurde, bei denen jeweils die Indizes x und y gleichzeitig erhöht werden (Schröder 2006). Ein spezielles Beispiel bildet die Gruppe, die durch die Formel Au_xM_x beschrieben werden kann. Des Weiteren existieren zwei Gruppen, $Au_{x-1}M_x$ und $Au_{x+1}M_x$, die ebenfalls für diese Arbeit relevant sind. Zwar wurden in den angegebenen Veröffentlichungen für weitere Zusammensetzungsformeln *Cluster* gefunden, diese Signale weisen aber zu geringe Signalintensitäten für die Bestimmung von Elektronenemissionskoeffizienten auf, sodass hier nur die drei oben angegebenen Gruppen untersucht wurden. Ganz allgemein lassen sich alle Sekundärionen einer Gruppe entweder den geradzahligen oder den ungeradzahligen *Clustern* zuordnen. Alle *Cluster* der Form Au_xM_x sind geradzahlig und alle *Cluster* der Form $Au_{x-1}M_x$ und $Au_{x+1}M_x$ sind ungeradzahlig. Entsprechend sind die ungeradzahligen *Cluster* konsistent zur bisherigen farblichen Markierung in Blau dargestellt, und die geradzahligen *Cluster* in Grün.

Zwei weitere Punkte sind im Folgenden zu beachten. Zum ersten gehört das Molekülsignal M zwar rein formal nicht zur Gruppe der Gold-Thiolat-*Cluster*, wurde aber durch die Wahl der Notation $Au_{x-1}M_x$ an der Stelle $x = 1$ mit einbezogen. Alternativ hätte man die Notation Au_xM_{x+1} wählen können, die auf das Molekülsignal verzichtet.

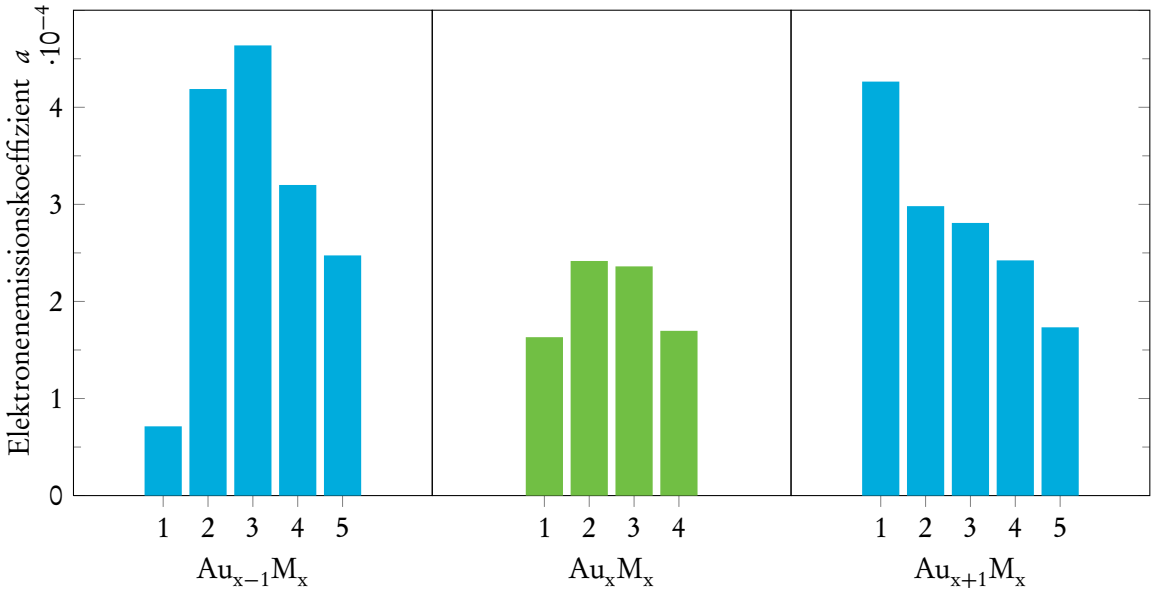
Zum zweiten hat die gewählte Notation zur Folge, dass sich bei gleichem Index x die Masse eines *Clusters* von der Gruppe $Au_{x-1}M_x$ über Au_xM_x zur Gruppe $Au_{x+1}M_x$ jeweils um die Masse eines Goldatoms $m(\mathrm{Au}) = 196{,}97\,\mathrm{u}$ erhöht und so die Massen der Sekundärionen nicht direkt vergleichbar sind.

Die Abbildungen 7.12 sowie 7.13 stellen die ermittelten Elektronenemissionskoeffizienten der Gold-Thiolat-*Cluster* von Hexadecanthiol (Abb. 7.12a), Dodecanthiol (Abb. 7.12b), Octanthiol (Abb. 7.13a) sowie Pentanthiol (Abb. 7.13b) dar. Die Elektronenemissionskoeffizienten der Ethanthiolprobe werden hier nicht dargestellt, da sie insgesamt lediglich 7 auswertbare *Cluster* liefert. Die Ergbnisse sind aber konsistent mit den dargestellten Messreihen.

Die Reihenfolge der Graphen wurde hier bewusst umgekehrt zur bisherigen Reihenfolge aufsteigender Thiolkettenlänge gewählt. Hier werden die Ergebnisse der massengrößten Probe, dem Hexadecanthiol, vorangestellt und es folgen die restlichen Proben in der Reihenfolge sinkender Masse. Der Grund für diese Wahl liegt darin, dass von der Hexadecanthiolprobe und der Dodeacthiolprobe jeweils die größte Anzahl an Gold-Thiolat-*Clustern* ausgewertet werden konnten (insgesamt 15), während sich

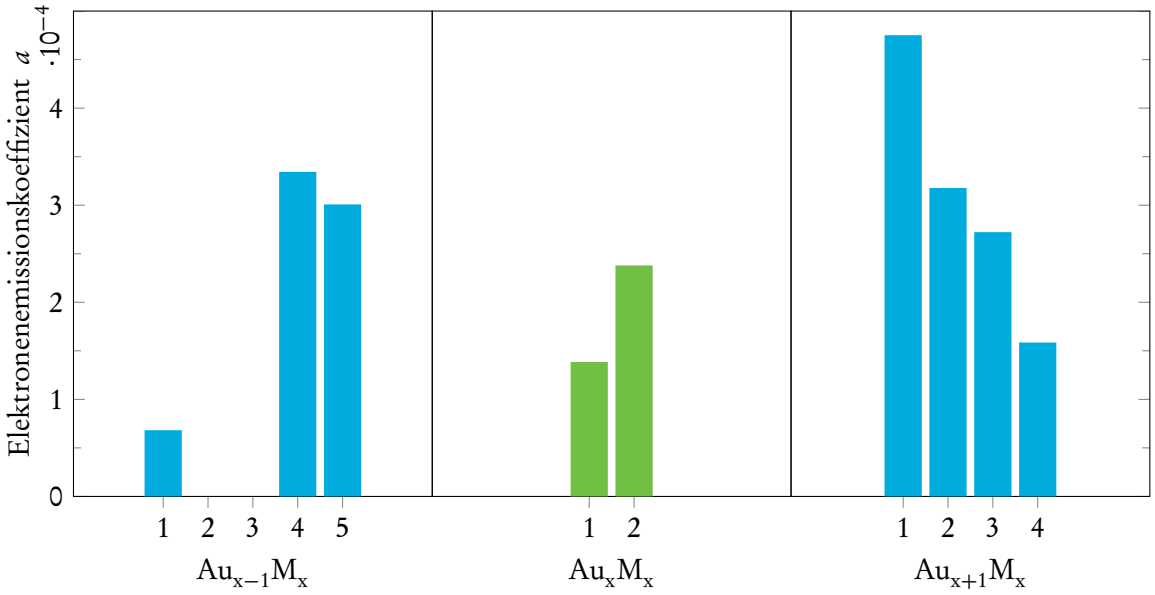


(a) Hexadecanthiol

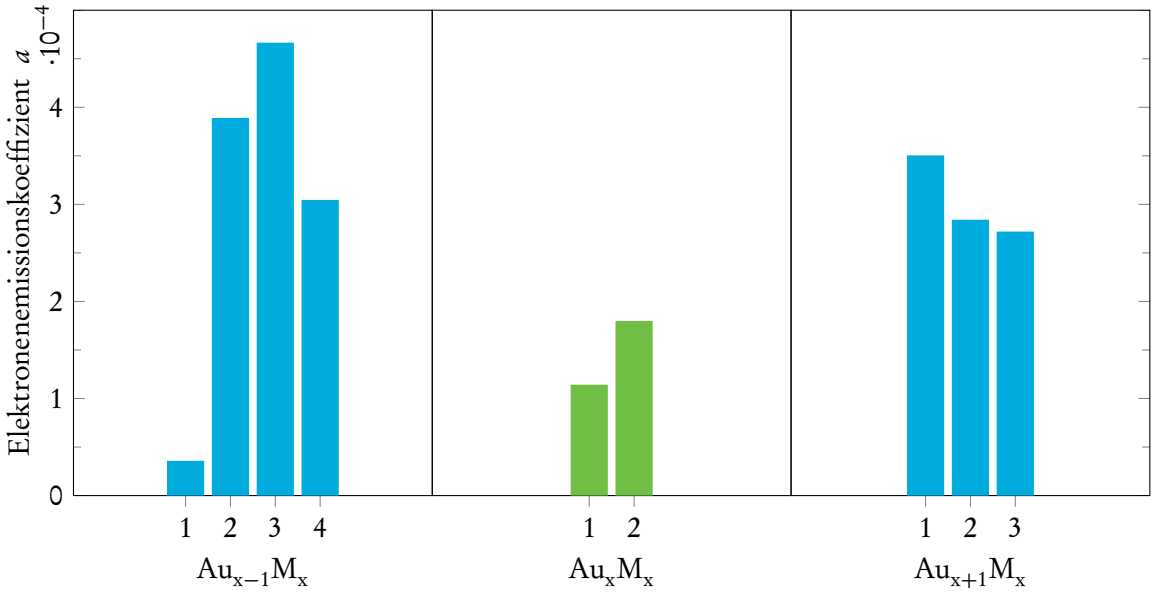


(b) Dodecanthiol

Abbildung 7.12: Elektronenemissionskoeffizienten *a* für verschiedene Gold-Thiolat-*Cluster* (a) einer auf Gold präparierten Hexadecanthiolprobe und (b) einer auf Gold präparierten Dodecanthiolprobe.



(a) Octanthiol



(b) Pentanthiol

Abbildung 7.13: Elektronenemissionskoeffizienten *a* für verschiedene Gold-Thiolat-*Cluster* (a) einer auf Gold präparierten Octanthiolprobe und (b) einer auf Gold präparierten Pentanthiol-Probe.

die Anzahl nachweisbarer *Cluster* mit sinkender Thiolgröße verringert. Bei Octanthiol stehen im Prinzip 11 Signale mit genügend Intensität zur Verfügung, jedoch unterliegen 2 dieser Signale einem Messartfakt vom Typ a, sodass nur 9 Elektronenemissionskoeffizienten ermittelt werden können, ebenso wie für Pentanthiol. Durch diese Wahl der Reihenfolge wird die Systematik, denen diese *Cluster* folgen, am ehesten deutlich.

Aufgetragen sind die Elektronenemissionskoeffizienten jeweils als Funktion des Index x, der nach der jeweiligen Zusammensetzungsformel für die *Cluster*größe und damit indirekt für die Sekundärionenmasse steht. Weiterhin sind die Elektronenemissionskoeffizienten jeweils nach der jeweiligen Zusammensetzungsformel gruppiert und wie beschrieben, entsprechend für geradzahlige *Cluster* grün und für ungeradzahlige *Cluster* blau markiert.

Die Verläufe der Elektronenemissionskoeffizienten der einzelnen Gruppen sollen nun separat diskutiert werden. Für die *Cluster* $Au_{x-1}M_x$ gilt probenübergreifend, dass der Elektronenemissionskoeffizient zunächst mit steigender *Cluster*größe steigt, ein Maximum bei $x = 3$ annimmt, und mit weiter steigender *Cluster*größe wieder sinkt. Dabei ist der Anstieg von $x = 1$ nach $x = 2$ für Hexadecanthiol am geringsten, und wird mit sinkender Thiolgröße steiler, da der Elektronenemissionskoeffizient mit sinkender Masse des Molekülsignals sinkt. Das Maximum des Elektronenemissionskoeffizienten ist im Mittel bei etwa $4{,}4 \cdot 10^{-4}$ vorzufinden, wobei der Wert von Hexadecanthiol leicht nach unten abweicht. Von Octanthiol fehlen die *Cluster* mit $x = 2$ und $x = 3$, da Messartefakte vom Typ a vorliegen, sodass bei dieser Probe die Lage des Maximums nicht bestätigt werden kann. Allerdings verhalten sich die umliegenden Messpunkte konsistent zu den hier diskutierten Beobachtungen.

Die Gruppe Au_xM_x ähnelt qualitativ insofern der bereits diskutierten Gruppe, als dass zunächst eine Anstieg des Elektronenemissionskoeffizienten mit steigendem Index x beobachtet werden kann. Anders als zuvor wird jedoch das Maximum bereits bei $x = 2$ erreicht, gefolgt von einem sehr geringen Rückgang des Elektronenemissionskoeffizienten beim Übergang von $x = 2$ nach $x = 3$. Das Sinken des Elektronenemissionskoeffizienten kann nur bei Hexadecanthiol und Dodecanthiol beobachtet werden, da bei den restlichen Thiolen die Messreihen bei $x = 2$ enden. Auffällig ist aber, dass es kein so klar ausgearbeitetes Maximum, wie bei den *Clustern* $Au_{x-1}M_x$ gibt. Das Maximum des Elektronenemissionskoeffizienten ist im Mittel mit einem Wert von $a = 2{,}2 \cdot 10^{-4}$ zu erwarten, was deutlich geringer ausfällt, als der mittlere maximale Elektronenemissionskoeffizient der *Cluster* $Au_{x-1}M_x$.

Der Verlauf der Elektronenemissionskoeffizienten der Gruppe $Au_{x+1}M_x$ beginnt mit dem Maximum von im Mittel $4{,}0 \cdot 10^{-4}$, das dem Maximum der bereits diskutierten ungeradzahligen *Cluster* deutlich näherkommt, als dem der geradzahligen *Cluster*. Mit steigendem Index x sinkt der Elektronenemissionskoeffizient kontinuierlich.

Wenn man die einzelnen Gruppen untereinander vergleicht, kann man zwei deutliche Unterschiede bezüglich des Verhaltens des Elektronenemissionskoeffizienten herausstellen. Einerseits gibt es die

bereits erwähnte Verschiebung des Maximums mit steigendem Goldanteil zu kleineren Indizes x, die ihre Begründung nicht in der Masse findet, da beispielsweise beim Hexadecanthiol die Massen der *Cluster* mit maximalem Elektronenemissionskoeffizient $m(Au_2M) = 651{,}15\,u$, $m(Au_2M_2) = 909{,}42\,u$ und $m(Au_2M_3) = 1165{,}63\,u$ betragen. Betrachtet man die hier angegebenen *Cluster* noch einmal genau, bei denen die maximalen Elektronenemissionskoeffizienten auftreten, so sind es stets diejenigen *Cluster*, bei denen zwei Goldatome im *Cluster* vorhanden sind. Die Beobachtung, dass der Metallanteil den relevanten Anteil an der Sättigung des Elektronenkoeffizienten bildet, wurde bereits bei den Gold-*Clustern* und den Substrat-Schwefel-*Clustern* in Kapitel 7.1 getroffen und kann hier also für das Maximum des Elektronenemissionskoeffizienten, allerdings für eine völlig andere Anzahl von Atomen (in diesem Fall 2 statt der 9 bei Kupfer und Silber nötigen Atome) übertragen werden.

Die zweite Beobachtung, dass die Elektronenemissionskoeffizienten selbst bei nahezu gleicher *Clustergröße*, für die geradzahligen *Cluster* auf einem insgesamt geringeren Niveau verlaufen als die der ungeradzahligen *Cluster* ist die deutlich interessantere Beobachtung. Sie zeigt eindrucksvoll, dass sich die durch die Prozesse der Sekundärionenbildung entstehende Art des gebildeten *Clusters* (ungeradzahlig oder geradzahlig) auf die für die Detektion relevante Elektronenemission auswirkt. Das bedeutet ganz allgemein, dass bisherige Erkenntnisse, die durch Vergleich sehr verschiedener Sekundärionen, also massen- und *cluster*übergreifend ermittelt wurden, unter Umständen irreführend oder falsch sein können. Denn wenn aus solchen Vergleichen direkt Rückschlüsse auf die Sekundärionenemission gezogen werden, wird möglicherweise ein hier nachgewiesener Effekt der Sekundärionendetektion vernachlässigt, der aber berücksichtigt und möglicherweise korrigiert werden muss, sofern für die im Experiment gewählte Nachbeschleunigungsspannung noch keine Sättigung der Nachweiseffizienz vorliegt.

Anwendungsbeispiel: Korrektur von Ausbeuten und decay-Raten

Um die Auswirkungen des für im Rahmen dieser Arbeit für jeden *Cluster* separat ermittelten Elektronenemissionskoeffizienten auf bestehende Ergebnisse zu demonstrieren, wird im Folgenden eine Messreihe aus Schröder 2006 reproduziert. Da in dieser Veröffentlichung die Sekundärionenausbeuten der Gold-Thiolat-*Cluster* bei einer festen Nachbeschleunigungsspannung von $U_A = 10\,kV$ miteinander verglichen wurden, wurden zunächst, um eine erste Einschätzung zu erhalten, die Nachweiseffizienzen W für alle verfügbaren Gold-Thiolat-*Cluster* bei dieser Nachbeschleunigungsspannung bestimmt und daraus Faktoren $1/W$ ermittelt, mit den die Sekundärionenausbeuten korrigiert werden müssen. In die Berechnung gehen dabei die Elektronenemissionskoeffizienten und auf Basis der Sekundärionenmasse die Grenzgeschwindigkeiten v_0 ein, wie sie in Kapitel 6 diskutiert wurden.

In Tabelle 7.1 sind die Korrekturfaktoren $1/W$ für alle verwendeten *Cluster* aufgeführt. Hier wurde, im Gegensatz zu den vorigen Abbildungen aber die Zusammensetzungsformel Au_xM_{x-1} in die Formel $Au_{x+1}M_x$ überführt, um die Darstellung äquivalent zu Schröder 2006 zu gestalten und die Ergebnisse

Index	Au_xM_{x+1}	Au_xM_x	$Au_{x+1}M_x$
1	1,002	1,003	1,001
2	1,012	1,016	1,021
3	1,081	1,071	1,091
4	1,235	1,164	1,256
5	-	-	1,487
6	-	-	2,032

Tabelle 7.1: Korrekturfaktoren $1/W$ für alle von Hexadecanthiol ermittelten Gold-Thiolat-*Cluster* bei Verwendung einer Nachbeschleunigungsspannung von $U_A = 10\,\mathrm{kV}$, sortiert nach den Formeln Au_xM_{x+1}, Au_xM_x und $Au_{x+1}M_x$.

direkt vergleichen zu können. Das bedeutet, dass die Sekundärionen der Zusammensetzungsformel Au_xM_{x-1} im Folgenden in der neuen Bezeichnung $Au_{x+1}M_x$ jeweils bei einem um 1 verminderten Index x zu finden sind.

Für kleine *Cluster*größen ist kaum ein Unterschied zwischen den *Clustern* der verschiedenen Zusammensetzungsformeln, also den Spalten in der Tabelle, zu erkennen, da die Nachweiseffizienz nahezu $W = 1$ beträgt. Bei den größten *Clustern*, die mit $x = 4$ noch miteinander verglichen werden können, ist der Unterschied deutlich ausgeprägter. Die Korrekturfaktoren der ungeradzahligen *Cluster* Au_xM_{x+1} und $Au_{x+1}M_x$ liegen bereits bei $\approx 1{,}24$ und $\approx 1{,}26$ und übertreffen den des geradzahligen *Clusters* Au_xM_x um ungefähr 6% beziehungsweise 8%. Die *Cluster* Au_xM_{x+1} stehen bis zur Größe $x = 6$ zur Verfügung. Für diese *Cluster* fällt die Korrektur für das größte nachweisbare Sekundärion mit einem Faktor von ≈ 2 am stärksten aus.

Deshalb sind in Abbildung 7.14 in logarithmischer Skalierung und unter Verwendung einer Nachbeschleunigungsspannung von $U_A = 10\,\mathrm{kV}$ die Sekundärionenausbeuten aller *Cluster*, die sich nach der Formel $Au_{x+1}M_x$ zusammensetzen, als Funktion des Index x dargestellt (Markierung: ∘). Diese *Cluster* bilden einen Teil der in Schröder 2006, Abbildungen 6.7 und 6.8 untersuchten Sekundärionen. Zusätzlich sind die mit den Korrekturfaktoren $1/W$ versehenen Sekundärionenausbeuten als korrigierte Sekundärionenausbeuten (Markierung: ×) eingezeichnet. Der Unterschied zwischen der Sekundärionenausbeute und der korrigierten Sekundärionenausbeute ist, wie bereits aus Tabelle 7.1 ersichtlich war, besonders für hohe *Cluster*größen relevant.

Einen weitergehenden Einfluss haben die Elektronenemissionskoeffizienten auf die Größen, die aus den Sekundärionenausbeuten bestimmt werden. Beispielsweise wird in Schröder 2006 aus den Sekundärionenausbeuten ein Faktor bestimmt, der den exponentiellen Abfall dieser Sekundärionenausbeuten quantitativ erfasst. Diese als *Decay*-Rate ξ_Y bezeichnete Größe lässt sich auf Basis der Gleichung $Y(x) = Y_0 \cdot e^{-\xi \cdot x}$ bestimmen und stimmt für den unkorrigierten Fall mit $\xi_Y = 1{,}43$ im Rahmen der bei Schröder 2006 angegebenen Messgenauigkeit mit dem dort ermittelten Wert von

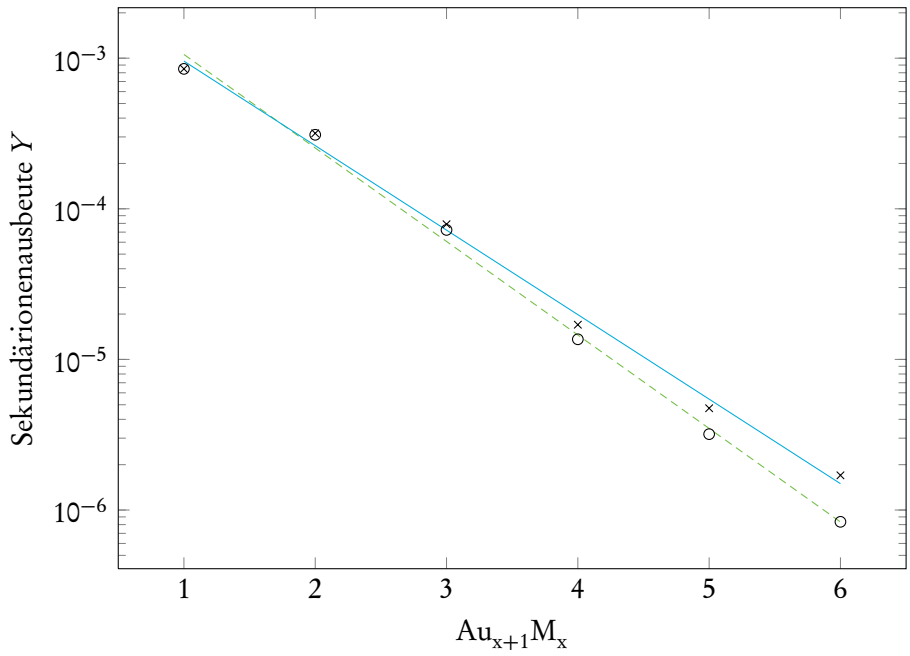


Abbildung 7.14: Sekundärionenausbeuten der Gold-Thiolat-*Cluster* $Au_{x+1}M_x$ einer auf Gold präparierten Hexadecanthiolprobe, direkt bestimmt (○) und unter Verwendung der im Rahmen dieser Arbeit ermittelten Elektronenemissionskoeffizienten für eine Nachweiseffizienz von $W = 1$ korrigiert (×). Zusätzlich eingezeichnet sind die Approximierungsfunktionen, aus denen die *Decay*-Raten ermittelt wurden, in Grün/gestrichelt die Funktion für den unkorrigierten und in Blau/durchgezogen die Funktion für den korrigierten Fall.

$\xi_{Y,Schröder} = 1{,}46 \pm 0{,}14$ überein (gemäß der Gleichung in Abbildung 7.14 durch eine grüne gestrichelte Linie markiert).

Für den korrigierten Fall ergibt sich unter Anwendung der angegebenen Korrekturfaktoren ein Wert von $\xi_{Y^*} = 1{,}29$ (in Abbildung 7.14 in Form einer blauen durchgezogenen Linie dargestellt), der nicht mehr innerhalb des durch den Standardfehler definierten Intervalls liegt, also unter Umständen eine qualitative Neubewertung der Ergebnisse erfordert. Dieses Beispiel zeigt also, dass die im Rahmen dieser Arbeit ermittelten Elektronenemissionskoeffizienten zur Verbesserung vorhandener und zukünftiger Messergebnisse eingesetzt werden können, da sie mit der angewendeten Methodik gezielt für jedes Sekundärion einzeln bestimmt und so unterschiedliche Nachweiseffizienzen aufgrund verschiedener Zusammensetzung eliminiert werden können. Die auf diese Art gewonnenen Ergebnisse werden damit unabhängig von Effekten der Sekundärionendetektion und die damit getroffenen Aussagen basieren nur noch ausschließlich, wie gewünscht, auf den Prozessen der Sekundärionenemission.

Teil IV Zusammenfassung und Ausblick

Ziel dieser Arbeit war es, den Einfluss der Zusammensetzung von Sekundärionen auf die Nachweiseffizienz in der Flugzeit-Sekundärionenmassenspektrometrie zu untersuchen. Dazu wurden verschiedene Thiole auf den Substraten Gold, Silber, und Kupfer präpariert, um einerseits durch Variation des Substratmaterials, und andererseits durch Variation des Probenmaterials einen der Analyse zur Verfügung stehenden Satz von Sekundärionen zu bilden, dessen Elemente sich sowohl signifikant in der Zusammensetzung unterscheiden, als auch insofern einer Systematik folgen, als dass sie sich in Signalklassen einteilen lassen, die zusammenfassend diskutiert werden können und anhand derer sich Konzepte wie die Additivität des Elektronenemissionskoeffizienten sowie Massen- oder *Cluster*größenabhängigkeiten experimentell untersuchen lassen.

Dabei wurden Thiole gezielt als Probenmaterial ausgewählt, da die Präparation auf den angegebenen Metallen reproduzierbar zu hochreinen, homogenen Monoschichten führt, die unter keV-Primärionenbeschuss mit einer großen Anzahl an Substrat-*Clustern*, Substrat-Schwefel-*Clustern* und Substrat-Thiolat-*Clustern* diesen geforderten Satz von Sekundärionen liefern.

Eine zentrale Aufgabe bestand darin, alle Sekundärionen zu identifizieren und kategorisieren, deren Nachweiseffizienzen bestimmt werden können. Ein Großteil der *Cluster* konnte bestimmten Formeln für die Zusammensetzung zugeordnet werden.

Neben der experimentellen Bestätigung der großflächigen Homogenität der Probenpräparation bestand ein grundlagenbildender Teil der Arbeit darin, ein Verfahren vorzustellen, das die Signalintensitäten der Sekundärionen auf einen dem Primärionenstrom und damit der Sekundärionenausbeute proportionalen Wert $||N(\mathrm{X})||$ normiert. Die großflächige Homogenität und das Auftreten einer Proportionalität zwischen Primärionenstrom und Signalintensität konnten experimentell bestätigt werden.

Anhand einiger Beispiele wurde die erfolgreiche Bestimmung der Nachweiseffizienzen demonstriert und die Methodik der Approximierung erläutert. Dabei wurde gezeigt, dass eine sukzessive Eliminierung möglichst vieler Variablen der auf Gilmore und Seah 2000 basierenden, die Nachweiseffizienz beschreibenden Funktion nötig ist, um plausible Ergebnisse mit zusätzlich ausreichend hoher Genauigkeit zu erhalten. Als Konsequenz wurden die beiden die Nachweiseffizienz zentral prägenden physikalischen Größen Grenzgeschwindigkeit v_0 und Elektronenemissionskoeffizient a separat voneinander behandelt.

Die Grenzgeschwindigkeit v_0 konnte als Variable kleinster Streuung aus dem Prozess der Approximation eliminiert werden. Ein globaler, proben- und sekundärionenklassenunabhängiger Zusammenhang wurde in Form einer Abhängigkeit der Grenzgeschwindigkeit v_0 von der Ionenmasse m gefunden. Dieser durch die Formel $v_0 = (-5{,}3\,\mathrm{u}^{-1} \cdot m + 3{,}55 \cdot 10^4)\,\mathrm{m/s}$ beschreibbare Zusammenhang wurde für die darauffolgende Bestimmung der Elektronenemissionskoeffizienten verwendet.

Der Elektronenemissionskoeffizient selbst stellt die wichtigste physikalische Größe für den Prozess der Elektronenemission und damit für die Detektion bestimmende Nachweiseffizienz dar, da er die Steigung des linearen Teils der ionengeschwindigkeitsabhängigen Elektronenausbeute quantitativ erfasst und somit eine unabhängige Größe darstellt, anhand derer verschiedene Klassen von Sekundärionen direkt miteinander verglichen und auf eine mögliche Systematik untersucht werden können.

Deshalb wurden die Elektronenemissionskoeffizienten aller vorhandenen Sekundärionen im weiteren Verlauf der Arbeit entsprechend detailliert diskutiert. Dabei konnten einige signalklassenübergreifende Erkenntnisse gewonnen werden. Insbesondere für homomere und homomer-ähnliche Systeme ergab sich insofern ein Widerspruch zur Additivität des Elektronenemissionskoeffizienten, als dass bei Erreichen einer bestimmten *Cluster*größe eine Sättigung stattfindet. Das Sättigungsniveau wurde für diese Systeme im Rahmen der Messgenauigkeit übereinstimmend mit einem Wert von $a_{\text{Sättigung}} \approx 3{,}5 \cdot 10^{-4}$ bestimmt. Inwieweit dieses Phänomen ursächlich dem verwendeten Messsystem zuzuschreiben ist, oder ob es sich um einen allgemein gültigen Effekt handelt, ist bislang unklar. Um diese Frage abschließend klären zu können, müssten bereits in der Literatur vorhandene Ergebnisse, bei denen eine Additivität des Elektronenemissionskoeffizienten festgestellt wurde, mit dem hier verwendeten Messsystem und der vorliegenden Auswertemethodik reproduziert werden. Des Weiteren konnte im Bereich hoher Sekundärionenmassen ein erneuter Rückgang des Elektronenemissionskoeffizienten festgestellt werden. Da allerdings die Größe der zur Verfügung stehenden *Cluster* insbesondere bei den auf Silber und Kupfer präparierten Proben begrenzt ist, konnten eindeutige Schlussfolgerungen bezüglich der Art und Ursache dieses Phänomens nur auf Basis der von den Goldproben ermittelten Daten abgeleitet werden. Um also auch hier die noch offenen Fragen klären zu können, werden weitere Messungen vorgeschlagen, die mit genügend Sekundärionensignalen den Massenbereich $m \geq 2000\,\text{u}$ systematisch erfassen.

Im Massenbereich $m \leq 1000\,\text{u}$ konnte bei den homomeren und homomer-ähnlichen Systemen die Additivität des Elektronenemissionskoeffizienten eingeschränkt für die Silber-Schwefel-*Cluster* bestätigt werden, jedoch wurden für sowohl die Kupfer-Schwefel-*Cluster*, die Gold-*Cluster* und die Gold-Schwefel-*Cluster* Abweichungen festgestellt, die eine Systematik bezüglich der Masse des *Targets* aufweisen. Im Falle der Gold-*Cluster* und Gold-Schwefel-*Cluster* konnte eine Sublinearität, wie zum Beispiel bei Nguyen und Wien 1998, Westmacott et al. 1996 beobachtet, ansatzweise bestätigt werden. Auch hier können weitergehende Untersuchungen, zum einen an anderen *Clustern* und zum anderen mit erhöhter Messgenauigkeit, zusätzliche Erkenntnisse liefern, um die Frage zu klären, welcher der vorgeschlagenen Verläufe die Massenabhängigkeit des Elektronenemissionskoeffizienten im niedrigen Massenbereich korrekt beschreibt.

Die bislang zusammengefassten Ergebnisse stellen eine erste Übersicht über eine generell zu erwartende Systematik des Elektronenemissionskoeffizienten dar. Darüber hinaus wurden insbesondere bei der Analyse der Elektronenemissionskoeffizienten der goldhaltigen *Cluster* spezielle zusammensetzungs-

abhängige Phänomene beobachtet. So konnte beispielsweise der bereits bekannte Unterschied der Sekundärionenausbeuten zwischen geradzahligen und ungeradzahligen Gold-*Cluster* zumindest teilweise auf die Nachweiseffizienzen beziehungsweise Elektronenemissionskoeffizienten dieser *Cluster* zurückgeführt werden.

Ein weiteres Beispiel für ein speziell zusammensetzungsabhängiges Phänomen lieferten die Gold-Thiolat-*Cluster*, bei denen ebenfalls deutliche Unterschiede zwischen den Elektronenemissionskoeffizienten der geradzahligen und ungeradzahligen *Cluster* ermittelt werden konnten. Eine weitere Klassifizierung der *Cluster* in die Gruppen $Au_{x+1}M_x$, Au_xM_x und Au_xM_{x+1} wurde analog zu bereits bestehenden Erkenntnissen erfolgreich vollzogen.

Als Anwendungsbeispiel für die als Folge dieses Prozesses für jeden *Cluster* separat bestimmbaren Elektronenemissionskoeffizienten wurde zunächst eine Messreihe aus Schröder 2006 erfolgreich reproduziert und anschließend die Sekundärionenausbeuten mit Hilfe der aus den ermittelten Elektronenemissionskoeffizienten bestimmten Nachweiseffizienzen korrigiert. Als Ergebnis wurden einerseits sowohl die Korrekturfaktoren für die einzelnen *Cluster* bestimmt und dargestellt, als auch die auf Basis der jeweils unkorrigierten und korrigierten Sekundärionenausbeuten errechneten *Decay*-Raten ξ_Y miteinander verglichen. Dabei stellte sich heraus, dass die angewendeten Korrekturen insofern eine Neubewertung der Ergebnisse erfordern, als dass die korrigierte *Decay*-Rate von der unkorrigierten *Decay*-Rate so stark abweicht, dass der in Schröder 2006 angegebene Wert inklusive Standardfehler unterschritten wird.

Die vorliegende Arbeit enthält also insgesamt einerseits Erkenntnisse allgemeiner Natur und trägt damit signifikant zum Verständnis der beteiligten Prozesse bei, kann aber andererseits auch einen Bezug zur Anwendung herstellen, indem auf Basis der vorgestellten Methodik die Nachweiseffizienzen für jedes Sekundärionensignal separat bestimmt und zur Korrektur bereits bestehender und zukünftiger Ergebnisse verwendet werden können. Das ist insbesondere dann nötig, wenn Sekundärionen miteinander verglichen werden, bei denen sich die Nachweiseffizienz noch nicht im Bereich der Sättigung befindet, was bei der standardmäßig verwendeten Nachbeschleunigungsspannung von $U_A = 10\,\mathrm{kV}$ bereits bei Sekundärionenmassen ab $m \gtrsim 500\,\mathrm{u}$ der Fall ist. Es wird die Hoffnung genährt, dass durch weitere systematische Untersuchungen die noch offenen Fragen geklärt werden und ein allgemeines Modell entwickelt werden kann, auf dessen Grundlage die Elektronenemissionskoeffizienten beliebiger Sekundärionen berechnet werden können.

Teil V Summary in English

The aim of this work was to investigate the influence of the chemical composition on detection efficiencies in time-of-flight secondary ion mass spectrometry (ToF-SIMS). Therefore different thioles were prepared on gold, silver and copper targets. Variation of substrate material and variation of the thiols themselves lead to a set of secondary ions that vary in composition and follow distinct systematics in the way that they can be categorized and used to adress concepts like additivity or dependence on mass or cluster size.

Thiols were chosen, because it is known that adsorption on metal substrates can yield pure, homogenous monolayers and, under keV-primary ion bombardment, a high number of substrate clusters, substrate-sulfur clusters and substrate-thiolate clusters.

An important task was to identify and classify all secondary ions for which detection efficiencies can be determined. A major part of these secondary ions can be attributed to several cluster composition rules.

Prior to discussion of detection efficiencies, homogenity of the samples on a larger scale needed to be verified. A procedure had to be established to present a value that is proportional to the primary ion current and so to the secondary ion yield. Both homogenity and proportionality could be verified.

Several examples illustrate the successful determination of detection efficiencies and the method of approximation of the experimental data. Furthermore, it was shown that a successive elimination of approximate (fit) parameters is necessary to gain accurate results. As a conseqence the two important parameters, threshold velocity v_0 and electron emission coefficient a, had to be discussed separately.

The threshold velocity v_0, the variable with least variation, could be eliminated from the approximation because a relationship was found between v_0 and ion mass m. The following formula was derived for threshold velocity: $v_0 = (-5.3\,\mathrm{u}^{-1} \cdot m + 3.55 \cdot 10^4)\,\mathrm{m/s}$. This formula was used to calculate the threshold velocity for any given ion.

The electron emission coefficient was discussed in detail, because as the slope of the linear part of the electron yield γ it is an independent value that can be used to compare different classes of secondary ions directly to each other.

Some general effects could be found independent of signal class. Especially for homomeric and homomeric-similar secondary ions, saturation of the electron emission coefficient occured for a given cluster size with a nearly constant value of $a_{\mathrm{saturation}} \approx 3.5 \cdot 10^{-4}$. It could, however, not be clarified whether this effect was due to experimental issues or if it is a universal effect. To resolve this issue, existing results that claim additivity should be reproduced using the method of evaluation given in this work. In addition to saturation, a decrease in electron emission coefficient was found for very high mass ions. Further measurements at very high mass range are proposed to resolve this issue, which is non-trivial because of decreasing detection efficiencies.

In the lower mass range ($m \leq 1000\,\mathrm{u}$) additivity of the electron emission coefficient was of limited validity for silver-sulfur clusters. However, copper-sulfur clusters showed significant deviation from this behaviour and gold clusters could best be described by a sub-linear trend with ion mass as proposed by Nguyen und Wien 1998, Westmacott et al. 1996. Again, more investigation is needed to evaluate the results.

So far the results were limited to general observations for electron emission coefficients. Furthermore, especially for the gold containing secondary ions, effects based on cluster composition were found. The well known difference in secondary ion yields for even and odd gold clusters was successfully attributed in part to detection efficiencies.

Another example of composition dependent detection efficiencies is the one of gold-thiolate clusters, which also show significant differences for odd and even clusters. Further classification into three groups $Au_{x+1}M_x$, Au_xM_x and Au_xM_{x+1} in agreement with existing results was possible.

An application example was given in which a measurement from Schröder 2006 was reproduced and secondary ion yields were corrected using the electron emission coefficients determined earlier for each cluster seperately. The corrected yields show that re-evaluation is needed because of changed decay-rates ξ_Y due to correction.

In summary, this work contains very general results that contribute well to the overall understanding of the physical processes, as well as some specific results that are important for application as they improve present and future results. It can be expected that open questions will be addressed by further systematic measurements and a general model will be developed to calculate secondary electron emission coefficients that are crucial for detection of high mass ions.

Teil VI Anhang

A Zur Darstellungsweise der Sekundärionenmassenspektren

Im Allgemeinen ist es nicht ganz trivial, Massenspektren auf beliebigen Anzeige- und Ausgabegeräten adäquat darzustellen. Eine flugzeitmassenspektrometrische Analyse liefert Daten, die als Signalintensität in Abhängigkeit der Sekundärionenflugzeit t, aufgelöst in n Zeitkanäle einer bestimmten Zeitauflösung oder eines bestimmten Zeitintervalls Δt vorliegen. Die maximal erfassbare Zeit $t_{\max}$ ergibt sich durch die Messfrequenz $f = 1/t_{\max}$. Bei den typischerweise verwendeten Parametern $f = 5\,\mathrm{kHz}$ sowie $\Delta t = 200\,\mathrm{ps}$ erhält man $n \approx 1000000$.

Würde man also beispielsweise, dem Aufbau von Abbildung 4.1 folgend, das Flugzeitspektrum in 5 Graphen mit einer in der Ausgabe erwünschten Breite von 15 cm darstellen wollen, so müsste man eine Strichstärke von 0,00075 mm wählen. Da ein solcher Wert unrealistisch ist (ein sehr dünner Strich beispielsweise wird standardmäßig mit einer Strichstärke von ungefähr 0,03 mm gezeichnet), werden die Daten zuvor aufbereitet. Durch Kalibrierung werden die Flugzeiten zunächst in jedem Fall in eine Masse m transformiert, um aus dem Flugzeitspektrum ein Massenspektrum zu erhalten. Anschließend werden die Daten mittels eines geeigneten Verfahrens weiter bearbeitet. Das am häufigsten angewendete Verfahren summiert die in einem Massenintervall Δm auftretenden Signalintensitäten auf und ordnet die resultierende Signalintensität der mittleren Masse $\bar{m}$ zu.

Dieses Verfahren liefert jedoch genau dann irreführende Ergebnisse, wenn das Massenintervall Δm ungefähr der auf der in Kapitel 2.1 diskutierten Zeitgenauigkeiten der Komponenten der Apparatur basierenden Breite der Sekundärionensignale δm entspricht. In diesem Fall kann ein Sekundärionensignal entweder in ein einziges Massenintervall fallen oder auf zwei Massenintervalle aufgeteilt werden. Im ersten Fall, in dem das Sekundärionensignal in ein Massenintervall fällt, wird die über das komplette Signal summierte Signalintensität als Signalintensität dieses Massenintervalls ausgegeben. Im zweiten Fall wird die gesamte Signalintensität in gewissermaßen willkürlichen Anteilen je nach „Trennstelle“ auf die zwei Massenintervalle aufgeteilt.

Da die Massenintervalle jedoch in der Ausgabe extrem nahe beieinander liegen (typischerweise in der Größenordnung der Strichstärke), erscheinen zwei nebeneinanderliegende Massenintervalle dem

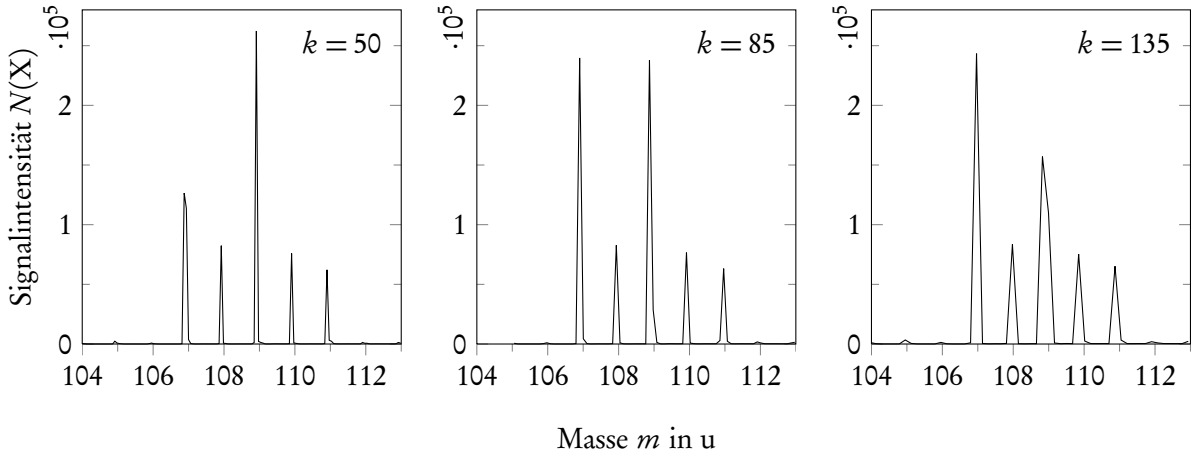


Abbildung A.1: Ausschnitt aus einem Massenspektrum negativ geladener Sekundärionen einer auf Silber präparierten Hexadecanthiolprobe bei verschiedenen Kompressionen k.

Betrachter oftmals als ein Intervall und als subjektives Maß für die Signalintensität bleibt die Signalhöhe in Erinnerung. So kann es im Extremfall also dazu kommen, dass bei zwei Signalen mit etwa gleicher Signalintensität fälschlicherweise ein Unterschied von maximal einem Faktor 2 angenommen wird. Anders ausgedrückt, ist bei dieser Darstellung jedes Signal aufgrund des subjektiven Empfindens des Betrachters um einen separaten willkürlichen Faktor von 0,5 bis 1 skaliert.

In Abbildung A.1 ist zur Verdeutlichung des Effektes jeweils der gleiche Ausschnitt eines Massenspektrums einer auf Silber präparierten Hexadecanthiolprobe bei drei verschiedenen Kompressionen $k = 50, 85, 135$ dargestellt. Die Größe k gibt hierbei an, wie viele Zeitkanäle eines Flugzeitspektrums für die graphische Ausgabe jeweils zu einem Kanal zusammengefasst werden. Die beiden höchsten Signale in diesem Ausschnitt des Massenspektrums sind die beiden Silberisotope ^{107}Ag und ^{109}Ag. Man kann deutlich sehen, wie sich, je nach gewählter Kompression k das Silber-Isotopenverhältnis scheinbar beliebig einstellen lässt.

Um diese Problematik auszuschließen, wird eine alternative Darstellung gewählt. Für jedes Massenintervall $\Delta m = 0{,}1\,\mathrm{u}$ wird das Maximum aller in diesem Intervall vorliegenden Signalintensitäten ermittelt und als Signalhöhe für die jeweilige mittlere Masse $\bar{m}$ verwendet. Der Nachteil dieses Verfahrens ist, dass die Signalbreiten δm nicht berücksichtigt werden. Da bekannt ist (siehe z.B. Rietmann 2005, Kapitel 5.1.3, Abbildung 5.4), dass im Massenbereich $m \gtrsim 600\,\mathrm{u}$ die Massenauflösung $m/\delta m$ nahezu konstant ist, steigt die Signalbreite δm linear mit steigender Masse. Somit sinkt die Signalhöhe bei gleicher, über das gesamte Signal integrierten Signalintensität mit steigender Masse. Also wird die Signalintensität eines Signals im hohen Massenbereich niedriger angezeigt, als die Intensität eines Signals im niedrigen Massenbereich. Dieser Effekt wird aber als unkritisch im Vergleich zur willkürlichen Diskriminierung der Sekundärionensignale eingeschätzt, die bei der Summierung der Signalintensitäten auftritt. Deshalb wurde das zuletzt vorgestellte Verfahren verwendet.

B Klassifizierung von Messartefakten

Wie im Kapitel 5.1 beschrieben wurde, erfüllt der Großteil der untersuchten Sekundärionen die Erwartungen bezüglich des Verlaufes der Signalintensitäten als Funktion der Ionengeschwindigkeit. Allerdings weist ein kleiner Anteil von 42 der insgesamt 1049 untersuchten Sekundärionensignale[1] deutlich von der jeweiligen Erwartung abweichende Signalverläufe auf, die im Folgenden der Vollständigkeit halber untersucht werden sollen.

Typ a - Signalüberhöhung im mittleren oder hohen Geschwindigkeitsbereich

21 der untersuchten Signale weisen einen Signalverlauf auf, wie er in Abbildung B.1 oben beispielhaft für das Sekundärion $Cu_{23}S_{12}$ einer auf Kupfer präparierten Ethanthiolprobe dargestellt ist. Dort ist die normierte Signalintensität als Funktion der Ionengeschwindigkeit aufgetragen. Der Verlauf der Messwerte unterscheidet sich insofern von den bisher diskutierten Sekundärionen, als dass nach Erreichen eines Maximums bei $v = 3{,}6 \cdot 10^4\,\mathrm{m/s}$ die Signalintensität wieder abfällt. Eine genaue Betrachtung der Massenspektren liefert die Begründung für dieses Verhalten. Anstatt dass die Signalintensität im hohen Geschwindigkeitsbereich abnimmt, besteht die den Effekt korrekt beschreibende Aussage darin, dass es eine Signalüberhöhung im Bereich $3{,}3 \cdot 10^4\,\mathrm{m/s} \leq v \leq 4{,}2 \cdot 10^4\,\mathrm{m/s}$ gibt (und eine weitere Überhöhung im Bereich $v \leq 2{,}5 \cdot 10^4\,\mathrm{m/s}$, die den gleichen Ursprung hat).

Im unteren Teil der Abbildung B.1 sind fünf Ausschnitte aus den Massenspektren in dem für das Signal $Cu_{23}S_{12}$ signifikanten Massenbereich 1842,5 u bis 1847,5 u bei den Nachbeschleunigungsspannungen 5 kV, 6,5 kV, 8 kV, 9,5 kV, sowie 11 kV dargestellt. Das Signal $Cu_{23}S_{12}$ ist jeweils der mittlere der drei dargestellten *Peaks*. Zusätzlich sind die für die Auswertungen relevanten Massenintervalle durch gestrichelte Linien gekennzeichnet. Die diesen Massenspektren zugehörigen Messpunkte sind im oberen Teil der Abbildung markiert.

Vergleicht man die Massenspektren, so kann man erkennen, dass, beginnend bei einer Nachbeschleunigungsspannung von etwa 5 kV, sich von jedem Sekundärionensignal der dargestellten drei Signale

[1] Dabei ist zu beachten, dass die insgesamt 155 Substrat-Signale und Substrat-Schwefel-Signale jeweils 6-fach vorhanden sind, es sich also um insgesamt 274 verschiedene Sekundärionen handelt.

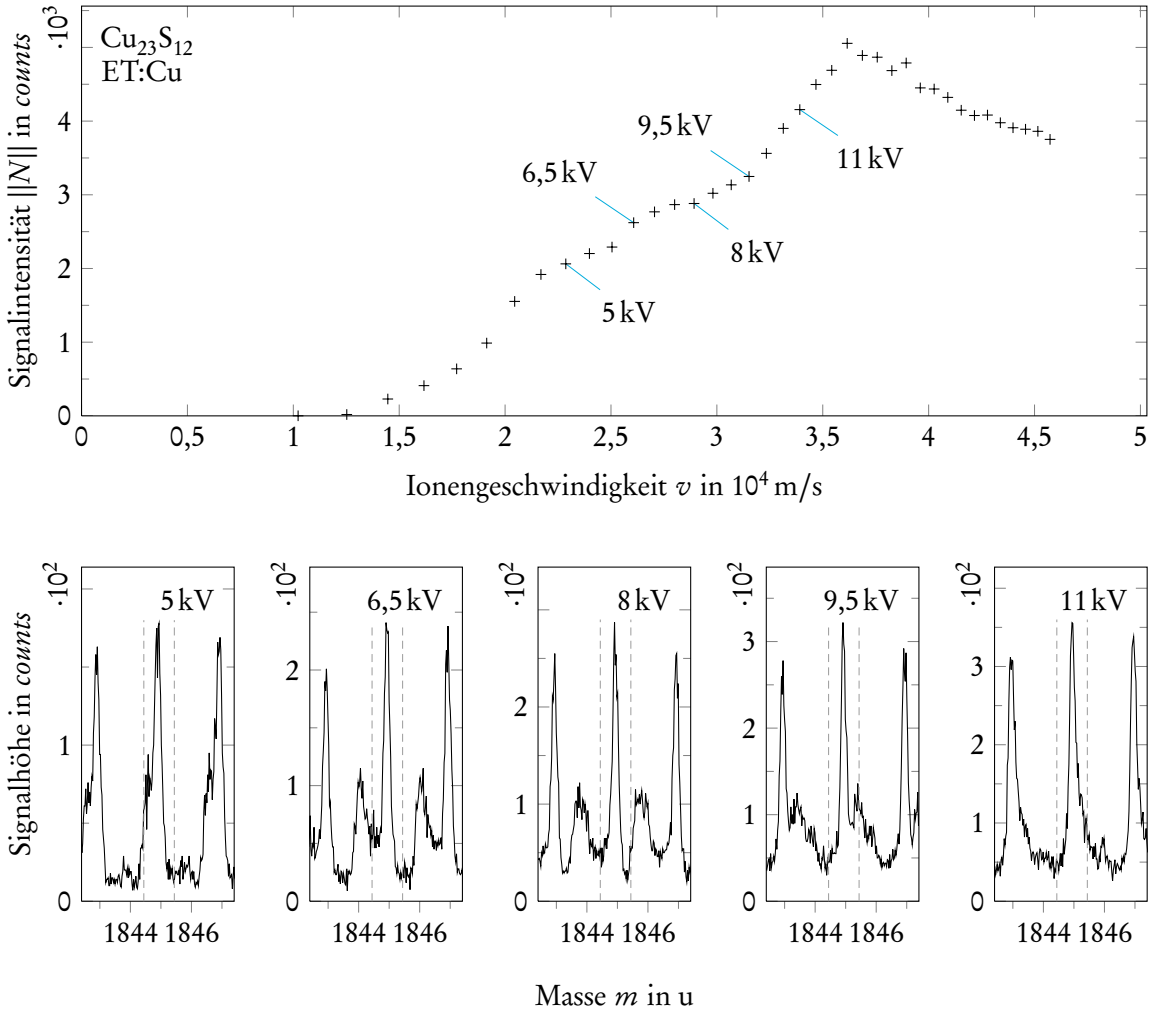


Abbildung B.1: Verdeutlichung des Messartefakts Typ a am Beispiel des Sekundärions $Cu_{23}S_{12}$ ($m = 1844{,}94\,\mathrm{u}$) einer auf Kupfer präparierten Ethanthiolprobe. Eine detaillierte Beschreibung befindet sich im Text.

ein Teil des jeweiligen *Peaks* ablöst, und einen eigenständigen *Peak* bildet. Dieser verschiebt sich bei steigender Nachbeschleunigungsspannung zu niedrigeren Massen, und wandert schließlich ab etwa 9,5 kV in bzw. durch den jeweiligen *Peak*, der dem „Mutter*peak*“ vorhergeht. Das führt schließlich zu der Signalüberhöhung, die im oberen Graphen zwischen etwa 10 kV und 16 kV bzw. ausgedrückt in Sekundärionengeschwindigkeit zwischen $3{,}3 \cdot 10^4$ m/s und $4{,}2 \cdot 10^4$ m/s auftritt.

Ihren Ursprung könnten diese *Peaks* in metastabilen Zerfällen der $Cu_{23}S_{12}$-*Cluster* in der Nachbeschleunigung der Apparatur haben (siehe dazu z.B. Feld 1991, Rietmann 2005). Warum allerdings dieser Zerfall ausschließlich bei der Ethanthiolprobe auftritt und nicht z.B. bei der Hexadecanthiolprobe (vgl. Abbildung 5.3) ist unklar.

Zusammenfassend kann man jedoch feststellen, dass eine Auswertung eines Messartefakts dieses Typs

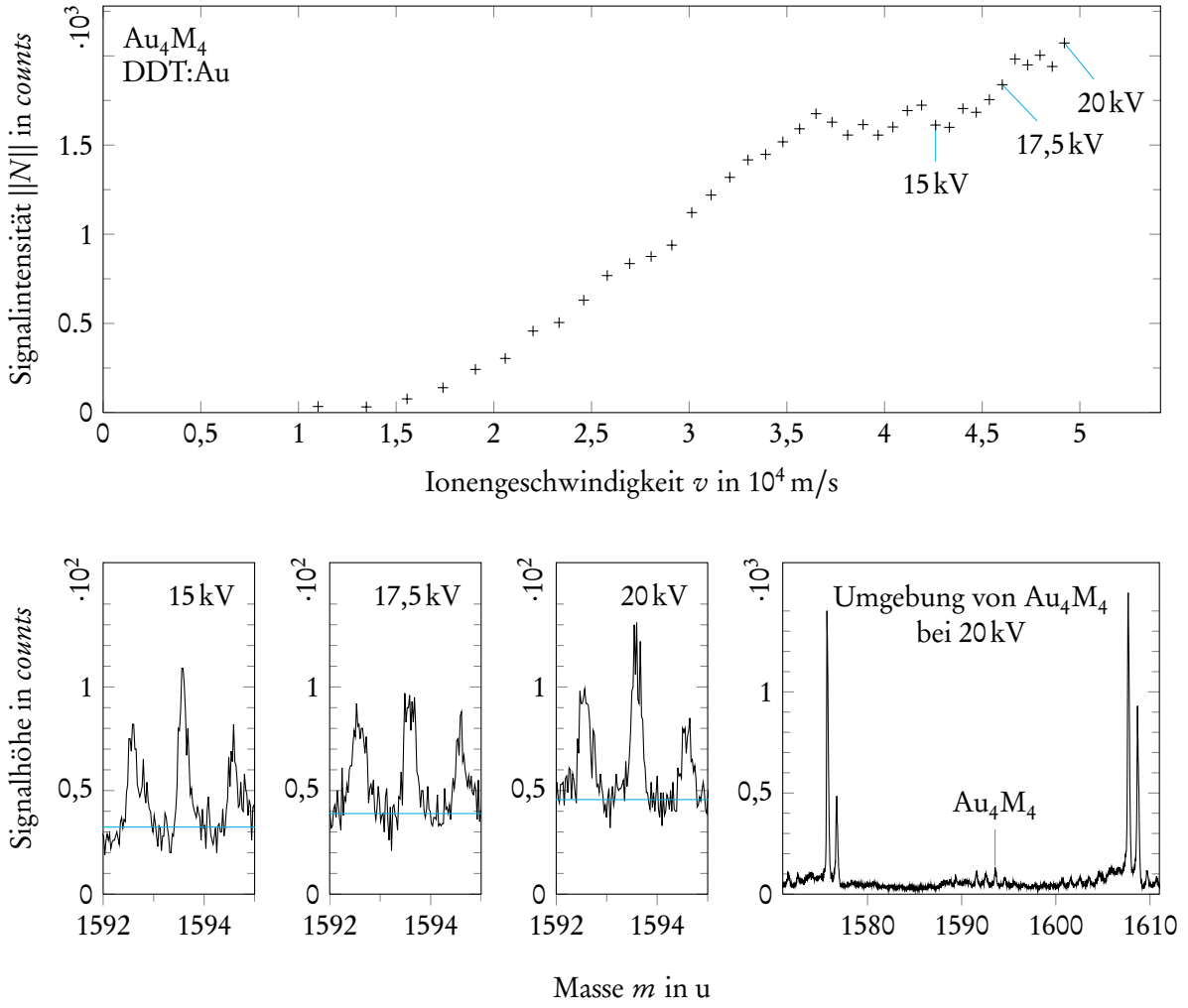


Abbildung B.2: Verdeutlichung des Messartefakts Typ b am Beispiel des Sekundärions Au_4M_4 ($m = 1593{,}58\,u$) einer auf Gold präparierten Hexadecanthiolprobe. Eine detaillierte Beschreibung befindet sich im Text.

a nicht möglich ist, da die Approximierung der Messdaten keine brauchbaren Ergebnisse liefern würde. Ein Messartefakt vom Typ a lässt sich nur unter extremem Aufwand rechnerisch korrigieren. Es müsste ein Modell entwickelt werden, das beschreibt, wie genau sich die wahrscheinlich aus metastabilen Zerfällen stammenden Signale quantitativ auf die Massenspektren auswirken, um eine effektive Korrektur dieser die interessierenden Signale überlagernden Störsignale zu eliminieren.

Typ b - Signalanstieg bei hohen Ionengeschwindigkeiten

Weitere 15 Signale weisen einen Signalverlauf auf, wie er in Abbildung B.2 beispielhaft für das Signal Au_4M_4 einer auf Gold präparierten Dodecanthiolprobe dargestellt ist. Im oberen Graphen ist die Signalintensität gegen die Ionengeschwindigkeit v aufgetragen. Man kann, beginnend ab ungefähr

$4{,}2 \cdot 10^4$ m/s bzw. ausgedrückt in der Nachbeschleunigungsspannung ab etwa 15 kV einen Anstieg der Signalintensität erkennen, obwohl diese konstant bleiben sollte. Die Begründung für dieses Verhalten liefern die Graphen in der unteren Reihe. In den linken drei Graphen ist jeweils ein Ausschnitt aus dem der Messreihe zugrundeliegenden Sekundärionenmassenspektrum im Bereich des Signals Au_4M_4 für die drei im oberen Graphen markierten Nachbeschleunigungsspannungen 15 kV, 17,5 kV und 20 kV dargestellt. Jeweils im Bereich zwischen dem *Peak* Au_4M_4 und den Nachbarsignalen wurde die mittlere Signalintensität ermittelt und als Untergrundniveau (blaue waagerechte Linie) eingezeichnet. Man erkennt, dass dieses Untergrundniveau mit steigender Nachbeschleunigungsspannung steigt, und zwar in dem Maße, wie die über den *Peak* Au_4M_4 integrierte Signalintensität steigt.

Zusätzlich ist ein Ausschnitt des Massenspektrums bei einer Nachbeschleunigungsspannung von 20 kV im rechten unteren Graphen in der weiteren Umgebung dargestellt. Man kann erkennen, dass in der Umgebung des *Peaks* zwei Sekundärionen auftreten, deren Signalintensitäten $N(Au_8) = 14939$ und $N(Au_8S) = 18749$ die Signalintensität des Sekundärionensignals Au_4M_4 um ein Vielfaches übertreffen ($N(Au_4M_4) = 2073$). Bei genauer Betrachtung der Massenspektren lässt sich ganz allgemein bei Nachbeschleunigungsspannungen $U_A \gtrsim 16$ kV zeitlich oder in Bezug auf die Masse vor jedem *Peak* ein „Signalberg“ erkennen, dessen Verlauf sich am ehesten, ausgehend von der Masse des entsprechenden *Peaks*, mit sinkender Masse als exponentiell abfallend beschreiben lässt. Ansatzweise ist dieses Verhalten auch in Abbildung B.2 zu erkennen. Ausgehend vom Sekundärionensignal Au_8S ($m = 1607{,}71$ u) erstreckt sich dieser „Signalberg“ über mindestens 20 atomare Masseneinheiten und somit bleibt im Massenbereich des *Peaks* Au_4M_4 mit einer Signalintensität in der Größenordnung der Signalintensität des *Peaks* Au_4M_4 für die Auswertung dieses *Peaks* relevant. Da die Signalintensität des „Signalbergs“ mit steigender Nachbeschleunigungsspannung ebenfalls steigt, tritt dieser Effekt als das hier diskutierte Ansteigen des Untergrundniveaus auf.

Der Ursprung dieses „Signalbergs“ lässt sich durch das Fehlen einer Elektronenunterdrückung in der verwendeten Apparatur erklären. Wie in Rietmann 2005 dargestellt wurde, kann bei Nachbeschleunigungsspannungen von $U_A \gtrsim 16$ kV durch separates Ansteuern der Spannung U_{A2} am zweiten Ring der Nachbeschleunigung abhängig von der Nachbeschleunigungsspannung eine effektive Unterdrückung dieses höchstwahrscheinlich aus Elektronen bestehenden Signals realisiert werden. An der verwendeten Apparatur ist diese Möglichkeit nicht gegeben.

Dieser Effekt tritt nur in Massenspektren negativer Polarität und bei hohen Nachbeschleunigungsspannungen auf, sodass er sich also im Standardmessbetrieb nicht äußert oder vernachlässigbar gering ist. Aus diesem Grund, und da sich zusätzlich die automatisierte Ansteuerung der Apparatureinstellungen nicht mit variabler Spannung U_{A2} realisieren lässt, wurde bei der Erweiterung der Apparatur auf eine Nachbeschleunigung mit $U_{A,max} = 20$ kV auf eine variable Elektronenunterdrückung verzichtet.

Allgemein bedeutet das, dass bei Signalen niedriger Intensität, die jeweils einem Signal hoher Intensität vorausgehen, die hier dargestellte Verfälschung der Messkurve auftritt. Zwar wäre es bei diesem

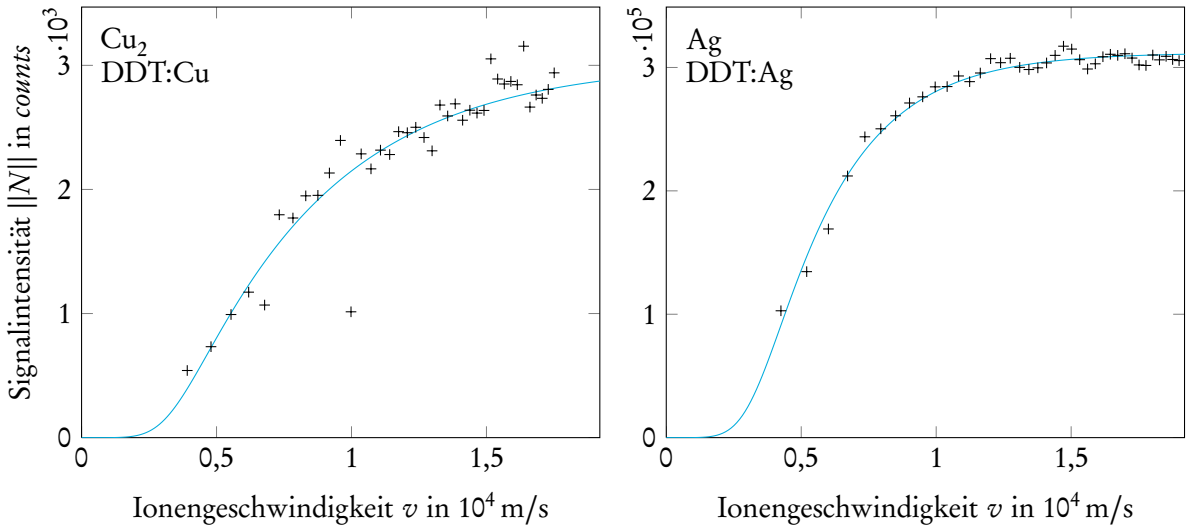


Abbildung B.3: Verdeutlichung des Messartefakts Typ c am Beispiel des Sekundärions Cu_2, welches den unerwartet flachen Signalverlauf aufweist und zum Vergleich Ag, das einen für den niedrigen Massenbereich typischen Signalverlauf aufweist.

Messartefakt möglich, die Nachweiseffizienz zu ermitteln, da aber die Signalintensitäten dieser etwa 15 Signale sehr gering sind, wurden sie nicht in die Auswertung mit einbezogen.

Eine mögliche Korrektur dieser Messartefakte kann durch aufwendige manuelle Korrekturen derjenigen Messpunkte im hohen Geschwindigkeitsbereich erfolgen, die einen weiteren Anstieg des Signals bewirken. Das ist vor allem dann möglich, wenn die Sättigung bereits erreicht wurde. Ein weiteres Korrekturverfahren könnte im Abzug des Untergrundniveaus bestehen. Letzteres kann am besten bestimmt werden, indem die mittlere Signalintensität in einem Bereich vor und nach dem *Peak*, wie hier beschrieben, gebildet wird und entsprechend für jeden Kanal des *Peaks* im Massenspektrum abgezogen wird.

Typ c - Flacher Verlauf bei Kupfer-*Clustern*

Weniger ein Messartefakt im eigentlichen Sinne, als vielmehr ein im Vergleich zu den anderen Signalen unerwarteter Signalverlauf lässt sich bei zwei Kupfer-*Clustern* (Cu, Cu_2) und vier Kupfer-Schwefel-*Clustern* (CuS, CuS_2, Cu_2S, Cu_2S_2) im niedrigen Massenbereich ($m < 190\,\mathrm{u}$) beobachten. Während sich bei Sekundärionensignalen der auf Gold und Silber präparierten Proben im niedrigen Massenbereich ein sehr starkes Ansteigen der Signalintensität gefolgt von einem entsprechend frühen Erreichen der Sättigung feststellen lässt, steigt die Signalintensität dieser *Cluster* zunächst sehr schwach an und auch die Sättigung wird im Vergleich zu allen anderen *Clustern* erst bei sehr hohen Geschwindigkeiten erreicht.

Zur Verdeutlichung des Effekts sind in Abbildung B.3 die Signalintensitäten der Sekundärionensignale Cu_2 und Ag der auf den jeweiligen Substraten präparierten Dodecanthiolproben jeweils als Funktion der Ionengeschwindigkeit dargestellt. Obwohl die Massen der beiden Ionen sich sehr ähneln - $m(Cu_2) = 125{,}86\,\mathrm{u}$ und $m(Ag) = 106{,}90\,\mathrm{u}$ - unterscheidet sich der in der Abbildung dargestellte Verlauf des Sekundärions Cu_2 auf die bereits beschriebene Art und Weise deutlich von dem Verlauf des ebenfalls in der Abbildung dargestellten Sekundärions Ag.

Die Ursache für diesen Effekt ist unbekannt, darüber hinaus tritt er bei den Kupfer-Schwefel-*Clustern* höherer Masse ($m > 190\,\mathrm{u}$) nicht auf. Deswegen kann auch ein Messfehler ausgeschlossen werden.

C Literatur

Alonso et al. 1980
E. V. ALONSO, R. A. BARAGIOLA, J. FERRON, M. M. JAKAS UND A. OLIVAFLORIO „Z1 dependence of ion-induced electron-emission from aluminum“. In: *Phys. Rev. B* 22.1 (1980), S. 80–87.

Andersen und Hinthorne 1972
C. A. ANDERSEN UND J. R. HINTHORNE „Ion microprobe mass analyzer“. In: *Science* 175.24 (1972), S. 853–860. DOI: 10.1126/science.175.4024.853.

Andersen und Hinthorne 1973
C. A. ANDERSEN UND J. R. HINTHORNE „Thermodynamic approach to the quantitative interpretation of sputtered ion mass spectra“. In: *Anal. Chem.* 45.8 (1973), S. 1421–1438. DOI: 10.1021/ac60330a034.

Andersen 1988
H. H. ANDERSEN „Sputtering From Atomic-collision Cascades“. In: *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* 33.1–4 (1988), S. 466–473.

Anderson und Bay 1981
H. H. ANDERSON UND H. L. BAY „Sputtering Yield Measurements“. In: *Sputtering by particle bombardment I: physical sputtering of single element solids*. Hrsg. von R. Behrisch. Berlin: Springer Verlag, 1981, S. 145–218.

Arlinghaus 2002
H. F. ARLINGHAUS „Laser-SNMS“. In: *Surface and Thin Film Analysis*. Hrsg. von H. Bubert und H. Jenett. Weinheim: Wiley-VCH, 2002, S. 132–141. DOI: 10.1002/3527600167.

Baragiola 1993
R. A. BARAGIOLA „Principles and mechanisms of ion-induced electron-emission“. In: *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B-Beam Interactions With Materials and Atoms* 78.1-4 (1993), S. 223–238.

Baragiola 2004
R. A. BARAGIOLA „Sputtering: survey of observations and derived principles“. In: *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A* 362.1814 (2004), S. 29–53. DOI: 10.1098/rsta.2003.1301.

Baragiola et al. 1978
R.A. BARAGIOLA, E.V. ALONSO, O. AUCIELLO, J. FERRON, G. LANTSCHNER UND A. OLIVA-FLORIO „Molecular effects in ion-electron emission from clean metal-surfaces“. In: *Physics Letters A* 67.3 (1978), S. 211–213.

Behrisch 1981
R. BEHRISCH, Hrsg. *Sputtering by particle bombardment I: physical sputtering of single-element solids*. Bd. 47. Topics in Applied Physics. Berlin: New York: Springer Verlag, 1981.

Behrisch 1983
R. BEHRISCH, Hrsg. *Sputtering by particle bombardment II: Sputtering of alloys and compounds, electron and neutron sputtering, surface topography*. Bd. 52. Topics in Applied Physics. Berlin: Springer Verlag, 175 Fifth Ave, New York, Ny 10010, 1983.

Behrisch und Wittmaack 1991
R. BEHRISCH UND K. WITTMAACK, Hrsg. *Sputtering by particle bombardment III: Characteristics of sputtered particles, technical applications - Introduction*. Bd. 64. Topics in Applied Physics. Berlin: Springer Verlag, 175 Fifth Ave, New York, Ny 10010, 1991.

Benninghoven 1971
A. BENNINGHOVEN „Beobachtung von Oberflächenreaktionen mit der statischen Methode der Sekundärionen-Massenspektrometrie: I. Die Methode“. In: *Surf. Sci.* 28.2 (1971), S. 541–562. DOI: 10.1016/0039-6028(71)90061-6.

Benninghoven 1975
A. BENNINGHOVEN „Developments in secondary ion mass spectrometry and applications to surface studies“. In: *Surf. Sci.* 53 (1975), S. 596–625. DOI: 10.1016/0039-6028(75)90158-2.

Benninghoven 1981
A. BENNINGHOVEN „Secondary ion mass spectrometry of organic compounds“. In: *Secondary Ion Mass Spectrometry (SIMS III)*. Hrsg. von A. Benninghoven et al. Berlin: Springer Verlag, 1981, S. 438–442.

Benninghoven 1983
A. BENNINGHOVEN „Some aspects of secondary ion mass spectrometry of organic compounds“. In: *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.* 53 (1983), S. 85–99. DOI: 10.1016/0020-7381(83)85104-3.

Benninghoven und Müller 1972
A. BENNINGHOVEN UND A. MÜLLER „Secondary ion yields near 1 for some chemical compounds“. In: *Phys. Lett. A* 40.2 (1972), S. 169–170. DOI: 10.1016/0375-9601(72)90844-4.

Benninghoven et al. 1987
A. Benninghoven, F. G. Rüdenauer und H. W. Werner *Secondary Ion Mass Spectrometry: Basic Concepts, Instrumental Aspects, Applications and Trends*. Bd. 86. Chemical Analysis. New York: John Wiley & Sons, 1987.

Betz et al. 1971
G. Betz, R Dobrozem, F. P. Viehböck und H. Wotke „Determination of Distribution of Fission Products in Fuel Particle Coatings by Sputtering Technique". In: *Journal of Nuclear Materials* 38.1 (1971), S. 77–82.

Beuhler und Friedman 1977
R. J. Beuhler und L. Friedman „A model of secondary electron yields from atomic and polyatomic ion impacts on copper and tungsten surfaces based upon stopping-power calculations". In: *J. Appl. Phys.* 48.9 (1977), S. 3928–3936. DOI: 10.1063/1.324267.

Beuhler und Friedman 1980
R.J. Beuhler und L. Friedman „Threshold studies of secondary-electron emission induced by macro-ion impact on solid-surfaces". In: *Nuclear Instruments & Methods* 170.1-3 (1980), S. 309–315.

Brewer et al. 2001
N. J. Brewer, R. E. Rawsterne, S. Kothari und G. J. Leggett „Oxidation of self-assembled monolayers by UV light with a wavelength of 254 nm". In: *J. Am. Chem. Soc.* 123.17 (2001), S. 4089–4090. DOI: 10.1021/ja0155074.

Carter und Colligon 1968
G. Carter und J. S. Colligon *Ion Bombardment of Solids*. London: Heinemann Educational Books Ltd., 1968.

Christiansen et al. 1987
J. W. Christiansen, I. S. T. Tsong und S. H. Lin „Ion-induced desorption of $(H2O)_nH+$ ion clusters". In: *J. Chem. Phys.* 86.8 (1987), S. 4701–4705. DOI: 10.1063/1.452684.

Deimel 1989
M. Deimel „Messungen an einem Detektor zur Bestimmung von Nachweiswahrscheinlichkeiten hochmolekularer Polymerionen". Diplomarbeit. Münster: Physikalisches Institut, Westfälische Wilhelms-Universität, 1989.

Delcorte 1999
A. Delcorte „Static secondary ion mass sprectrometry of thin organic layers". Dissertation. Université Catholique de Louvain, 1999.

Delcorte und Bertrand 2005
A. Delcorte und P. Bertrand „Metal salts for molecular ion yield enhancement in organic secondary ion mass spectrometry: a critical assessment". In: *Anal. Chem.* 77.7 (2005), S. 2107–2115. DOI: 10.1021/ac040158s.

Delcorte und Garrison 2007
A. Delcorte und B. J. Garrison „keV fullerene interaction with hydrocarbon targets: projectile penetration, damage creation and removal“. In: *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* 255.1 (2007), S. 223–228. DOI: 10.1016/j.nimb.2006.11.070.

Delcorte et al. 1997a
A. Delcorte, B. G. Segda und P. Bertrand „Erratum to: ToF-SIMS analyses of polystyrene and dibenzanthracene: Evidence for fragmentation and metastable decay processes in the molecular secondary ion emission (vol 381, pg 18, 1997)“. In: *Surf. Sci.* 389.1 (1997), S. 393–394. DOI: 10.1016/S0039-6028(97)00468-8.

Delcorte et al. 1997b
A. Delcorte, B. G. Segda und P. Bertrand „ToF-SIMS analyses of polystyrene and dibenzanthracene: Evidence for fragmentation and metastable decay processes in molecular secondary ion emission“. In: *Surf. Sci.* 381.1 (1997), S. 18–32. DOI: 10.1016/S0039-6028(97)00070-8.

Delcorte et al. 2009
A. Delcorte, B. J. Garrison und K. Hamraoui „Dynamics of molecular impacts on soft materials: from fullerenes to organic nanodrops“. In: *Anal. Chem.* 81.16 (2009), S. 6676–6686. DOI: 10.1021/ac900746x.

Deline et al. 1978
V. R. Deline, W. Katz, C. A. Evans und P. Williams Jr „Mechanism of SIMS matrix effect“. In: *Appl. Phys. Lett.* 33.9 (1978), S. 832–835. DOI: 10.1063/1.90546.

Diehnelt et al. 2001
C. W. Diehnelt, M. J. Van Stipdonk und E. A. Schweikert „Effectiveness of atomic and polyatomic primary ions for organic secondary ion mass spectrometry“. In: *Int. J. Mass Spectrom.* 207.1–2 (2001), S. 111–122. DOI: 10.1016/S1387-3806(00)00400-0.

Düsterhöft et al. 1999
H. Düsterhöft, M. Riedel und B.-K. Düsterhöft *Einführung in die Sekundärionenmassenspektrometrie (SIMS)*. Stuttgart: B. G. Teubner Verlag, 1999.

Feld 1991
H. Feld „Sekundärionenemission makromolekularer Festkörper unter keV- und MeV-Ionenbeschuss“. Dissertation. Münster: Physikalisches Institut, Westfälische Wilhelms-Universität, 1991.

Fenter et al. 1993
P. Fenter, P. Eisenberger und K. S. Liang „Chain-length dependence of the structures and phases of CH3(CH2)n-1 SH self-assembled on Au(111)“. In: *Phys. Rev. Lett.* 70.16 (1993), S. 2447–2450. DOI: 10.1103/PhysRevLett.70.2447.

Fraser 2002
G.W. Fraser „The ion detection efficiency of microchannel plates (MCPs)“. In: *International*

Journal of Mass Spectrometry 215.1-3, Sp. Iss. SI (2002), S. 13–30. DOI: 10.1016/S1387-3806(01)00553-X.

Gaworzewski et al. 1974
P. GAWORZEWSKI, K. H. KREBS UND M. MAI „Investigation of the kinetics of ion-electron emission from clean surfaces by bombardment with rare gas ions in the energy range 2-25 keV“. In: *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.* 13.2 (1974), S. 99–112. DOI: 10.1016/0020-7381(74)80015-X.

Gilmore und Seah 2000
I. S. GILMORE UND M. P. SEAH „Ion detection efficiency in SIMS: dependencies on energy, mass and composition for microchannel plates used in mass spectrometry“. In: *Int. J. Mass Spectrom.* 202.1 (2000), S. 217–229. DOI: 10.1016/S1387-3806(00)00245-1.

Goldman und Simon 1958
D. T. GOLDMAN UND A. SIMON „Theory of Sputtering by High-speed Ions“. In: *Physical Review* 111.2 (1958), S. 383–386.

Hagenhoff et al. 2004
B. HAGENHOFF, K. PFITZER, E. TALLAREK, R. KOCK UND R. KERSTING „Polyatomic primary ion bombardment of organic materials: experiences in routine analysis“. In: *Appl. Surf. Sci.* 231 (2004), S. 196–200. DOI: 10.1016/j.apsusc.2004.03.117.

Heile 2011
A. HEILE „Vergleich und Kombination unterschiedlicher Methoden zur Erhöhung der Sekundärionen-Ausbeute von Molekülschichten bei der Sekundärionenmassenspektrometrie“. Dissertation. Münster: Westfälische Wilhelms-Universität, 2011.

Hellweg 2007
S. HELLWEG „Einfluss unterschiedlicher Primärionenparameter auf den Nachweis hybridisierter, markierungsfreier DNA mit der Flugzeit-Sekundärionenmassenspektrometrie“. Dissertation. Münster: Physikalisches Institut, Westfälische Wilhelms-Universität, 2007.

Henriksson et al. 2005
K. O. E. HENRIKSSON, K. NORDLUND UND J. KEINONEN „Fragmentation of clusters sputtered from silver and gold: Molecular dynamics simulations“. In: *Phys. Rev. B* 71.1 (2005), S. 014117. DOI: 10.1103/PhysRevB.71.014117.

Henzler und Göpel 1994
M. HENZLER UND W. GÖPEL *Oberflächenphysik des Festkörpers*. Stuttgart: B. G. Teubner, 1994.

Hutt und Leggett 1996
D. A. HUTT UND G. J. LEGGETT „Influence of adsorbate ordering on rates of UV photooxidation of self-assembled monolayers“. In: *J. Phys. Chem.* 100.16 (1996), S. 6657–6662. DOI: 10.1021/jp952734h.

Jiang und Alkemade 1998
Z. X. Jiang und P. F. A. Alkemade „Erosion Rate Change and Surface Roughening in Si During Oblique O_2^+ Bombardment with Oxygen Flooding“. In: *Secondary ion mass spectrometry (SIMS XI): proceedings of the eleventh international conference on secondary ion mass spectrometry (SIMS XI), Orlando, USA, 1997*. Hrsg. von G. Gillen et al. Chichester: John Wiley & Sons, 1998, S. 431–434.

Joyes 1973
P. Joyes „Theoretical models in secondary ionic emission“. In: *Radiat. Eff. Defects Solids* 19.4 (1973), S. 235–241. DOI: 10.1080/00337577308232254.

Jurela 1970
Z. Jurela „The yield of positive and negative ions of metallic and semiconductor targets bombarded by Ar^+ ions of 40 keV energy“. In: *Atomic Collision Phenomena in Solids*. Hrsg. von D. W. Palmer et al. Amsterdam: North Holland Pub. Co., 1970, S. 339–349.

Kersting 2002
R. Kersting „Sekundärionen-Massenspektrometrie an molekularen Schichten auf Polymersubstraten“. Dissertation. Münster: Physikalisches Institut, Westfälische Wilhelms-Universität, 2002.

Krohn Jr. 1962
V. E. Krohn Jr. „Emission of negative ions from metal surfaces bombarded by positive caesium ions“. In: *J. Appl. Phys.* 33 (1962), S. 3523–3525. DOI: 10.1063/1.1702439.

Lancaster et al. 1979
G. M. Lancaster, F. Honda, J. Fukuda und J. W. Rabelais „Secondary Ion Mass Spectrometry of Molecular Solids - Cluster Formation during Ion Bombardment of Frozen Water, Benzene, and Cyclohexane“. In: *J. Am. Chem. Soc.* 101.8 (1979), S. 1951–1958. DOI: 10.1021/ja00502a004.

Lavrich et al. 1998
D. J. Lavrich, S. M. Wetterer, S. L. Bernasek und G. Scoles „Physisorption and chemisorption of alkanethiols and alkyl sulfides on Au(111)“. In: *J. Phys. Chem. B* 102.18 (1998), S. 3456–3465. DOI: 10.1021/jp980047v.

Lee et al. 1998
M.-T. Lee, C.-C. Hsueh, M. S. Freund und G. S. Ferguson „Air oxidation of self-assembled monolayers on polycrystalline gold : The role of the gold substrate“. In: *Langmuir* 14.22 (1998), S. 6419–6423. DOI: 10.1021/la980724c.

Liu et al. 1999
K. S. S. Liu, C. W. Yong, B. J. Garrison und J. C. Vickerman „Molecular dynamics simulations of particle bombardment induced desorption processes: alkanethiolates on Au(111)“. In: *J. Phys. Chem. B* 103.16 (1999), S. 3195–3205. DOI: 10.1021/jp984071k.

Li et al. 1992
Y. Li, J. Huang, R.T. McIver Jr. und J. C. Hemminger „Characterization of thiol self-assembled films by laser desorption Fourier transform mass spectrometry“. In: *J. Am. Chem. Soc.* 114.7 (1992), S. 2428–2432. DOI: 10.1021/ja00033a018.

McIntyre et al. 1991
N. S. McIntyre, R. D. Davidson, T. L. Walzak, R. Williston, M. Westcott und A. Pekarsky „Uses of Ultraviolet Ozone for Hydrocarbon Removal - Applications To Surfaces of Complex Composition or Geometry“. In: *J. Vac. Sci. Technol. A* 9.3 (1991), S. 1355–1359. DOI: 10.1116/1.577626.

Melngailis 1987
J. Melngailis „Critical Review: Focused ion beam technology and applications“. In: *J. Vac. Sci. Technol. B* 5.2 (1987), S. 469–495. DOI: 10.1116/1.583937.

Möllers 1996
R. Möllers „Flugzeitmassenspektrometrische Untersuchungen zur Zerstäubung und Photoionisierung organischer Moleküle“. Dissertation. Münster: Physikalisches Institut, Westfälische Wilhelms-Universität, 1996.

Nagatomi et al. 1994
T. Nagatomi, K. Min und R. Shimizu „Angular-distributions of Sputtered Particles Ejected From Pure Cu, Pt and Cu-Pt Alloy Under 3-kev Ar^+ Ion-bombardment“. In: *Jpn. J. Appl. Phys., Part 1* 33.12 (1994), S. 6675–6679.

Nahler und Wodtke 2008
N. H. Nahler und A. M. Wodtke „Dynamics of molecule-induced electron emission from surfaces“. In: *Molecular Physics* 106.16-18 (2008), S. 2227–2244. DOI: 10.1080/00268970802418955.

Nguyen und Wien 1998
V. T. Nguyen und K. Wien „Secondary electron emission from various metals and CsI bombarded by heavy molecular ions“. In: *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* 145.3 (1998), S. 332–345. DOI: DOI:10.1016/S0168-583X(98)00527-8.

Niehuis 1988
E. Niehuis „Entwicklung und Anwendung von hochauflösenden Flugzeitspektrometern für die statische Sekundärionen-Massenspektrometrie“. Dissertation. Münster: Physikalisches Institut, Westfälische Wilhelms-Universität, 1988.

Nuzzo und Allara 1983
R. G. Nuzzo und D. L. Allara „Adsorption of bifunctional organic disulfides on gold surfaces“. In: *J. Am. Chem. Soc.* 105.13 (1983), S. 4481–4483. DOI: 10.1021/ja00351a063.

Nuzzo et al. 1990
R. G. Nuzzo, E. M. Korenic und L. H. Dubois „Studies of the temperature-dependent phase behavior of long chain n-alkyl thiol monolayers on gold“. In: *J. Chem. Phys.* 93 (1990), S. 767–773. DOI: 10.1063/1.459528.

Pachuta und Cooks 1987
S. J. Pachuta und R. G. Cooks „Mechanisms in molecular SIMS“. In: *Chem. Rev.* 87.3 (1987), S. 647–669. DOI: 10.1021/cr00079a009.

Parilis und Kishinevskii 1961
E. S. Parilis und L. M. Kishinevskii „The theory of ion-electron emission“. In: *Sov. Phys.-Sol. State* 3 (4 1961), S. 885–891.

Poirier 1999
G. E. Poirier „Coverage-dependent phases and phase stability of decanethiol on Au(111)“. In: *Langmuir* 15.4 (1999), S. 1167–1175. DOI: 10.1021/la981374x.

Postawa 2004
Z. Postawa „Sputtering simulations of organic overlayers on metal substrates by monoatomic and clusters projectiles“. In: *Appl. Surf. Sci.* 231 (2004), S. 22–28. DOI: 10.1016/j.apsusc.2004.03.019.

Postawa et al. 2005
Z. Postawa, B. Czerwinski, N. Winograd und B. J. Garrison „Microscopic insights into the sputtering of thin organic films on Ag(111) induced by C-60 and Ga bombardment“. In: *J. Phys. Chem. B* 109.24 (2005), S. 11973–11979. DOI: 10.1021/jp050821w.

Rietmann 2005
T. Rietmann „Aufbau und Charakterisierung eines für die Analyse hochmolekularer Sekundärionen optimierten Flugzeitmassenspektrometers“. Diplomarbeit. Münster: Physikalisches Institut, Westfälische Wilhelms-Universität, 2005.

Rietmann et al. 2006
T. Rietmann, S. Sohn, M. Schröder, D. Lipinsky und H. F. Arlinghaus „Comparison of detection efficiencies of negatively charged gold-alkanethiolate-, gold-sulfur- and gold-clusters in ToF-SIMS“. In: *Appl. Surf. Sci.* 252.19 (2006), S. 6640–6643. DOI: 10.1016/j.apsusc.2006.02.102.

Schreiber 2000
F. Schreiber „Structure and growth of self-assembling monolayers“. In: *Prog. Surf. Sci.* 65.5 (2000), S. 151–256.

Schreiber 2004
F. Schreiber „Self-assembled monolayers: from 'simple' model systems to biofunctionalized

interfaces“. In: *J. Phys.: Condens. Matter* 16.28 (2004), R881–R900. DOI: 10.1088/0953-8984/16/28/R01.

Schröder 2006
M. SCHRÖDER „Flugzeit-Sekundärionenmassenspektrometrie an Thiol self assembly Monolagen auf Gold“. Dissertation. Münster: Physikalisches Institut, Westfälische Wilhelms-Universität, 2006.

Schröder et al. 2004
M. SCHRÖDER, S. SOHN UND H. F. ARLINGHAUS „Investigation of secondary cluster ion emission from self-assembled monolayers of alkanethiols on gold with ToF-SIMS“. In: *Appl. Surf. Sci.* 231 (2004), S. 164–168. DOI: 10.1016/j.apsusc.2004.03.105.

Schröder et al. 2006
M. SCHRÖDER, S. SOHN, D. LIPINSKY UND H. F. ARLINGHAUS „Influence of primary ion species on the secondary cluster ion emission process from SAMs of hexadecanethiol on gold“. In: *Appl. Surf. Sci.* 252.19 (2006), S. 6566–6569. DOI: 10.1016/j.apsusc.2006.02.238.

Schroeer et al. 1973
JM SCHROEER, TN RHODIN UND RC BRADLEY „Quantum-mechanical model for ionization and excitation of atoms during sputtering“. In: *Surface Science* 34.3 (1973), S. 571–580.

Schwarz und Köckler 2009
H. R. SCHWARZ UND N. KÖCKLER *Numerische Mathematik*. Vieweg+Teubner, 2009.

Seah 1990
M. P. SEAH „Channel electron multipliers: Quantitative intensity mesaurement - efficieny, gain, linearity and bias effects“. In: *J. Electron Spectrosc.* 50.1-2 (1990), S. 137–157.

Sigmund 1969a
P. SIGMUND „Theory of sputtering: I. Sputtering yield of amorphous and polycrystalline targets“. In: *Phys. Rev.* 184.2 (1969), S. 383–416.

Sigmund 1969b
P. SIGMUND „Theory of sputtering: I. Sputtering yield of amorphous and polycrystalline targets. Errata“. In: *Phys. Rev.* 187.2 (1969), S. 768.

Sigmund 1981
P. SIGMUND „Sputtering by ion bombardment: theoretical concepts“. In: *Sputtering by particle bombardment I: physical sputtering of single-element solids*. Hrsg. von R. Behrisch. Berlin: Springer Verlag, 1981, S. 9–71.

Sohn 2003
S. SOHN „Untersuchung von auf Gold präparierten Alkanthiol-Self-Assembly-Schichten und ihrer Alterung mittels Flugzeit-Sekundärionen-Massenspektrometrie“. Diplomarbeit. Münster: Physikalisches Institut, Westfälische Wilhelms-Universität, 2003.

Sohn et al. 2004
S. Sohn, M. Schröder, D. Lipinsky und H. F. Arlinghaus „ToF-SIMS investigations of the degeneration processes of self-assembled monolayers of alkanethiols on gold“. In: *Surf. Interface Anal.* 36.8 (2004), S. 1222–1226. DOI: 10.1002/sia.1881.

Sroubek 1974
Z. Sroubek „The theoretical and experimental study of the ionization processes during the low energy ion sputtering“. In: *Surf. Sci.* 44.1 (1974), S. 47–59. DOI: 10.1016/0039-6028(74)90092-2.

Stapel 2000
D. Stapel „Application of molecular primary ions for time-of-flight secondary ion mass spectrometry (TOF-SIMS) of organic surfaces“. Dissertation. Münster: Physikalisches Institut, Westfälische Wilhelms-Universität, 2000.

Stephan et al. 1994
T. Stephan, J. F. Zehnpfenning und A. Benninghoven „Correction of dead time effects in time-of-flight mass spectrometry“. In: *J. Vac. Sci. Technol. A* 12.2 (1994), S. 405–410.

Sternglass 1957
E. J. Sternglass „Theory of secondary electron emission by high-speed ions“. In: *Phys. Rev.* 108 (8 1957), S. 1–12.

Svensson und Holmen 1982
B. Svensson und G. Holmen „Electron-emission from aluminum and copper under molecular-hydrogen-ion bombardment“. In: *Physical Review B* 25.5 (1982), S. 3056–3062.

Taylor 1964
G. I. Taylor „Disintegration of water drops in electric field“. In: *Proc. Roy. Society of London* A 280.138 (1964), S. 383–397.

Thompson 1968
M. W. Thompson „The energy spectrum of ejected atoms during the high energy sputtering of gold“. In: *Philos. Mag.* 18 (1968), S. 377–414.

Townsend et al. 1976
P. D. Townsend, J. C. Kelley und N. E. W. Hartley *Ion Implantation, Sputtering and their Applications*. London: Academic Press, 1976.

Ulman 1991
A. Ulman *An Introduction to Ultrathin Organic Films: From Langmuir-Blodgett to Self-Assembly*. San Diego, CA: Academic Press, 1991.

Vering 2008
G. Vering „Entwicklung einer Methodik zur Charakterisierung der Zusammensetzung des ionen-

beschussinduzierten Sekundärteilchenflusses durch Vergleich der Ausbeuteanteile photoinduzierter Ionenbildungsprozesse“. Dissertation. Münster: Westfälische Wilhelms-Universität, 2008.

Westmacott et al. 1996
G. Westmacott, W. Ens und K.G. Standing „Secondary ion and electron yield measurements for surfaces bombarded with large molecular ions“. In: *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* 108.3 (1996), S. 282–289. DOI: DOI:10.1016/0168-583X(95)01060-2.

Whitlow und Hautula 1987
H. J. Whitlow und M. Hautula „Collision cascade parameters for slow particles impinging on biomolecule targets“. In: *Int. J. Mass Spectrom. Ion Proc.* 78 (1987), S. 329–340.

Williams 1979
P. Williams „The sputtering process and sputtered ion emission“. In: *Surf. Sci.* 90.2 (1979), S. 588–634. DOI: 10.1016/0039-6028(79)90363-7.

Wittmaack 1981
K. Wittmaack „Oxygen-concentration dependence of secondary ion yield enhancement“. In: *Surface Science* 112.1-2 (1981), S. 168–180.

Wong et al. 2005
S. C. C. Wong, N. P. Lockyer und J. C. Vickerman „Mechanisms of secondary ion emission from self-assembled monolayers and multilayers“. In: *Surf. Interface Anal.* 37.9 (2005), S. 721–730. DOI: 10.1002/sia.2069.

Yu 1978
M. L. Yu „Work-function dependence of negative ion production during sputtering“. In: *Phys. Rev. Lett.* 40 (1978), S. 574–577.

Yu 1982
M. L. Yu „The sputtering of molecular ions from surfaces in secondary ion mass spectrometry“. In: *Appl. Surf. Sci.* 11-12 (1982), S. 196–201. DOI: 10.1016/0378-5963(82)90066-6.

Yu 1986
M. L. Yu „Chemical enhancement effects in SIMS analysis“. In: *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* 15.1–6 (1986), S. 151–158. DOI: 10.1016/0168-583X(86)90273-9.

Yu und Lang 1983
M. L. Yu und N. D. Lang „Direct evidence of electron tunneling in the ionization of sputtered atoms“. In: *Phys. Rev. Lett.* 50 (1983), S. 127–130. DOI: 10.1103/PhysRevLett.50.127.

Zalm 1983
P. C. Zalm „Energy-dependence of the Sputtering Yield of Silicon Bombarded With Neon, Argon, Krypton, and Xenon Ions“. In: *J. Appl. Phys.* 54.5 (1983), S. 2660–2666.

D Abbildungen

1.1 Schematische Darstellung einer linearen Stoßkaskade. 13
1.2 Energiedeposition in einen Festkörper bei Primärionenbeschuss nach Whitlow und Hautula 1987 und nach Benninghoven 1983. 14
1.3 Elektronenausbeuten γ (a) mehrerer Edelgasionen beim Beschuss von Germanium und (b) verschiedener Ionen beim Beschuss von Aluminium. 23
1.4 Reduzierte Elektronenausbeuten von Wassermolekülen $\gamma/n_{\mathrm{H_2O}}$ beim Beschuss eines Kupfer-*Targets*, als Funktion der Ionengeschwindigkeit. 25
1.5 Verlauf der Größe $m^{0,7}$ in Abhängigkeit der Projektilmasse m. 26

2.1 Schematische Darstellung des Flugzeit-Sekundärionenmassenspektrometers. 30
2.2 Schematische Darstellung der Nachweiseffizienz als Funktion der Geschwindigkeit. 35
2.3 Signalintensitäten des Substrations Au_1^-, sowie des Sekundärions Au_3^- einer Goldprobe als Funktion des Primärionenstroms I. 38

4.1 Massenspektrum negativ geladener Sekundärionen einer auf Silber präparierten Hexadecanthiolprobe im Massenbereich von 40 u bis 2500 u. 49
4.2 Massenspektrum negativ geladener Sekundärionen einer auf Kupfer präparierten Hexadecanthiolprobe im Massenbereich von 40 u bis 2000 u. 53
4.3 Massenspektrum negativ geladener Sekundärionen einer auf Gold präparierten Hexadecanthiolprobe im Massenbereich von 40 u bis 2500 u. 55

5.1 Nachweiseffizienz des Sekundärions $\mathrm{Au_3M_4}$ auf Basis einer auf Gold präparierten Hexadecanthiolprobe. 59
5.2 Nachweiseffizienzen verschiedener Sekundärionenspezies der auf Kupfer und Silber präparierten Thiolproben. 61
5.3 Nachweiseffizienzen verschiedener Sekundärionenspezies der auf Gold präparierten Thiolproben. 62

6.1 Vergleich der beiden getesteten Modelle zur Beschreibung der Abhängigkeit der Grenzgeschwindigkeit v_0 von der Masse m. 68
6.2 Residuen der Approximierung für die lineare Funktion und die Exponentialfunktion. 68

7.1 Aus allen auf Gold präparierten Thiolproben ermittelte Elektronenemissionskoeffizienten *a* der Gold-*Cluster* als Funktion ihrer Masse m. 72
7.2 Elektronenemissionskoeffizienten *a* der positiv geladenen Silber-*Cluster* der Ethanthiolprobe als Funktion ihrer Masse m. 74

7.3 Errechnete Elektronenausbeute pro Goldatom und reduzierte errechnete Elektronenausbeute $\gamma/m^{0,7}$ für die ungeradzahligen Gold-*Cluster* als Funktionen der Ionengeschwindigkeit v. 75
7.4 Aus allen auf Kupfer präparierten Thiolproben ermittelte Elektronenemissionskoeffizienten *a* der Kupfer-Schwefel-*Cluster*, die den Formeln $(Cu_2S)_x^*$ sowie $(Cu_2S)_x^{**}$ genügen, als Funktion ihrer Masse m. 77
7.5 Aus allen auf Silber präparierten Thiolproben ermittelte Elektronenemissionskoeffizienten *a* der Silber-Schwefel-*Cluster*, die der Formel $(Ag_2S)_x^*$ genügen, als Funktion ihrer Masse m. 78
7.6 Aus allen auf Gold präparierten Thiolproben ermittelte Elektronenemissionskoeffizienten *a* der Gold-Schwefel-*Cluster*, die den Formeln $(Au_2S)_x^*$ sowie $(Au_2S)_x^{**}$ genügen, als Funktion ihrer Masse m. 80
7.7 Aus allen auf Gold präparierten Thiolproben ermittelte Elektronenemissionskoeffizienten *a* einiger Gold- und Gold-Schwefel-*Cluster* Au_xS und Au_xS_2 als Funktion des jeweiligen Goldanteils x. 83
7.8 Ermittelte Elektronenemissionskoeffizienten *a* aller Kupfer-, Kupfer-Schwefel-, Silber- und Silber-Schwefel-*Cluster*, bei denen eine Untersuchung des Einflusses der Addition von einem und zwei Schwefelatomen möglich war. 85
7.9 Aus allen auf Gold präparierten Thiolproben ermittelte Elektronenemissionskoeffizienten *a* einiger Gold- und Gold-Schwefel-*Cluster* Au_xS_y als Funktion ihres jeweiligen Schwefelanteils y. 87
7.10 Elektronenemissionskoeffizienten *a* verschiedener Kupfer-Thiolat-*Cluster* als Funktion der Masse m. 90
7.11 Elektronenemissionskoeffizienten *a* verschiedener Silber-Thiolat-*Cluster* als Funktion der Masse m. 92
7.12 Elektronenemissionskoeffizienten *a* für verschiedene Gold-Thiolat-*Cluster* einer auf Gold präparierten Hexadecanthiolprobe und einer auf Gold präparierten Dodecanthiolprobe. 94
7.13 Elektronenemissionskoeffizienten *a* für verschiedene Gold-Thiolat-*Cluster* einer auf Gold präparierten Octanthiolprobe und einer auf Gold präparierten Pentanthiol-Probe. 95
7.14 Sekundärionenausbeuten der Gold-Thiolat-*Cluster* $Au_{x+1}M_x$ einer auf Gold präparierten Hexadecanthiolprobe, unkorrigiert und korrigiert. 99

A.1 Ausschnitt aus einem Massenspektrum negativ geladener Sekundärionen einer auf Silber präparierten Hexadecanthiolprobe bei verschiedenen Kompressionen k. . . . 109

B.1 Verdeutlichung des Messartefakts Typ a am Beispiel des Sekundärions $Cu_{23}S_{12}$ einer auf Kupfer präparierten Ethanthiolprobe. 111
B.2 Verdeutlichung des Messartefakts Typ b am Beispiel des Sekundärions Au_4M_4 einer auf Gold präparierten Hexadecanthiolprobe. 112
B.3 Verdeutlichung des Messartefakts Typ c am Beispiel des Sekundärions Cu_2, welches den unerwartet flachen Signalverlauf aufweist und zum Vergleich Ag, das einen für den niedrigen Massenbereich typischen Signalverlauf aufweist. 114

E Tabellen

3.1 Für die Beschichtung verwendete Materialien. 41
3.2 Für die Präparation verwendete Thiole. 43
3.3 Mittelwerte und Standardfehler der Signalintensitäten einiger relevanter Sekundärionensignale einer Gold-Referenzprobe und einer auf Gold präparierten Hexadecanthiolprobe. 45

4.1 Sekundärionenmassen und Signalintensitäten aller zur Auswertung verwendeten Sekundärionensignale einer auf Silber präparierten Hexadecanthiolprobe. 51
4.2 Sekundärionenmassen und Signalintensitäten aller zur Auswertung verwendeten Sekundärionensignale einer auf Kupfer präparierten Hexadecanthiolprobe. 52
4.3 Sekundärionenmassen und Signalintensitäten der Gold-*Cluster* und Gold-Thiolat-*Cluster* einer auf Gold präparierten Hexadecanthiolprobe. 56

7.1 Korrekturfaktoren $1/W$ für alle von Hexadecanthiol ermittelten Gold-Thiolat-*Cluster* bei Verwendung einer Nachbeschleunigungsspannung von $U_{\mathrm{A}} = 10\,\mathrm{kV}$. 98

F Lebenslauf

Persönliche Daten

Name	Thomas Rietmann
geboren am	24.08.1978 in Münster
Familienstand	verheiratet
Eltern	Karl-Heinz Rietmann und Cläremarie Rietmann geb. Laucke

Schulausbildung

08/1985 – 07/1989	Grundschule Ascheberg
08/1989 – 06/1998	Gymnasium Canisianum Lüdinghausen
04.06.1998	Erlangung der Allgemeinen Hochschulreife

Wehrdienst

11/1998 – 08/1999	Wehrdienst in der Freiherr-vom-Stein-Kaserne in Coesfeld

Studium

01.10.1999	Beginn des Diplomstudiengangs Physik an der WWU Münster
23.10.2001	Abschluss der Diplomvorprüfung im Studiengang Physik
16.03.2005	Abschluss des Diploms im Studiengang Physik mit einer Diplomarbeit im Bereich der Oberflächenphysik: Aufbau und Charakterisierung eines für die Analyse hochmolekularer Sekundärionen optimierten Flugzeitmassenspektrometers
01.04.2005	Beginn der Dissertation in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. H. F. Arlinghaus am Physikalischen Institut der WWU Münster

Berufliche Tätigkeit

04/2003 – 03/2005	Studentische Hilfskraft am Physikalischen Institut der WWU Münster
04/2005 – 06/2005	Wissenschaftliche Hilfskraft am Physikalischen Institut der WWU Münster
07/2005 – 04/2011	Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Physikalischen Institut der WWU Münster

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen bedanken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Mein besonderer Dank gilt ...

... Herrn Prof. Dr. H. F. Arlinghaus für die interessante Aufgabenstellung und die Möglichkeit zur Anfertigung dieser Arbeit.

... Herrn Dr. Dieter Lipinsky für das Korrekturlesen dieser Arbeit und seine große Diskussionsbereitschaft, selbst in turbulenten Zeiten.

... Herrn Dr. Andreas Heile für die permanente Diskussions- und Hilfsbereitschaft, das sorgfältige Korrekturlesen der Arbeit und die freundschaftliche Zusammenarbeit.

... Herrn Jan München und allen ungenannten Mitgliedern der Arbeitsgruppe von Herrn Prof. Dr. Arlinghaus für physikalische und nicht-physikalische Diskussionen und das angenehme Arbeitsklima. Den ehemaligen Arbeitsgruppenmitgliedern Sascha Sohn und Dr. Markus Schröder danke ich für die hervorragende Betreuung und die freundschaftliche Zusammenarbeit.

... Herrn Werner David und dem Team der Feinmechanischen Werkstatt für die Präzision, Zuverlässigkeit und Geschwindigkeit bei der Fertigung der benötigten Bauteile.

... Herrn Werner Mai und den Mitarbeitern der Elektronischen Werkstatt für den Bau und die schnellen Reparaturen der elektronischen Komponenten.

... meiner Frau Christina, die wieder einmal sehr viel Verständnis für mich aufbringen musste, trotzdem immer noch zu mir hält und ohne die mir die Zeit als Doktorand und das Durchhalten bei den Rückschlägen sicherlich schwerer gefallen wäre, ihren Eltern für Nudeln-mit-roter-Soße, die ausdauernde Unterstützung, für liebe Worte und sonstige Seelentröster und meiner Tochter Laura, die mir jeden Tag aufs Neue zeigt, auf welche Weise man die Welt erleben *sollte* und was wirklich wichtig im Leben ist.

... und meinen Eltern, die mir das Studium ermöglicht haben.